
Р. П. ЭЛЛИОТ

СТРУКТУРЫ
ДВОЙНЫХ
СЛЛВОВ

II

Constitution of Binary Alloys, First Supplement

Rodney P. Elliott, Ph.D.

SENIOR METALLURGIST, IIT RESEARCH INSTITUTE, CHICAGO

McGraw-Hill Book Company

NEW YORK ST. LOUIS SAN FRANCISCO TORONTO LONDON SYDNEY

СТРУКТУРЫ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

Первое дополнение

Р. П. Эллиот

ТОМ II

Перевод с английского
**А. М. Захарова, В. С. Золоторевского,
П. К. Новика и Ф. С. Новика**

Под редакцией
И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
Москва 1970

Р. П. Эллиот

СТРУКТУРЫ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ
Т. II

Редактор издательства *К. Д. Мишарина*
Технический редактор *Л. В. Добужинская*

Сдано в производство 16/X 1969 г. Подписано в печать 21/X 1970 г.
Бумага типографская № 2, 60×90¹/₁₆ = 14,75 бум. л. 29,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 35,48. Изд. № 5005 Тираж 4500 экз.
Заказ 421. Цена 3 р. 75 к.

Издательство «Металлургия» Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10.

СОДЕРЖАНИЕ

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
Ga—Gd	—	17	Ga—Ti	807*	31
—Ge	789*	17	—Tl	808*	32
—Hg	790*	18	—U	809*	32
—Ho	—	19	—V	—	33
—In	791*	—	—W	810	—
—Ir	—	19	—Y	—	33
—K	792	19	—Yb	—	33
—La	792	20	—Zn	810*	33
—Li	792	—	—Zr	811	33
—Mg	793*	—	Gd—Ge	—	34
—Mn	794*	21	—H	811	35
—Mo	795	21	—Hg	—	36
—N	795	21	—In	—	36
—Na	795*	21	—Ir	—	36
—Nb	795*	22	—La	—	36
—Nd	—	22	—Mg	811	37
—Ni	797*	22	—Mn	811	38
—O	—	23	—Mo	—	39
—Os	—	23	—N	811	39
—P	798	23	—Nb	—	39
—Pb	798*	24	—Ni	812	39
—Pd	799	25	—O	—	41
—Pr	799*	25	—Os	—	42
—Pt	801	25	—P	—	42
—Rh	—	26	—Pb	—	42
—Ru	—	26	—Pd	—	42
—S	801	26	—Pt	—	42
—Sb	802*	28	—Pu	—	43
—Se	803	28	—Rh	—	43
—Si	804*	29	—Ru	—	43
—Sm	—	29	—S	—	43
—Sn	805*	—	—Sb	—	44
—Sr	—	29	—Se	—	44
—Ta	805	—	—Si	—	45
—Tb	—	30	—Ta	—	45
—Te	806*	30	—Te	—	45
—Th	—	31	—Ti	—	46

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
Gd—Tl	Стр.	Стр.	Ge—Y	Стр.	Стр.
—U	—	47	—Zn	828*	68
—V	—	47	—Zr	829*	69
—W	—	48	H —Hf	830*	69
—Y	—	48	—Ir	831	—
—Zn	—	48	—K	—	70
—Zr	—	48	—La	831	70
Ge —H	—	49	—Li	—	71
—Hf	812	50	—Lu	—	72
—Hg	812	—	—Mg	833	72
—In	812*	51	—Mn	834*	—
—Ir	813	51	—Mo	835*	73
—K	813	52	—Na	—	73
—La	—	52	—Nb	835*	73
—Li	—	52	—Nd	837	75
—Mg	813*	—	—Ni	837	75
—Mn	814*	53	—Np	—	76
—Mo	815	55	—Os	838	—
—N	816	55	—Pa	838	76
—Na	816	55	—Pb	838	76
—Nb	816	55	—Pd	839*	76
—Nd	—	56	—Pr	842	77
—Ni	817*	56	—Pt	842	—
—O	817	56	—Pu	843	77
—Os	817	58	—Rb	—	79
—P	819	58	—Re	844	—
—Pb	819*	58	—Rh	844	79
—Pd	819	—	—Ru	844	—
—Pr	820	59	—Sb	844	—
—Pt	820	59	—Sc	—	79
—Pu	820	59	—Si	—	79
—Rb	820	60	—Sm	845	80
—Re	820	—	—Sn	845	—
—Rh	820	60	—Sr	845	80
—Ru	821	—	—Ta	846*	80
—S	821	61	—Tb	—	81
—Sb	821*	61	—Th	847*	82
—Sc	—	62	—Ti	848*	82
—Se	—	62	—Tl	852	—
—Si	821*	62	—Tm	—	82
—Sm	—	63	—U	853*	83
—Sn	823*	63	—V	856	83
—Sr	—	63	—W	857	—
—Ta	824	63	—Y	857	84
—Te	824*	64	—Yb	857	84
—Th	—	64	—Zn	857	85
—Ti	825*	65	—Zr	858	85
—Tl	827*	65	Hf —Ir	—	87
—U	827	66	—Mg	862	—
—V	827	68			
—W	828	68			

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
Hf—Mn	Стр.	Стр.	Hg—Se	Стр.	Стр.
—Mo	863	87	—Si	887	110
—N	863	88	—Sm	887	—
—Nb	863	89	—Sn	—	110
—Ni	863	—	—Sr	888*	110
—O	864	89	—Ta	890*	—
—Os	—	90	—Te	891*	—
—Pd	—	92	—Th	891*	112
—Pt	—	92	—Ti	892	112
—Pu	—	92	—Tl	893	—
—Re	—	92	—U	893*	112
—Rh	—	92	—V	895*	113
—Ru	—	94	—W	896	—
—S	—	94	—Xe	896	—
—Se	—	94	—Zn	896*	114
—Si	864	94	—Zr	898	—
—Sn	—	94	Ho —Ir	—	114
—Ta	865	95	—Mn	—	114
—Tc	—	96	—N	—	114
—Te	—	96	—Ni	—	115
—Th	—	97	—O	—	115
—Ti	865	97	—Os	—	115
—U	—	98	—P	—	115
—V	865	99	—Pd	—	115
—W	865	102	—Pt	—	116
—Y	—	102	—Rh	—	116
—Zr	866*	102	—Ru	—	116
Hg —In	867*	104	—S	—	116
—K	868*	105	—Sb	—	116
—La	871	105	—Se	—	116
—Li	871*	—	—Si	—	117
—Mg	873*	—	—Te	—	117
—Mn	875	105	—U	—	117
—Mo	875	—	—Zr	—	117
—N	—	106	In —Ir	—	118
—Na	876*	106	—Kr	—	118
—Nd	879	106	—La	—	118
—Ni	879	107	—Li	899*	118
—O	—	107	—Mg	900*	118
—Pb	879*	—	—Mn	902*	—
—Pd	882*	108	—Na	903	119
—Po	—	108	—Nd	903	—
—Pr	883	108	—Ni	903*	119
—Pt	883*	108	—O	—	120
—Pu	884	108	—P	905	120
—Rb	884*	—	—Pb	905*	121
—Re	886	—	—Pd	908	121
—S	886	—	—Pr	—	123
—Sb	887	109			

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
In—Pt	908	123	Ir—W	928	139
—Pu	908	123	—Y	—	140
—Rh	908	125	—Yb	—	140
—S	909*	125	—Zr	928	140
—Sb	910*	125			
—Se	911	126	K—Li	928	—
—Si	911*	126	—Mg	928	—
—Sm	—	127	—N	—	140
—Sn	913*	127	—Na	929*	141
—Te	915*	127	—O	—	141
—Th	—	128	—P	—	141
—Ti	916	129	—Pb	930	142
—Tl	917*	130	—Pt	931	—
—U	919	130	—Pu	—	143
—Zn	920*	—	—Rb	932*	—
—Zr	—	131	—Sb	932*	143
			—Se	933*	—
			—Si	934	144
Ir—La	—	131	—Sn	934*	—
—Mg	921	—	—Te	936	—
—Mn	921*	—	—Tl	936*	—
—Mo	922	132	—Zn	937*	—
—N	—	132			
—Nb	922	132	Kr—Pb	—	144
—Nd	—	132	—Sn	—	144
—O	922	133			
—Os	923	—	La—Lu	—	144
—P	923	133	—Mg	938*	145
—Pb	923	—	—Mn	940*	—
—Pd	—	133	—Mo	—	145
—Pr	—	133	—N	941	145
—Pt	924*	—	—Na	941	—
—Re	925	—	—Nb	—	146
—Rh	926	—	—Nd	—	146
—Ru	926	133	—Ni	941*	147
—S	926	—	—O	942	147
—Sb	—	134	—Os	—	147
—Sc	—	135	—P	942	—
—Se	926	135	—Pb	942*	147
—Si	926	135	—Pd	—	148
—Sm	—	136	—Pt	—	148
—Sn	927	—	—Pu	—	148
—Sr	—	136	—Rh	—	149
—Ta	—	136	—Ru	—	150
—Tb	—	137	—S	944	150
—Te	927	137	—Sb	944*	—
—Th	—	137	—Se	—	150
—Ti	927	138	—Si	944	151
—Tm	—	139	—Sn	944*	151
—U	928	139	—Ta	—	151
—V	—	139	—Te	—	152

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
La—Th	947	152	Mg—Mn	962*	166
—Ti	947	152	—Mo	963	—
—Tl	947*	153	—N	963	167
—U	949*	153	—Na	963*	—
—V	—	153	—Nd	—	167
—Y	—	154	—Ni	964*	168
—Zn	949*	155	—O	965	169
—Zr	—	155	—Os	966	—
			—P	966	—
Li—Mg	951*	156	—Pb	966*	169
—Mo	—	156	—Pd	968	169
—N	—	156	—Po	—	170
—Na	953	157	—Pr	968*	170
—Nb	—	158	—Pt	969	171
—Ni	—	158	—Pu	969	171
—O	—	158	—Rh	970	172
—P	—	159	—S	970	172
—Pb	953*	159	—Sb	970*	—
—Pd	—	160	—Sc	—	172
—Pt	957	160	—Se	971	—
—Pu	—	160	—Si	971*	172
—Rb	957	—	—Sm	—	173
—Re	957	—	—Sn	973*	173
—S	—	160	—Sr	975*	173
—Sb	957	—	—Te	977	—
—Se	957	—	—Th	977*	173
—Si	957	160	—Ti	979*	174
—Sn	958*	—	—Tl	981*	—
—Sr	—	162	—U	982*	175
—Te	959	—	—W	983	—
—Ti	—	163	—Y	983	175
—Tl	959*	—	—Zn	983*	176
—U	—	163	—Zr	988*	178
—Zn	960*	—			
—Zr	—	163	Mn—Mo	990*	178
			—N	991*	178
Lu—Mn	—	163	—Nb	994	179
—N	—	164	—Nd	—	180
—Ni	—	164	—Ni	994*	180
—O	—	164	—O	—	180
—Os	—	164	—P	998*	183
—Pd	—	164	—Pb	1000*	183
—Pu	—	164	—Pd	1000*	183
—Re	—	165	—Pt	1002*	—
—Rh	—	165	—Pu	1004*	183
—Ru	—	165	—Re	—	185
—Si	—	165	—Rh	1005*	186
—Ta	—	165	—Ru	1007	186
—U	—	165	—S	1007*	186
—V	—	166	—Sb	1008*	186
—Zr	—	166			

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
Mn—Sc	—	187	N—Ni	1043	213
—Se	1010	—	—Np	1044	—
—Si	1010*	187	—Os	—	214
—Sn	1012*	187	—Pa	1044	214
—Ta	1014	187	—Pb	1044	214
—Tb	—	189	—Pd	1044	—
—Te	1014	189	—Pr	1045	215
—Th	1015	189	—Pu	1045	215
—Ti	1015*	189	—Ra	—	215
—Tl	1018*	—	—Rb	—	215
—Tm	—	192	—Re	1045	—
—U	1018*	—	—Sb	1045	215
—V	1019	192	—Sc	1045	216
—W	1020	—	—Se	—	216
—Y	—	193	—Si	1045	216
—Zn	1020*	193	—Sm	—	217
—Zr	1023*	194	—Sn	1046	217
			—Sr	—	217
Mo—N	1024*	195	—Ta	1046	218
—Nb	1025	195	—Tb	—	218
—Ni	1026*	196	—Te	—	219
—O	—	197	—Th	1047	—
—Os	1028	198	—Ti	1048*	219
—P	1028	199	—Tl	1050	219
—Pb	1028	199	—Tm.	—	219
—Pd	1029	199	—U	1050	220
—Po	—	200	—V	1051	—
—Pt	1029	200	—W	1052	220
—Pu	—	201	—Y	—	221
—Re	1029	201	—Yb	—	221
—Rh	1030	203	—Zn	1054	221
—Ru	1030	204	—Zr	1054*	222
—S	1031	204			
—Se	1031	206	Na—Ni	—	222
—Si	1031*	206	—O	—	223
—Sn	1033	—	—Pb	1056*	—
—Ta	1033*	206	—Pd	1060	—
—Tc	—	206	—Pt	1060	224
—Te	1034	207	—Pu	—	224
—Th	1034	207	—Rb	1060*	—
—Ti	1035*	207	—S	—	225
—U	1036*	208	—Sb	1061*	225
—V	1039	209	—Se	1063*	—
—W	1039*	210	—Si	1064	225
—Y	—	210	—Sn	1064*	—
—Zn	1040	210	—Sr	—	226
—Zr	1040*	211	—Ta	—	226
			—Te	1066*	—
N—Na	—	212	—Th	1068*	—
—Nb	1042*	212	—Tl	1068*	—
—Nd	1043	213	—U	1069	226

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
Na—Xe	—	226	Nd—Ti	—	251
—Zn	1069*	226	—Tl	—	252
—Zr	—	227	—Tm	—	252
			—U	1085	252
Nb—Nd	—	227	—V	—	253
—Ni	1070*	227	—Y	—	253
—O	1072*	227	—Zn	—	254
—Os	1073	230	—Zr	—	254
—P	1073	—			
—Pb	—	230	Ni—O	1085*	254
—Pd	1074	230	—Os	1087	—
—Pt	1074	232	—P	1087*	255
—Pu	—	233	—Pb	1089*	256
—Re	1074	233	—Pd	1090*	256
—Rh	1074	235	—Po	—	258
—Ru	1075	235	—Pr	1092*	258
—S	1075	—	—Pt	1092*	—
—Sb	—	235	—Pu	1094*	258
—Se	1075	236	—Re	1095	260
—Si	1076*	236	—Ru	1095	261
—Sn	1078	236	—S	1095*	262
—Ta	1078	238	—Sb	1098*	264
—Tc	—	238	—Sc	—	265
—Te	—	239	—Se	1100	265
—Th	1078*	239	—Si	1100*	267
—Ti	1079*	239	—Sm	—	267
—U	1079*	240	—Sn	1103*	267
—V	1082*	—	—Ta	1107*	268
—W	1083	242	—Tb	—	268
—Y	—	242	—Te	1109	268
—Zn	—	243	—Th	1109*	269
—Zr	1083*	245	—Ti	1111*	269
			—Tl	1115*	—
			—U	1116*	—
Nd—Ni	—	246	—V	1117*	270
—O	—	246	—W	1119*	270
—Os	—	248	—Y	—	270
—P	—	248	—Yb	—	272
—Pb	—	248	—Zn	1122*	272
—Pd	—	248	—Zr	1124*	272
—Pt	—	248			
—Pu	—	249	Np—O	—	275
—Rh	—	249	—P	1126	—
—Ru	—	249	—Pu	—	275
—S	—	249	—S	1126	—
—Sb	—	250	—Sc	1126	—
—Se	—	250	—Si	1126	277
—Si	1085	250	—Te	1126	—
—Sn	—	251	—U	—	277
—Ta	—	251			
—Te	—	251	O—Pa	—	278
—Th	—	251	—Pb	1126*	279

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
O—Pd	—	280	—W	1146	307
—Pm	—	280	—Y	—	308
—Po	—	280	—Zn	1147	—
—Pr	—	280	—Zr	1147	309
—Pt	—	281			
—Pu	—	282	P —Pb	1147	—
—Rb	—	283	—Pd	1147*	309
—Re	—	283	—Pr	1148	—
—Rh	—	284	—Pt	1149*	309
—Ru	—	284	—Pu	1150	—
—Sb	—	284	—Re	1150	310
—Sc	—	285	—Rh	1150*	310
—Si	—	285	—Ru	1151	310
—Sm	—	286	—Sb	1151*	—
—Sn	1129*	287	—Se	—	310
—Sr	—	287	—Si	—	311
—Ta	1130	288	—Sm	—	312
—Tb	—	289	—Sn	1152*	312
—Tc	—	290	—Sr	—	312
—Te	—	290	—Ta	1153	312
—Th	—	290	—Tb	—	313
—Ti	1131*	291	—Te	1154	—
—Tl	—	293	—Th	1154	313
—Tm	—	293	—Ti	1154	313
—U	—	294	—Tl	1154*	—
—V	1135*	297	—Tm	—	313
—W	1139	299	—U	1155	313
—Y	—	300	—V	1156	—
—Yb	—	301	—W	1156	313
—Zn	—	301	—Y	—	314
—Zr	1141*	302	—Yb	—	314
			—Zn	1157	—
			—Zr	1157	314
Os —P	1144	304			
—Pr	—	304	Pb —Pd	1158*	—
—Pt	1144	—	—Po	1159	314
—Pu	1144*	—	—Pr	1159*	314
—Re	1145	—	—Pt	1160*	—
—S	1145	—	—Pu	1162*	314
—Sb	—	304	—Rh	1162	—
—Sc	—	304	—Ru	1162	—
—Se	1145	—	—S	1163*	316
—Si	1145	305	—Sb	1164*	316
—Sm	—	305	—Se	1168*	316
—Sn	1145	—	—Si	1170	317
—Ta	1146	305	—Sm	—	317
—Tb	—	306	—Sn	1170*	317
—Te	1146	306	—Sr	1174*	318
—Th	—	306	—Te	1174*	319
—Ti	1146	307	—Th	1176	320
—U	1146	307	—Ti	1176*	—
—V	—	307			

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
Pb—Tl	1177*	321	Pr—Tl	1199*	341
—U	1180*	321	—U	1200	342
—W	1182*	321	—V	—	342
—Zn	1183*	321	—Y	—	342
—Zr	1185	322	—Zn	1200	—
Pd—Pt	1186	—	Pt —Re	1201*	—
—Re	1186	—	—Rh	1202*	343
—Rh	1186	322	—Ru	1203	—
—Ru	1186	323	—S	1203	343
—S	1187*	324	—Sb	1203*	—
—Sh	1188*	—	—Sc	—	343
—Sc	—	325	—Se	1205	344
—Se	1190	325	—Si	1205*	344
—Si	1190*	325	—Sn	1207*	—
—Sn	1191*	327	—Sr	—	344
—Sr	—	329	—Ta	1209	345
—Ta	1192	—	—Te	1209	345
—Te	1193	329	—Th	—	345
—Th	—	331	—Ti	1209	346
—Ti	1193	331	—Tl	1209	—
—Tl	1193	332	—U	1211	346
—U	1193*	332	—V	1211	347
—V	1195	333	—W	1211*	347
—W	1195	334	—Y	—	348
—Y	—	336	—Zn	1213*	348
—Zn	1195*	336	—Zr	1214	348
—Zr	1198	336			
			Pu —Re	—	348
Po —S	1198	—	—Ru	—	350
—Sb	1198	—	—S	1214	351
—Sn	1198	—	—Sc	—	351
—Sr	—	338	—Si	1214	351
—Ta	—	338	—Sm	—	352
—Te	—	338	—Sn	1215	352
—W	—	338	—Sr	—	352
—Zn	1198	338	—Ta	—	352
			—Tb	—	353
Pr —Pt	—	338	—Te	1215	—
—Pu	—	339	—Th	1215	353
—Rh	—	339	—Ti	—	354
—Ru	—	339	—Tm	—	355
—S	—	339	—U	1215	355
—Sh	1198	—	—V	1216*	357
—Se	—	340	—W	—	358
—Si	1199	340	—Y	—	358
—Sn	1199*	340	—Yb	—	358
—Ta	—	341	—Zn	—	358
—Te	—	341	—Zr	1216	358
—Th	—	341			
—Ti	—	341	Rb —Sb	1217	362
			—Si	1217	363

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
Re—Rh	Стр. 1217	Стр. —	S—Se	Стр. 1229*	Стр. 386
—S	1217	363	—Si	1229	387
—Sc	—	363	—Sm	—	387
—Se	1218	363	—Sn	1229*	387
—Si	1218	364	—Sr	1231†	389
—Sn	1218	—	—Ta	1231	—
—Ta	1218	364	—Tb	—	389
—Th	—	366	—Tc	1232	—
—Ti	1219	366	—Te	1232*	—
—U	—	368	—Th	1233	389
—V	1219	368	—Ti	1233	390
—W	1219*	371	—Tl	1235*	391
—Y	—	371	—Tm	—	391
—Zr	1220	373	—U	1236	391
Rh—Ru	1220	—	—V	1237*	392
—S	1221	375	—W	1238	393
—Sb	1221	375	—Y	—	393
—Sc	—	376	—Yb	—	394
—Se	1221	—	—Zn	1238	395
—Si	1221	376	—Zr	1239	395
—Sn	1222*	377	Sb—Sc	—	396
—Sr	—	377	—Se	1239*	—
—Ta	1223	377	—Si	1241*	396
—Te	1223	377	—Sm	—	397
—Th	—	377	—Sn	1242*	397
—Ti	1223	378	—Sr	—	397
—U	—	378	—Ta	—	397
—V	1224	379	—Tb	—	398
—W	1224	—	—Te	1244*	398
—Y	—	379	—Th	1246	399
—Zn	1224	—	—Ti	1246*	399
—Zr	—	379	—Tl	1247*	400
Ru—S	1224	—	—Tm	—	400
—Sb	—	380	—U	1249	400
—Sc	—	380	—V	1249	402
—Se	1225	—	—Y	—	402
—Si	1225	380	—Yb	—	402
—Sm	—	381	—Zn	1249*	402
—Sn	1225	—	—Zr	1253*	403
—Ta	1225	381	Sc—Se	—	403
—Te	1226	382	—Si	—	403
—Th	—	382	—Ta	—	404
—Ti	1226	382	—Tc	—	404
—U	1226	383	—Te	—	404
—V	1226	384	—Ti	—	404
—W	1226	384	—U	—	406
—Y	—	386	—Zn	—	406
—Zr	1227	386	Se—Si	1254	—
S—Sb	1227*	386	—Sm	—	406
—Sc	—	386			

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
Se—Sn	Стр. 1254*	Стр. 407	Sn—Zn	Стр. 1287*	Стр. 427
—Sr	1255	—	—Zr	1289*	427
—Ta	—	407	Sr—Te	1291	—
—Tb	—	407	—Tl	1292	—
—Te	1256*	407	—U	—	428
—Th	1256*	408	—Zn	1292	—
—Ti	1257	408	Ta—Tb	—	428
—Tl	1258*	409	—Tc	—	428
—Tm	—	409	—Te	—	429
—U	1259	409	—Th	1292	429
—V	1259	410	—Ti	1292*	430
—W	1260	—	—Tm	—	430
—Y	—	410	—U	1294*	430
—Yb	1260	410	—V	1296	431
—Zn	1260*	410	—W	1296	432
—Zr	1261	411	—Y	—	432
—Zr	1261	411	—Zr	1296*	432
Si—Sm	1261	411	Tb—Te	—	434
—Sn	1261*	412	—U	—	434
—Sr	1262	413	—Zr	—	434
—Ta	1262*	413	Tc—Ti	—	435
—Te	1264	413	—V	—	435
—Th	1264	414	—W	—	435
—Ti	1265*	415	—Zr	—	435
—Tl	1267	—	Te—Th	1298	435
—U	1267*	416	—Ti	1298	436
—V	1270*	416	—Tl	1299*	437
—W	1272*	416	—Tm	—	438
—Y	1274	417	—U	1300	438
—Yb	1274	419	—V	1301	438
—Zn	1274	419	—W	1301	—
—Zr	1274*	421	—Y	—	439
Sm—Sn	—	421	—Yb	1301	439
—Te	—	421	—Zn	1301*	440
—Ti	—	422	—Zr	—	440
—Tl	—	422	Th—Ti	1303*	—
—U	—	422	—Tl	—	440
—Zn	—	423	—U	1304*	441
—Zr	—	423	—V	1305*	442
Sn—Sr	1277*	423	—W	1306	443
—Ta	1278	423	—Y	—	443
—Te	1278*	423	—Yb	—	444
—Th	1280	424	—Zn	1306	444
—Ti	1280*	424	—Zr	1307*	446
—Tl	1283*	425			
—U	1285*	—			
—V	1287*	426			
—W	1287	—			
—Y	—	426			

Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник	Система	Справочник М. Хансена К. Андерко	Настоящий справочник
	Стр.	Стр.		Стр.	Стр.
Ti—U	1309*	447	U—Zn	1321*	451
—V	1312*	447	—Zr	1323*	453
—W	1314*	448			
—Y	—	448	V—W	1325	455
—Zn	1315*	—	—Y	—	455
—Zr	1316*	449	—Yb	—	456
Ti—U	1318	450	—Zr	1326*	456
—Zn	1318*	450			
Tm—U	—	450	W—Y	—	457
			—Zn	1327	—
U—V	1320*	—	—Zr	1328*	457
—W	1320*	450			
—Y	—	450	Y—Zn	—	457
—Yb	—	551	—Zr	—	459
			Zn—Zr	1330*	460

Приложение

О П Е Ч А Т К И
в книге М. Хансена и К. Андерко

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
17	13 снизу	5,2 ат. (3,7 вес.)	6,3 ат. (4,5 вес.)
38	16 снизу	Ag	Hg
114	Табл. 7	—	Значения растворимости в ат. % должны быть увеличены в 10 раз
189	4 сверху	NaAs ₅	Na ₃ As ₅
277	2 снизу	(TaB ₄)	(NbB ₄)
398	6 сверху	Sones	Jones
513	5 сверху	Co	Na
739	35 сверху	24 атома	32 атома

1,6466
0,3534

Ga—Gd. Галлий—гадолиний

Известны четыре соединения: Gd₃Ga, Gd₃Ga₂, GdGa и GdGa₂ [1]. GdGa имеет ромбическую решетку; $a = 4,341 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $b = 4,066 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 11,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [2]. Структура GdGa₂ гексагональная, типа AlB₂; $a = 4,221 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 4,141 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [3] или $a = 4,219 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,135 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [4].

- Moriarty J. L., Baenziger N. C. Неопубликованные данные; см. Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. Редкоземельные металлы. Изд-во «Металлургия», 1965.
- Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.), Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 946—947.
- Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.), Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
- Haszko S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

1,9824
0,0176

Ga—Ge. Галлий—германий *

Повторно исследован ликвидус системы [1]. По полученным данным с учетом результатов работ (см. М. Хансен и К. Андерко [2, 3, 8]) построен ликвидус диаграммы на рис. 219. Он мало отличается от ликвидуса соответствующей диаграммы у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 405), однако проведен значительно точнее. Согласно расчету, эвтектическая концентрация равна $5 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) Ge при температуре лишь на 0,007 град ниже точки плавления Ge. Данные по ликвидусу и эвтектической концентрации, полученные в работе [2], слишком грубы и практической ценности не представляют.

В работе [3] сделан обзор экспериментальных данных по растворимости Ga в твердом Ge. На рис. 219 кривая растворимости проведена согласно работе [4]:

Температура, °C . . .	900	800	650	400	300
Растворимость, % (ат.)	0,5	0,95	1,1	0,8	0,6

Как видно, растворимость ретроградная с максимумом при 650° C.

- Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
- Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 763—765.
- Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
- Trumbore F. a. o. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 11, p. 239—245.

2 Р. П. Эллиот, том II

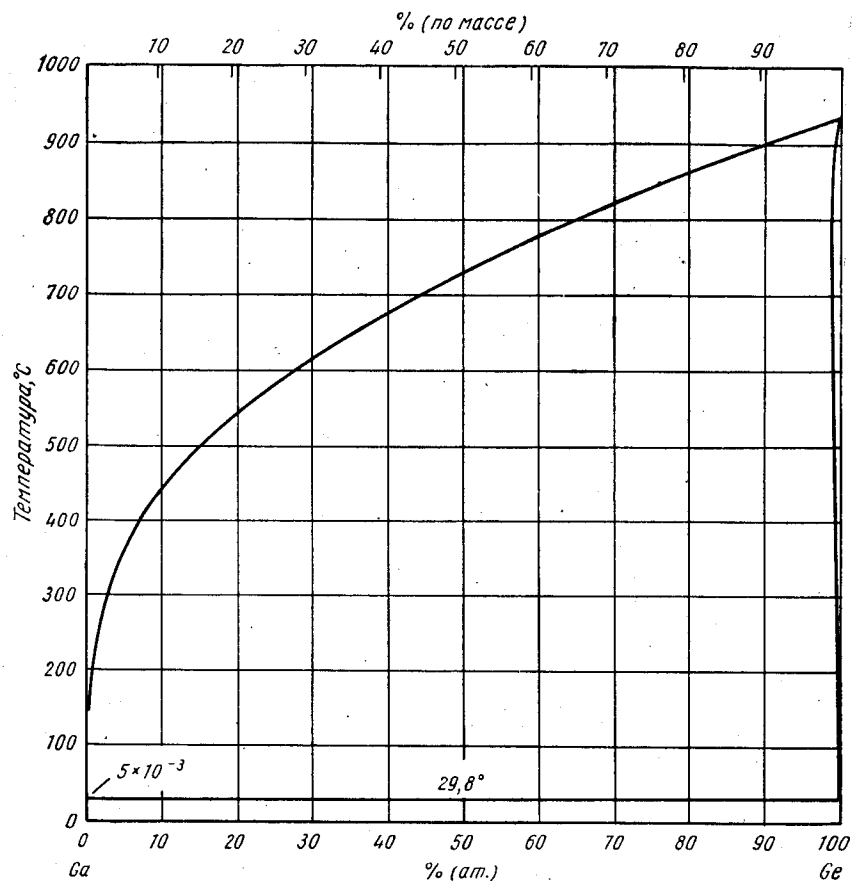


Рис. 219. Ga—Ge

Ga—Hg. Галлий—ртуть *

1,5410
0,4590

Диаграмма состояния (рис. 220) построена по данным тщательного дифференциального термического анализа сплавов, приготовленных из Ga чистой 99,999% и дистиллированной ртути [1]. Согласно данным химического анализа [2] равновесных фаз, полученных электроосаждением Ga в Hg в изотермических условиях, область несмешиваемости несколько шире, чем на диаграмме рис. 220: 3,84—93,86% (ат.) Hg при 95° C; 3,33—94,71% (ат.) Hg при 80° C; 2,93—95,18% (ат.) Hg при 65° C; 2,57—95,83% (ат.) Hg при 50° C; 2,27—96,35% (ат.) Hg при 35° C; 1,94—96,62% (ат.) Hg при 30,5° C и ниже монотектики 96,81% (ат.) Hg при 22° C; 97,56% (ат.) Hg при 10° C. Растворимость Ga в Hg, определенная потенциометрическим методом и химическим анализом, составляет 3,82% (ат.) [1,36% (по массе)] при 30° C [3].

1. Predel V. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1960, Bd 24, S. 206—216.
2. Яценко С. П., Дружинина Е. П., ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1902—1904.
3. Нижник А. Т., Звагольская Е. В. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1006—1008.

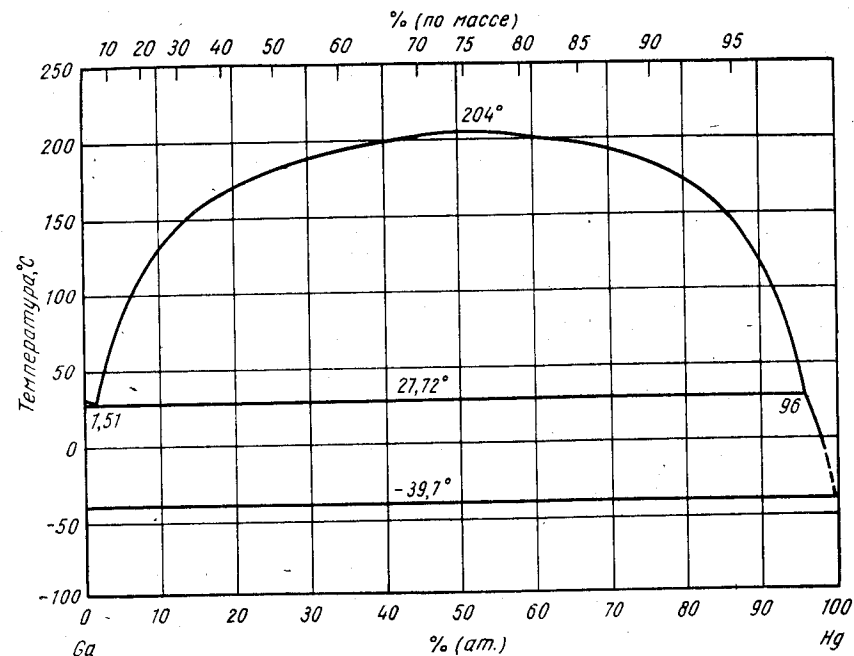


Рис. 220. Ga—Hg

Ga—Ho. Галлий—гольмий

1,6261
0,3739

HoGa₂ имеет гексагональную решетку типа AlB₂; $a = 4,192 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,044 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1].

1. Haszko S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

Ga—Ir. Галлий—иридий

1,5576
0,4424

В системе определены четыре промежуточные фазы: IrGa₆, IrGa₃, IrGa₂ (стехиометрический состав определен недостаточно точно) и IrGa [1]. Фаза IrGa₃ образуется по перитектической реакции из IrGa₆ и IrGa₂.

IrGa₃ имеет две модификации. Высокотемпературная тетрагональная модификация изоструктурна с CoGa₃ (химически родственна структуре CuAl₂), $a = 6,41 \text{ \AA}$, $c = 6,60$. IrGa имеет кубическую решетку типа CsCl; $a = 2,98 \text{ \AA}$.

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540; Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

0,2512
1,7488

Ga—K. Галлий—калий *

Диаграмма на рис. 221 построена по данным термического анализа и дополнена результатами химического анализа [1, 2]. Установлено образование двух соединений: KGa₄ — по перитектической реакции при $505 \pm 2^\circ \text{ C}$ и K₅Ga₃ — у кон-

центрационной границы монотектической — синтектической реакции при $620 \pm 5^\circ \text{C}$. Образование KGa_4 затруднено, о чем свидетельствует переохлаждение, достигающее 40 град. Стехиометрический состав KGa_4 определяли химическим

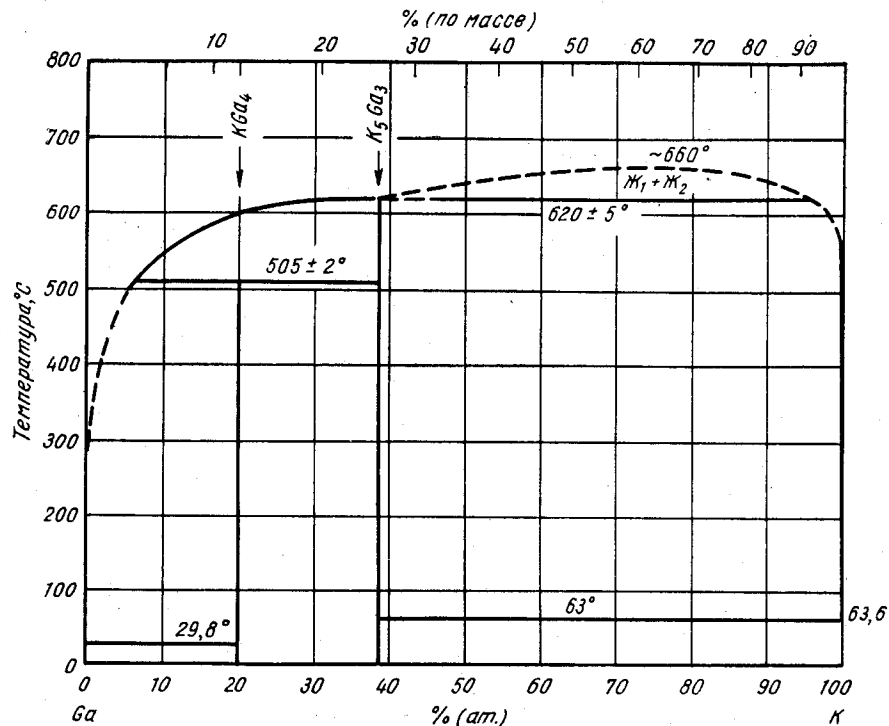


Рис. 221. Ga—K

анализом центрифугированных кристаллов. Растворимость Ga в K, определенная химическим анализом равновесных смесей, составляет 0,014; 0,009 и 0,005% (ат.) при соответственно 500, 400 и 300°C .

1. Feschotte P. Ann. Chim. (Paris), 1961, v. 6, p. 1029—1070.
2. Rinck E., Feschotte P. Compt. Rend., 1961, v. 252, p. 3592—3934.

Г,7006
0,2994

Ga—La. Галлий—лантан *

Было подтверждено, что LaGa_2 имеет гексагональную решетку типа AlB_2 ; $a = 4,329 \text{ \AA}$, $c = 4,405 \text{ \AA}$ [1, 4] или $a = 4,320 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,416 \text{ \AA}$ [2]. Интерметаллид LaGa изоморфен с GeGa и PrGa , однако периоды решетки его не приводятся [3] (PrGa имеет ромбическую решетку типа CaSi [4]). Решетка La_3Ga кубическая типа AuCu_3 , но размытые отражения на рентгенограмме не позволили провести точных измерений [4].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40.
2. Naszko S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

20

3. Iandelli A. Atti Congr. Intern. Chim., 10, Rome, 1938, v. 2, p. 688—694.
4. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11p.

0,1036
Г,8964

Ga—Mn. Галлий—марганец *

В работе [1] сообщается о существовании в системе следующих интерметаллических фаз: Mn_3Ga , высокотемпературная модификация которой имеет гексагональную решетку типа Mg; $a = 2,698 \text{ \AA}$, $c = 4,344 \text{ \AA}$; MgGa , высокотемпературная модификация при 800°C имеет ромбическую решетку типа Sr_2Al_3 ; $a = 9,02 \text{ \AA}$, $\alpha = 88^\circ 24'$ (для эквивалентной гексагональной ячейки $a = 12,587 \text{ \AA}$, $c = 16,070 \text{ \AA}$); MnGa_3 имеет о. ц. к. решетку типа Ni_3Hg , $a = 5,591 \text{ \AA}$.

1. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, p. 512.

Г,8613
0,1387

Ga—Mo. Галлий—молибден *

Соединение Mo_3Ga образуется в результате взаимодействия исходных компонентов в вакуированной кварцевой ампуле при 1200°C [1]. Структура Mo_3Ga кубическая типа $\beta\text{-W}$; $a = 4,943 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1]. При изменении соотношения исходных компонентов от 4 : 1 до 1 : 1 период решетки оставался постоянным. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $9,8^\circ \text{K}$ [2].

1. Wood A. E. a. o. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 604—606.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

0,6970
Г,3030

Ga—N. Галлий—азот *

В работе [1] приводятся более точно определенные значения периодов гексагональной (типа вюрцита) решетки GaN : $a = 3,160 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 5,125 \pm 0,010 \text{ \AA}$. Эти величины значительно отличаются от приводимых М. Хансенom и К. Андерко (см. т. II [3]).

Сообщается о существовании триазида $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ [2].

1. Lirman J. V., Zhdanov G. S. Acta Physicochim. URSS, 1937, v. 6, p. 306.
2. Wiberg E., Michaud H. Z. Naturforsch, 1954, Bd 9b, S. 502—503.

0,4817
Г,5183

Ga—Na. Галлий—натрий *

Работами [1—4] подтверждена приведенная М. Хансенom и К. Андерко (см. т. II, рис. 409, а) диаграмма. Расхождение имеется только в определении стехиометрического состава соединения, образующегося по перитектической реакции. По данным химического анализа центрифугированных кристаллов [4], состав его NaGa_4 . Это подтверждается и минимумом на кривой электросопротивление — концентрация [3]. Методом измерения электросопротивления подтвержден также в пределах $\pm 0,2\%$ (ат.) Ge стехиометрический состав плавящегося конгруэнтно соединения Na_5Ga_3 [3]. Температура богатой галлием эвтектики равна $29,75^\circ \text{C}$ [1, 3]. Растворимость Ga в Na, определенная химическим анализом равновесных смесей [1, 2], составляет: 3,0; 1,2; 0,42; 0,13; 0,05 и 0,015% (ат.) при соответственно 500, 450, 400, 300, 200 и 98°C .

21

1. Feschotte P. Ann. Chim. (Paris), 1961, v. 6, p. 1029—1070.
2. Rinck E., Feschotte P. Compt. Rend., 1960, v. 250, p. 1489—1491.
3. Rinck E., Feschotte P. Compt. Rend., 1960, v. 251, p. 869—871.
4. Rinck E., Feschotte P. Compt. Rend., 1961, v. 252, p. 3592—3594.

Г,8753
0,1247

Ga—Nb. Галлий—ниобий

Решетка соединения Nb₃Ga кубическая типа β-W, $a = 5,171 \pm 0,002$ А [1].

1. Wood E. A. a. o. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 604—606.

Г,6841
0,3159

Ga—Nd. Галлий—неодим

NdGa₂ имеет гексагональную решетку типа AlB₂; $a = c = 4,27 \pm 0,01$ А [1]. Сообщается, что Nd₃Ga изоструктурен AuCu₃, однако период решетки не приводится [2].

1. Haszko S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201.
2. Landelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11p.

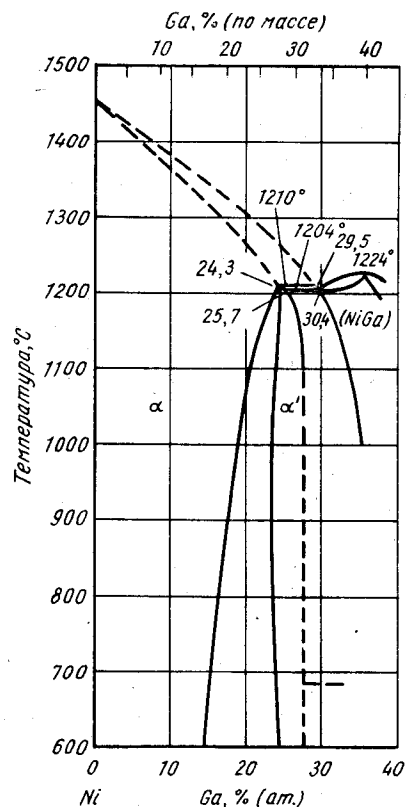


Рис. 222. Ga—Ni

0,0748
Г,9252

Ga—Ni. Галлий—никель *

Методами рентгеновского, термического и микроскопического анализов исследованы сплавы с 10—33% (ат.) Ga [1]. В работе использованы Ni чистой более 99,96% и Ga чистой также более 99,9%. По полученным данным построена область диаграммы, включающая растворимость Ga в Ni в твердом состоянии. Как было показано ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]), в области твердого раствора на основе Ni существует участок, характеризующийся образованием сверхструктуры типа Cu₃Au, обозначенный на рис. 222 α'.

Фаза α' существует во всем температурном интервале вплоть до солидуса. Образуется она по перитектической реакции при 1210°С и при 1204°С вступает в эвтектическую реакцию с NiGa. Как предполагается в работе [1], ретроградная растворимость по границе (α + α')/α свидетельствует о существовании низкотемпературной фазы, хотя при последующем дифференциальном термическом анализе теплового эффекта не обнаружено.

Опубликованы данные о концентрационной зависимости периодов решетки α-[1, 2] и α'-фазы [1].

1. Pearson W. B., Rimek D. M. Canad. Phys., 1957, v. 35, p. 1228—1234.
2. Pearson W. B., Thompson L. T. Canad. Phys., 1957, v. 35, p. 349—357.

0,6392
Г,3608

Ga—O. Галлий—кислород

Сообщается о существовании пяти модификаций Ga₂O₃, однако лишь β-Ga₂O₃ стабильна в интервале от комнатной температуры до температуры плавления (1725 ± 15°С) [1]. Согласно данным рентгеновского исследования монокристаллов и порошков, структура его относится к моноклинной сингонии (пространственная группа C2/m); $a = 5,80 \pm 0,01$ А, $b = 3,04 \pm 0,01$ А, $c = 12,23 \pm 0,02$ А, $\beta = 103^\circ 42'$ [2, 3]. α-Ga₂O₃ имеет ромбоэдрическую решетку типа α-Al₂O₃; $a = 4,99$ А, $c = 13,47$ А [4].

1. Roy R. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 719—722.
2. Kohn A. J. a. o. Amer. Mineralogist, 1957, v. 42, p. 398—407.
3. Geller S. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 676—684.
4. Zachariassen W. H. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, 1928 (4); Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press N. Y., 1958, p. 1015.

Г,5642
0,4358

Ga—Os. Галлий—осмий

Интерметаллид OsGa индцирован в предположении тетрагональной структуры типа CoGa₃ (химически близкой структуре типа CuAl₂); $a = 6,49$ А, $c = 6,74$ А [1].

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540; Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

0,3524
Г,6476

Ga—P. Галлий—фосфор *

Фосфид GaP получен рядом исследователей химическим путем [1—3] и синтезом элементов [4—6]. Температура плавления GaP превышает 1000°С [7]. GaP имеет г. ц. к. решетку типа ZnS с периодом 5,4504 А [1, 8], 5,45 А [2] и 5,4505 ± 0,0001 А [9].

1. Addamiano A. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1357—1540.
2. Самсонов Г. В. и др. ЖХХ, 1961, т. 6, с. 749—751.
3. Effer D., Antell G. B. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 110 см. [2].
4. Wolff G. a. o. Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 753; см. [1].
5. Wolff G. A. a. o. M. Schoen, H. Welker, eds. В кн. «Semiconductors and Phosphors», p. 547, Interscience Publishers, Inc. N. Y., 1958; см. [1].
6. Guire R. J., Weiser K. U. S. Patent 2871100 (1959), см. [1].
7. Van den Boomgaard J., Schol K. Philips Res. Rept., 1957, v. 12, p. 127; см. [1].
8. Addamiano A. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 505.
9. Giesecke G., Pfister H. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 369—371.

Ga—Pb. Галлий—свинец *

В результате повторных исследований [1, 2] построена более точная диаграмма (рис. 223). Подтвержден определенный ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) общий характер диаграммы. В работе [1] проведен дифференциальный термический анализ сплавов, выплавленных из 99,95%-ного Ga и 99,99%-ного Pb. В работе [2] методами термического и микроскопического анализов исследованы

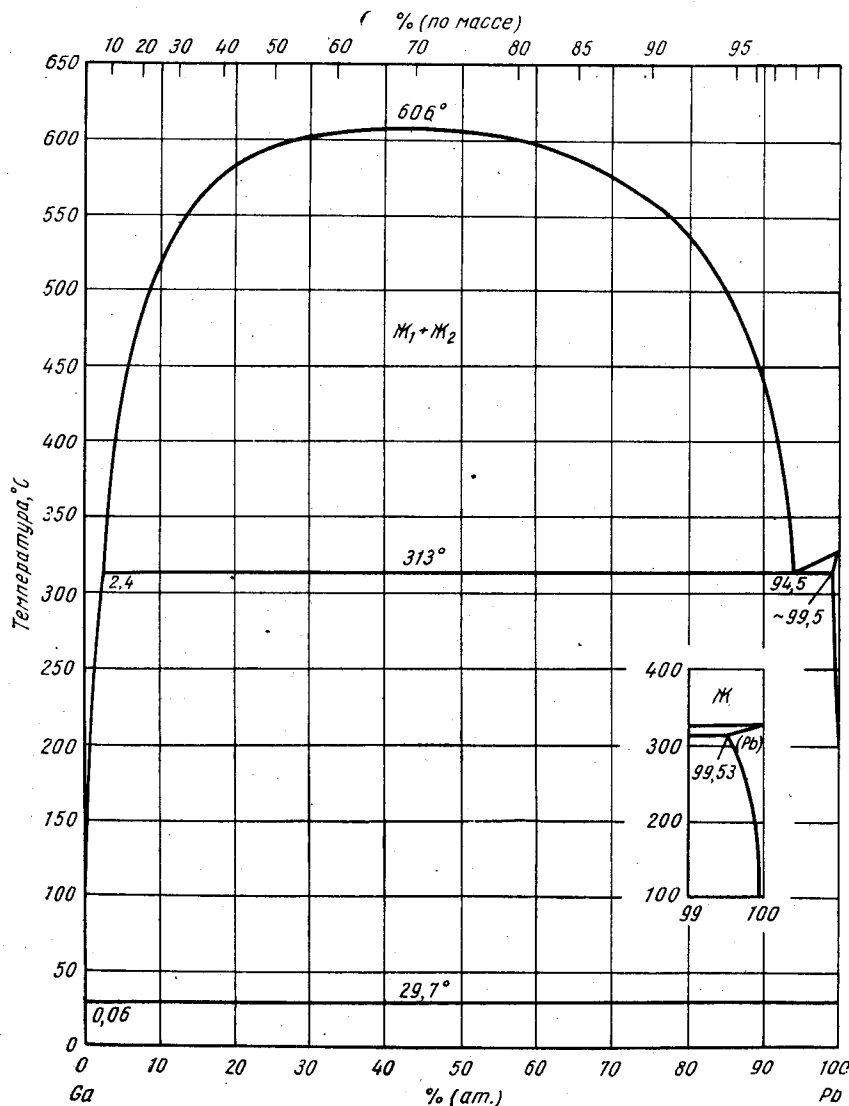


Рис. 223. Ga—Pb

сплавы в интервале 95—100% (ат.) Pb. В качестве исходных компонентов при выплавке сплавов использовали Pb чистой 99,999% и Ga чистой более 99,9%. Монотектика расположена при 313° С и 94,5% (ат.) Pb [1] или $311 \pm 1^\circ \text{C}$ и 95,8% (ат.) Pb [2]. Область расщепления простирается до 606° С при ~50% (ат.) [1]. Температура эвтектики 29,7° С, что на 0,08 град ниже температуры кристаллизации Ga [1]. Термодинамическим расчетом для эвтектической концентрации получено значение 0,06% (ат.) Pb [1]. Микроскопическим методом определена растворимость Ga в Pb [2].

1. Predel B. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 663—667.
2. Greenwood J. N. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 91—93.

T,8152
0,1848

Ga—Pd. Галлий—палладий *

Диаграмма состояния (рис. 224) построена по данным термического, микроскопического и рентгеновского исследований [1]. Подтверждено существование ранее обнаруженных фаз Pd_3Ga , Pd_2Ga , PdGa и Pd_5Ga_7 и найдены четыре новые фазы: Pd_5Ga_3 , PdGa_5 и две фазы в интервале 50—60% (ат.) Pd, существующие между 900 и 1000° С. Из последних двух фаз лишь одна, расположенная при ~55% (ат.) Pd, обнаружена микроскопически. Предположение о существовании другой фазы сделано на основании данных термического анализа сплавов этой области. Pd_3Ga образуется очень медленно.

Кристаллическая структура. При исследовании монокристаллов установлено, что PdGa_5 имеет о. ц. тетрагональную решетку (пространственная группа D_{4h}^{18}); $a = 6,448 \text{ \AA}$, $c = 10,003 \text{ \AA}$ [1, 2]. Структуру можно рассматривать как промежуточную между структурами CuAl_2 с вакансиями и CoGa_3 [1].

Анализом монокристаллов установлено, что Pd_2Ga имеет ромбическую решетку типа NiSi; $a = 7,814 \text{ \AA}$, $b = 5,493 \text{ \AA}$ и $c = 4,046 \text{ \AA}$ [1].

Pd_5Ga_3 имеет ромбическую решетку типа Rh_5Ge_3 ; $a = 10,51 \text{ \AA}$, $b = 5,42 \text{ \AA}$, $c = 4,03 \text{ \AA}$ (работа проведена на монокристаллах [1, 3]).

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540.
2. Bhan G., Schubert K. Trans. Indian Inst. Metals, 1960, v. 13, p. 332—336.
3. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

T,6944
0,3056

Ga—Pr. Галлий—празеодим *

Подтверждена гексагональная структура PrGa_2 типа AlB_2 , периоды решетки: $a = c = 4,303 \text{ \AA}$ [1, 3], $a = 4,272 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,298 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]. PrGa имеет ромбическую решетку типа CaSi; $a = 4,452 \text{ \AA}$, $b = 11,331 \text{ \AA}$, $c = 4,195 \text{ \AA}$ [1, 3]. Решетка Pr_3Ga кубическая типа AuCu_3 , однако очень размытые отражения не позволили определить период ее [3].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl. 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40.
2. Haszko S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.
3. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt-Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, № 6, Paper 3F, 11p.

T,5528
0,4472

Ga—Pt. Галлий—платина *

Рентгеновским анализом [1, 2] сплавов, содержащих 82; 80; 78; 76,5; 75; 62,5; 60; 58; 33; 16 и 5% (ат.) Pt, кроме граничных твердых растворов, обнаружены следующие фазы:

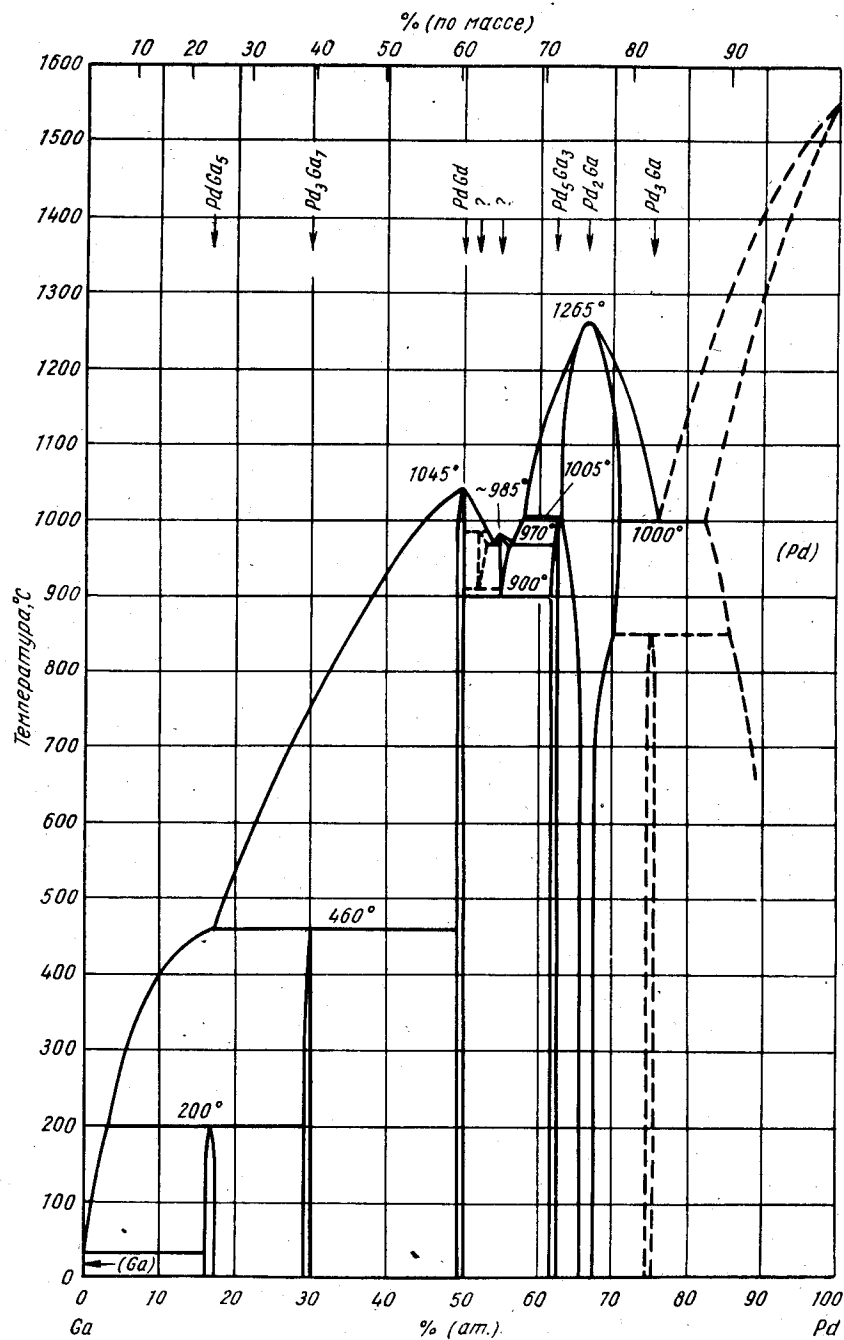


Рис. 224. Ga—Pd

Pt_4Ga , гомогенная в интервале 77—81% (ат.) Pt, решетка моноклинная, искаженная тетрагональная типа $L1_2$; $a = 7,74_2$ А, $c = 7,85_5$ А.

Pt_3Ga , гомогенная при 75% (ат.) Pt, решетка типа $L1_2$; $a = 3,892$ А. Об этой фазе сообщалось также в работе [3]; $a = 3,91_5$ А.

Pt_5Ga_3 , гомогенная в интервале 59—63% (ат.) Pt, решетка ромбическая; $a = 8,031$ А, $b = 3,94_8$ А, $c = 7,44_0$ А.

$PtGa_2$ при 33% (ат.) Pt. Об этой фазе сообщалось и ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2]).

Pt_3Ga_7 находится в равновесии с $PtGa_6$ при 16% (ат.) Pt; $a = 8,799$ А (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 3]).

$PtGa_6$, образующаяся при перитектическом взаимодействии Pt_3Ga_7 с расплавом, имеет ромбическую решетку; $a = 15,946$ А, $b = 12,034$ А, $c = 2 \times 4,43_8$ А.

1. Bhan S., Schubert K. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 327—339.
2. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 303.
3. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.

1,8309
0,1691

Ga—Rh. Галлий—родий

Промежуточная фаза $RhGa_3$ находится в равновесии с двумя фазами приближительного состава $RhGa_2$ и $RhGa_5$.

$RhGa_3$ имеет тетрагональную решетку, изотипную с $CoGa_3$ (химически близкую структуре $CuAl_2$); $a = 4,48_8$ А, $c = 6,55_3$ А [1].

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540; Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

1,8360
0,1640

Ga—Ru. Галлий—рутений

Идентифицирована промежуточная фаза $RuGa_3$, имеющая тетрагональную решетку, изотипную с $CoGa_3$ (химически близкую структуре $CuAl_2$); $a = 6,47$ А, $c = 6,73$ А [1].

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540; Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

0,3373
1,6627

Ga—S. Галлий—сера *

Исследование термической стабильности системы [1] позволило заключить следующее: а) GaS распадается при температуре плавления (970° С) на Ga_4S_5 и Ga_2S , последнее соединение в этих условиях газообразно; б) выше 950° С твердый Ga_2S разлагается по реакции диспропорционирования на твердые GaS и Ga ; в) выше 950° С Ga_2S_3 теряет S и переходит в Ga_4S_5 ; г) Ga_4S_5 стабилен до 1200° С и существует в интервале концентраций 54,5—56,5% (ат.) S. При более высоких температурах Ga_4S_5 легко разлагается на S и Ga_2S .

В работе [2] обнаружен полиморфизм Ga_2S_3 . Сообщается о существовании трех модификаций: α - Ga_2S_3 , β - Ga_2S_3 — высокотемпературная неупорядоченная фаза с гексагональной решеткой типа вюрцита. γ - Ga_2S_3 — неупорядоченная низкотемпературная фаза, имеющая г. ц. к. решетку типа цинковой обманки. α - Ga_2S_3 — упорядоченная модификация β - Ga_2S_3 , обнаруженная в работах [3, 4],

а также в работах, приводимых М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [6, 7]). В упомянутых работах соединению приписывалась гексагональная структура, однако при рентгеновском исследовании порошков и монокристаллов [2] установлено, что характеристики экстинкции соответствуют ромбоэдрической решетке, причем искаженной, являющейся в сущности моноклинной; $a = 12,637 \text{ \AA}$, $b = 6,41 \text{ \AA}$, $c = 7,03 \text{ \AA}$, $\beta = 131,07^\circ$. Температура превращения $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ не установлена, хотя в работе [3] модификация α наблюдалась при 1000°C .

1. Spandau H., Klanberg F. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1958, Bd 295, S. 300—308.
2. Goodyear J. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1168—1170.
3. Hahn H., Frank G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1955, Bd 278, S. 340—348.
4. Hahn H., Frank G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1955, Bd 278, S. 333—339.

$\bar{1},7579$
0,2421

Ga—Sb. Галлий—сурьма *

В хорошем согласии находятся данные по температуре плавления GaSb: $712 \pm 3^\circ \text{C}$ [1]; 712°C [2]; $\sim 705^\circ \text{C}$ [3]. За исключением области 40—44% (ат.) Sb, ликвидус по обе стороны от GaSb, построенный по данным термического анализа [2], совпадает с ликвидусом, предложенным М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 413):

Содержание Sb, % (ат.)	40	44	48	50	52	65	60
Температура, $^\circ \text{C}$	642	623	700	712	705	698	685

Повторно определен период решетки GaSb (г. ц. к. типа цинковой обманки): $6,096 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [4], $6,0963 \text{ \AA}$ [3], $6,0954 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ [5].

1. Bednar J., Smirovs K. Czech J. Phys., 1955, v. 5, p. 546.
2. Глазов В. М., Петров Д. А. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 4, с. 125—129.
3. Miller J. F. a. o. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 527—533.
4. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. ЖТФ, 1955, т. 25, с. 1339—1341.
5. Giesecke G., Pfister H. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 369—371.

$\bar{1},9460$
0,0540

Ga—Se. Галлий—селен *

При повторном анализе дебаеграмм (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4]), проведенном в работе [1], обнаружены следующие две модификации GaSe: ромбоэдрическая $\gamma\text{-GaSe}$ ($a = 3,755 \text{ \AA}$, $c = 23,92 \text{ \AA}$) и $\beta\text{-GaSe}$ с гексагональной решеткой, аналогичной GaSe ($a = 3,755 \text{ \AA}$, $c = 15,94 \text{ \AA}$). Эти данные хорошо согласуются с полученными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]). Существование модификации $\varepsilon\text{-GaSe}$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]) не подтвердилось при сравнении рассчитанной и экспериментальной интенсивности отражений. Возможно, существует как слоистая структура (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4]), так и структура типа анти-GaS [2] с периодами решетки: $a = 3,74 \text{ \AA}$, $c = 15,92 \text{ \AA}$.

Период решетки кубического Ga_2Se_3 равен $5,420 \text{ \AA}$ [3].

1. Jellinek F., Hahn H., Z. Naturforsch., 1961, Bd 16b., S. 713—715.
2. Татарина Л. И. и др. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 537—541.
3. Горюнова Н. А., Григорьева В. ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2150—2160.

0,3948
 $\bar{1},6052$

Ga—Si. Галлий—кремний *

Результаты повторного исследования ликвидуса [1] в основном подтверждают данные, полученные ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 414). Однако координаты эвтектической точки [1]: 1,2% (ат.) [0,5% (по массе)] Si и 19°C расходятся с определенными ранее ($29,8^\circ \text{C}$, точка плавления Ga) (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]).

Расчет положения эвтектики [2], по данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), дал следующие значения: $2 \cdot 10^{-8} \%$ (ат.) Si, температура на $1 \cdot 10^{-7}^\circ \text{C}$ ниже точки плавления Ga. Пользоваться данными работы [1], относящимися к эвтектике, не следует, так как они нуждаются в дальнейшем подтверждении.

В работах [3, 4] проведен термодинамический расчет солидуса системы для сплавов, богатых Si. В одном случае был использован коэффициент распределения $k_0 = 0,01$ [3], а в другом $k_0 = 0,008$. Температура максимальной растворимости составляет $\sim 1170^\circ \text{C}$ [3] $\sim 1250^\circ \text{C}$ [4]. Растворимость, определенная методом температурного градиента [4], равна 0,030% (ат.) Ga при $805 \pm 10^\circ \text{C}$; 0,052% (ат.) Ga при $982 \pm 10^\circ \text{C}$; 0,064% (ат.) Ga при $1066 \pm 10^\circ \text{C}$. Эти данные согласуются с рассчитанным солидусом. Кривая, построенная в работе [3], расположена при более высоких концентрациях Ga: $\sim 0,23\%$ (ат.) при $\sim 1170^\circ \text{C}$ и $\sim 0,08\%$ (ат.) Ga при $\sim 800^\circ \text{C}$.

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 763—775.
2. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
3. Козловская В. М., Рубинштейн Р. Н. ФТТ, 1961, т. 3, с. 3354—3362.
4. Thurmore F. A. Bell System Techn. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

$\bar{1},4447$
0,5553

Ga—Sm. Галлий—самарий

SmGa_2 имеет гексагональную решетку типа AlB_2 ; $a = 4,280 \text{ \AA}$, $c = 4,209 \text{ \AA}$ [1, 2]; $a = 4,238 \text{ \AA}$, $c = 4,187 \text{ \AA}$ [3]. Sm_3Ga имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , однако из-за сильно размытых линий на рентгенограмме период ее определить не удалось [2].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40.
2. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11p.
3. Naszko S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

$\bar{1},9007$
0,0993

Ga—Sr. Галлий—стронций

SrGa_2 имеет гексагональную решетку типа AlB_2 ; $a = 4,344 \text{ \AA}$, $c = 4,732 \text{ \AA}$ [1]. Соединение получено из Ga чистой 99,85% и Sr чистой 99,5%.

1. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1955, v. 19, p. 39—43.

Ga—Tb. Галлий—тербий

TbGa₂ имеет гексагональную решетку; $a = 4,209 \pm 0,005$ А, $c = 4,095 \pm 0,005$ А [1].

1. H a s z k o S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

Ga—Te. Галлий—теллур *

Диаграмма состояния Ga—Te (рис. 225) построена по данным дифференциального термического анализа и прямого наблюдения температур плавления при регулируемом давлении паров Te (от 10⁻⁴ до 7 мм рт. ст.) [1]. Кроме известных

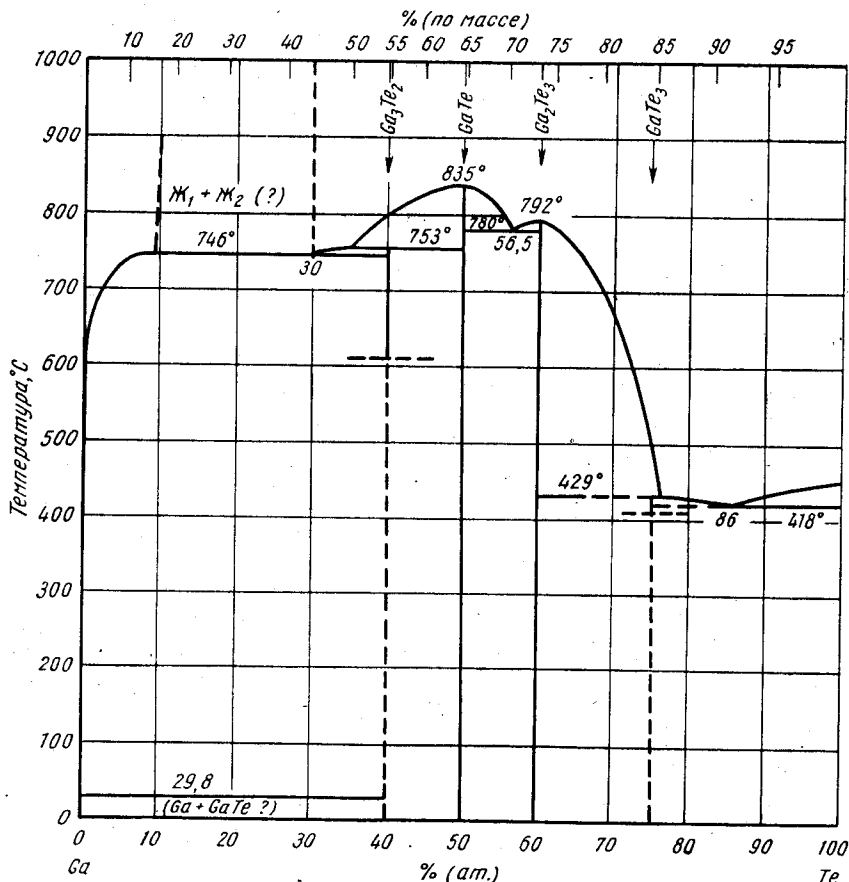


Рис. 225. Ga—Te

соединений GaTe и Ga₂Te₃, рентгеновским анализом обнаружены два других соединения, нестабильных при комнатной температуре: Ga₃Te₂ и GaTe₃. Нижняя температурная граница существования новых фаз не определена. При 408° С

на кривой охлаждения GaTe₃ наблюдается перегиб. При этой же температуре отмечается аномалия электросопротивления. При 610° С наблюдается аномалия электросопротивления Ga₂Te₂. Возможно, эти температуры и есть нижняя граница существования фаз. Допускается существование соединения Ga₂Te, однако экспериментальных подтверждений этого не имеется. Область расслоения в жидком состоянии на рис. 225 показана по данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), хотя в более поздних работах это не подтвердилось [1]. Область диаграммы вблизи 75% (ат.) Te, по данным работы [1], построить однозначно невозможно, поэтому горизонтали изотермических превращений и границы областей показаны предположительно.

Подтверждается [2], что Ga₂Te₃ имеет решетку типа цинковой обманки. Период решетки соединения, полученного зонной плавкой, составляет 5,906 А в закаленном состоянии и 5,901 А в литом отожженном состоянии [3]. Сверхструктурных линий на рентгенограммах не обнаружено.

GaTe₃ имеет гексагональную решетку; $a = 6,43$ А, $c = 14,20$ А [1].

1. Newman P. C. a. o. Philips Res. Rept., 1961, v. 16, p. 41—50.
2. Woolley J. C. a. o. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 199—201.
3. Woolley J. C., Pamplin R. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 874—879.

Ga—Th. Галлий—торий

Соединение ThGa₂ получено при взаимодействии порошка с жидким Ga в вакуированной ампуле при 500° С. ThGa₂ имеет тетрагональную решетку типа C_c (α-ThSi₂), $a = 4,243 \pm 0,001$ А, $c = 14,690 \pm 0,002$ А [1].

1. Brown A. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 860—865.

Ga—Ti. Галлий—титан *

Как показано на рис. 226, новое исследование [1] позволило дополнить данные ранней работы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Для температуры перитектоидной реакции $\beta + \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ дается значение 940° С.

По данным изучения литой структуры сплавов с 25, 32 и 33,3% (ат.) Ga, можно предположительно построить диаграмму выше 1100° С. Металлографическое исследование литых сплавов показало, что сплав с 25% (ат.) Ga имел при кристаллизации однофазную структуру β, а сплав с 32% (ат.) Ga — двухфазную структуру, состоящую из первичных кристаллов

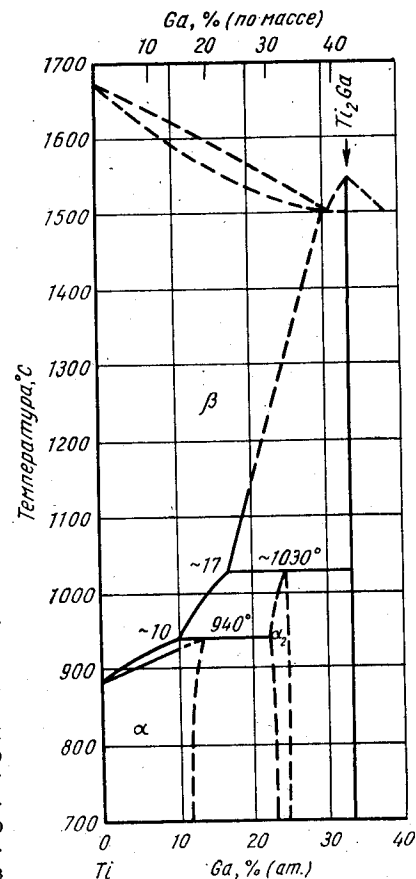


Рис. 226. Ga—Ti

Ti₂Ga и эвтектики β + Ti₂Ga. Количество обеих составляющих примерно одинаково. И, наконец, сплав с 33,3% (ат.) Ga (Ti₂Ga) плавится конгруэнтно.

1. A n d e r k o K. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 165—172.

Г,5329
0,4671

Ga—Ti. Галлий—титий *

Представленная на рис. 227 диаграмма построена по данным тщательно выполненного исследования 33 сплавов, выбранных во всем интервале концентраций [1]. Хотя растворимость Ga в Ti в твердом состоянии не определялась, обнаружено понижение температуры аллотропического превращения с 235 до 224° С свидетельствует об эвтектондном превращении.

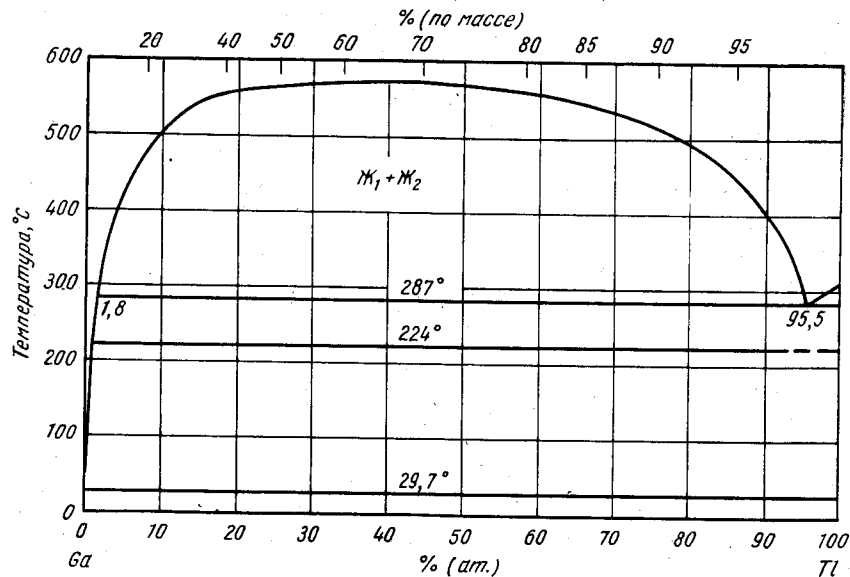


Рис. 227. Ga—Ti

руженное понижение температуры аллотропического превращения с 235 до 224° С свидетельствует об эвтектондном превращении.

1. P r e d e l B. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 663—667.

Г,4666
0,5334

Ga—U. Галлий—уран *

UGa₂ индцирован в предположении гексагональной решетки; $a = 4,21 \text{ \AA}$, $c = 4,01 \text{ \AA}$. Расчет интенсивности указывает на то, что соединение относится к пространственной группе *C6/mmm* [1].

Неизвестное ранее соединение UGa имеет ромбическую решетку; $a = 9,40 \text{ \AA}$, $b = 7,60 \text{ \AA}$, $c = 9,42 \text{ \AA}$, с 16 формульными единицами в элементарной ячейке. Соединение отнесено к пространственной группе *Smct* [1].

1. M a p k o в Е. Г., Л е в д и к В. А. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 644—649.

32

Ga—V. Галлий—ванадий

0,1362
Г,8638

Соединение V₃Ga, полученное дуговой плавкой, имеет кубическую решетку типа β-W; $a = 4,816 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1]. При изменении отношения компонентов от 3 : 1 до 5 : 1 период решетки соединения не изменялся. Отмечается, что соединение стабильно в широком интервале концентраций.

1. W o o d A. E. a. o. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 604—606.
2. B l u m b e r g W. E. a. o. Phys. Rev. Letters, 1960, v. 5, p. 149—152.

Г,8944
0,1056

Ga—Y. Галлий—иттрий

YGa₂ имеет гексагональную решетку типа AlB₂; $a = 4,198 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,095 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1].

1. H a s z k o S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

Г,6153
0,3847

Ga—Yb. Галлий—иттербий

Сообщается о безуспешной попытке получить соединение YbGa₂ [1]. Подобное соединение со структурой типа AlB₂ имеется в большинстве систем Ga с редкоземельными металлами.

1. H a s z k o S. E. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 201—202.

0,0279
Г,9721

Ga—Zn. Галлий—цинк *

Тщательное повторное исследование системы [1] с использованием термического анализа 22 сплавов в основном подтвердило данные предыдущих работ, обобщенные М. Хансеном и К. Андерко. Некоторые расхождения имеются в области диаграммы, богатой Ga. Эвтектика расположена при 3,7% (ат.) Zn и 25,4° С. Измерением твердости серии сплавов, содержащих 0—3% (ат.) Zn, определена растворимость Zn в Ga, равная примерно 0,85% (ат.) Zn. Судя по некоторому искажению элементарной ячейки, обнаруживаемому при рентгеновском анализе, растворимость Ga в Zn составляет 0,3—0,9% (ат.) Zn.

1. H e u m a n n T., P r e d e l B. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 90—95.

Г,8833
0,1167

Ga—Zr. Галлий—цирконий *

Диаграмма (рис. 228) построена по данным работ [1—3]. В работе [1] при исследовании трех сплавов обнаружены следующие соединения: ZrGa₃, образующееся по перитектической реакции при температурах выше 1000° С; Zr₅Ga₃, также образующееся по перитектической реакции, и соединение, существующее в виде первичных кристаллов в сплаве с 37,5% (ат.) Ga. Предположительный состав последнего соединения Zr₂Ga₃ [4]. В упоминавшихся работах [1—3] указывается на существование эвтектики $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta + \text{Zr}_5\text{Ga}_3$. Состав ее 15—20% (ат.) Ga [1] 21% (ат.) Ga [2]. Максимальная растворимость Ga в β-Zr составляет 8% (ат.).

3 Р. П. Эллиот, том II

33

Граница $\beta/(\beta + \text{Zr}_3\text{Ga})$ построена по данным металлографического исследования [2, 3]. Эвтектидная точка расположена при $\sim 850^\circ\text{C}$ и $\sim 1,6\%$ (ат.) Ga.

Zr_5Ga_3 имеет гексагональную решетку типа Mn_5Si_3 ; $a = 8,04 \text{ \AA}$, $c = 5,71 \text{ \AA}$; структура Zr_3Ga неизвестна [1].

Zr_2Ga_9 имеет ромбическую решетку типа Zr_2Al_3 ; $a = 5,512 \text{ \AA}$, $b = 9,451 \text{ \AA}$, $c = 13,764 \text{ \AA}$ [4].

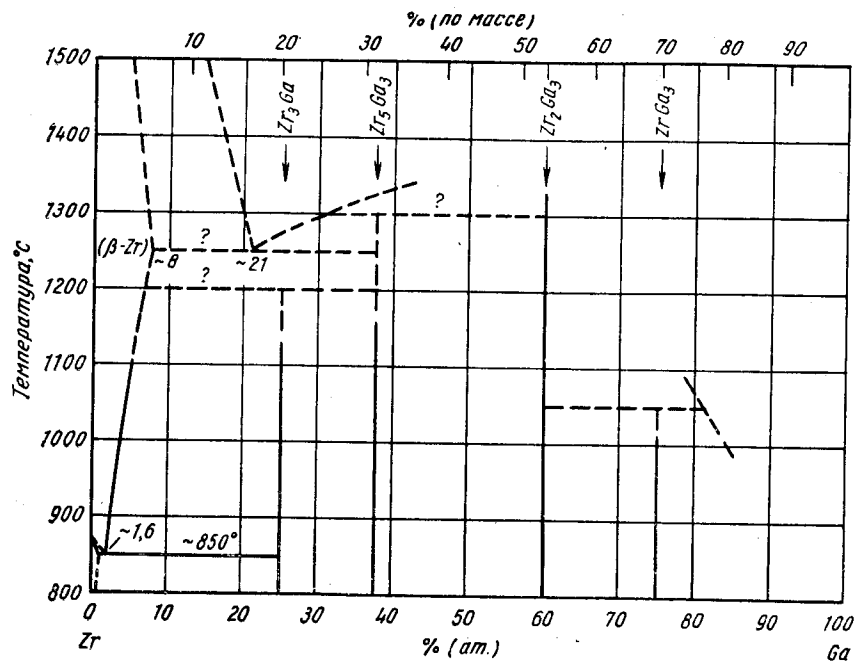


Рис. 228. Ga—Zr

1. Anderko K. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 165—172.
2. Betterton J. O. (Jr.), Easton D. S. U. S. At Energy Comm., ORNL—2839, 1959, p. 33—36.
3. Easton D. S., Betterton J. O. (Jr.) U. S. At. Energy Comm. ORNL—2988, 1960, p. 110—114.
4. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 512.

0,3358
1,6642

Gd—Ge. Гадолиний—германий

Сообщается о существовании следующих соединений: Gd_3Ge_2 и (или) Gd_2Ge , GdGe , Gd_2Ge_3 (?) и GdGe_3 и (или) GdGe_5 [1]. Необходимо отметить, что эти данные далеко не окончательные. GdGe имеет ромбическую решетку типа CrB ; $a = 4,175 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 3,960 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 10,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [2].

1. Moriarty J. L., Baenziger N. C. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга, А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 946—947.

34

2,1922
3,8078

Gd—H. Гадолиний—водород *

Диаграмма состояния Gd—H построена на основании изучения зависимости давления H_2 от количества водорода, абсорбированного Gd чистотой 99,7% (основная примесь O) при различных температурах [1]. Эксперимент проводили в системе с постоянным объемом. Растворимость H в Gd в твердом состоянии составляет 33% (ат.) при 800°C . В равновесии с граничным твердым раствором

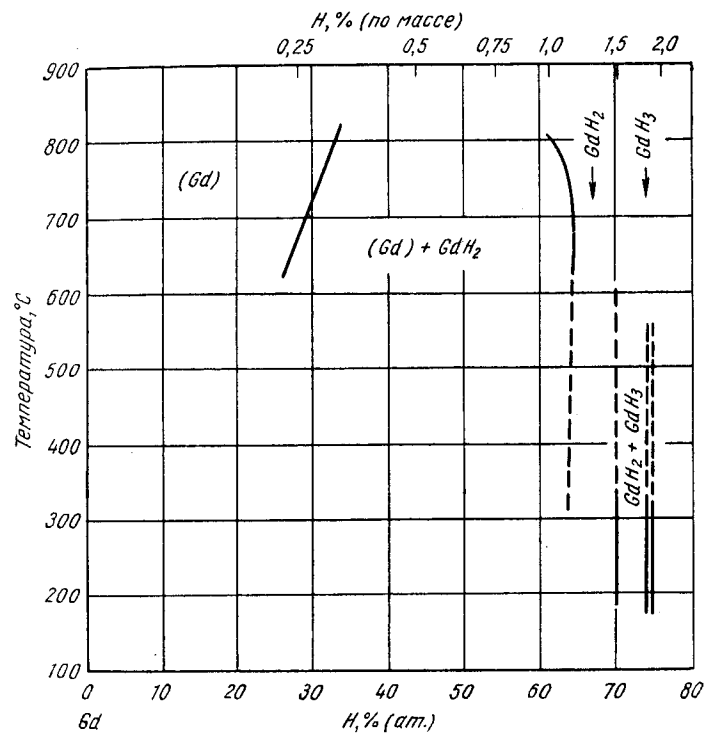


Рис. 229. Gd—H

находится гидридная фаза GdH_2 , имеющая заметную область гомогенности. Существует и вторая гидридная фаза GdH_3 , гомогенная в более узком интервале концентраций.

Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 229.

Гидрид GdH_2 имеет кубическую решетку, изотипную с CaF_2 ; $a = 5,303 \pm 0,001 \text{ \AA}$. GdH_3 , изотипный с PuH_3 , имеет гексагональную решетку; $a = 3,73 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [1].

Упругость диссоциации GdH_2 выражается зависимостью $\lg p$ (мм рт. ст.) = $9,72 - 10,250/T^\circ\text{K}$ [1].

1. Sturdy G. E., Mulford R. N. R. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1083—1087.

3*

35

1,8944
0,1056

Gd—Hg. Гадолиний—ртуть

Растворимость Gd в жидкой ртути определяли химическим анализом насыщенных растворов [1]. Получены следующие значения:

Растворимость, % (ат.)	1,006	0,650	0,406	0,230	0,114	0,047	0,015
Температура, °C	356	300	250	200	150	100	50

Приведенные данные рассчитаны методом наименьших квадратов. GdHg имеет кубическую решетку типа CsCl; $a = 3,719\text{Å}$ [2].

1. Messing A. F., Dean O. C. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2871, 1960, 21p.
2. Landelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,1368
1,8632

Gd—In. Гадолиний—индий

Обнаружено пять соединений: Gd_3In , Gd_2In , GdIn , Gd_2In_3 и GdIn_3 . GdIn_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 с периодом $a = 4,6103 \pm 0,0002\text{Å}$ [2], $4,601\text{Å}$ [3]. GdIn имеет кубическую решетку типа CsCl; $a = 3,830 \pm 0,001\text{Å}$ [2].

1. Moriarty J. L., Baenziger N. C. Неопубликованные данные; см. сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
3. Landelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

1,9098
0,0902

Gd—Ir. Гадолиний—иридий

GdIr_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,550 \pm 0,001\text{Å}$ [1].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,0538
1,9462

Gd—La. Гадолиний—лантан

Представленная на рис. 230 диаграмма состояния построена по данным дифференциального термического анализа, рентгеновского исследования и металлографического анализа ограниченного количества образцов для определения положения границ. Как видно, на диаграмме при высоких температурах существует область непрерывного твердого раствора β . Фаза β , имеющая о. ц. к. решетку, участвует в двух изотермических реакциях: перитектоидной $(\alpha\text{-Gd}) + \beta \rightleftharpoons (\alpha\text{-La})$ при $\sim 1025^\circ\text{C}$ и эвтектоидной $\beta \rightleftharpoons (\alpha\text{-La}) + (\alpha'\text{-La})$ при $\sim 855^\circ\text{C}$. При $\sim 840^\circ\text{C}$ в системе протекает еще одна эвтектоидная реакция: $(\alpha\text{-La}) + (\alpha\text{-Gd}) \rightleftharpoons \delta$. Сообщается, что « δ »-фаза имеет г. к. решетку типа Sm, периоды которой меняются с составом. При 30% (ат.) La $a = 3,667 \pm 0,001\text{Å}$, $c = 26,482 \pm 0,007\text{Å}$.

В работе [1] приводятся также значения периодов решетки нескольких сплавов со структурой $(\alpha\text{-Gd})$ и $(\alpha\text{-La})$. Диаграмму следует считать предположительной, так как требуются дополнительные исследования для уточнения ряда ее областей. Данные рентгеновского исследования [2] согласуются с предложенной диаграммой [1].

В работе [2] изучены также магнитные свойства ряда сплавов Gd—La [2].

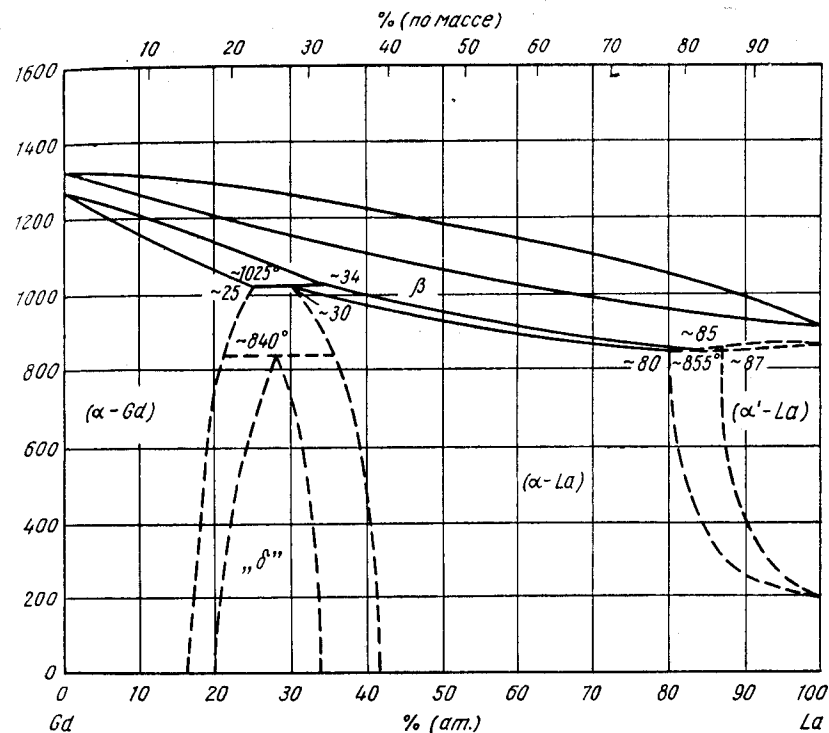


Рис. 230. Gd—La

1. Valletta R. M. Thesis Ph. D. Iowa State University of Science and Technology, 1959, 88p.
2. Thornburn W. C. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 110, p. 1298—1301.

0,8097
1,1903

Gd—Mg. Гадолиний—магний *

Диаграмма (рис. 231) построена по данным термического, металлографического и рентгеновского анализов. Сплавы выплавляли из 99,99%-ного Mg, 99,0%-ного Gd в индукционной печи или печи сопротивления [1]. Четыре соединения, обнаруженные в этой работе, не совпадают с четырьмя соединениями, о которых сообщается в более ранней работе (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Допускают также существование MgGd_2 , однако из-за низкой чистоты Gd обнаружить его металлографически оказалось невозможным [1]. Вместе с тем данные рентгеновского анализа указывают на то, что Gd находится в равновесии с MgGd . Поместив указанную диаграмму, авторы работы [1] вместе с тем заявляют: «На диаграмме показано, что соединение MgGd плавится конгруэнтно при $\sim 865^\circ\text{C}$. Однако сплавы, лежащие около этого соединения [80 и 90% (по массе) Gd], плавятся при температурах, близких к температуре плавления этого соединения. Это дает основание предполагать, что соединение образуется по перитектической реакции, а вместо эвтектики, показанной на диаграмме, проходит эвтектоидная реакция». По данным измерения микротвердости, максимальная рас-

творимость Gd в Mg составляет ~0,32—0,39% (ат.) [2—2,5% (по массе)] и уменьшается до 0,16—0,24% (ат.) [1—1,5% (по массе)] при комнатной температуре. MgGd имеет кубическую решетку типа CsCl ($a = 3,787\text{A}$ [2]), что хорошо совпадает с данными работы [1] ($a = 3,78\text{A}$). Mg_3Gd имеет кубическую решетку, $a = 7,31\text{A}$ [1]. Сообщается также, что Mg_2Gd имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 , однако периоды ее не приводятся [1].

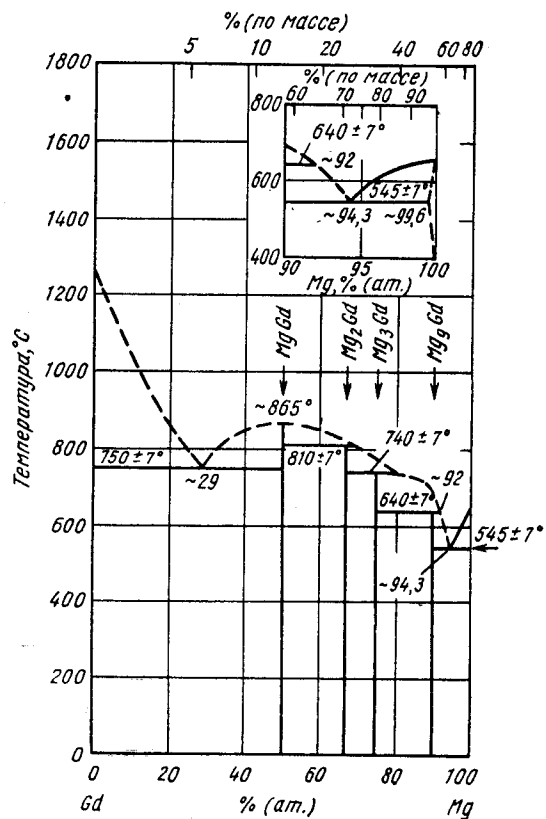


Рис. 231. Gd—Mg

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1734; предварительные данные см. Савицкий Е. М. и др. Цветные металлы, 1960, № 11, с. 59.
2. Iandelli A., Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,4568
1,5432

Gd—Mn. Гадолиний—марганец *

Рентгеновский и термический анализы и измерение магнитного момента указывают на существование в интервале 55,0—96,3% (ат.) [30—90% (по массе)] Mn невариантного взаимодействия при 1070° С и упорядочения ниже 900° С в интервале 41,7—74,1% (ат.) [20—50% (по массе)] Mn [1]. Отмеченные детали диаграммы не согласуются с соединениями, существующими в системе.

GdMn_2 , гомогенный при комнатной температуре в интервале 32—40% (ат.) Gd, имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 с периодом 7,724A [2], 7,732A [3], 7,73A [4] и 7,74A [1]. Вплоть до 880° С не наблюдалось полиморфизма GdMn_2 [2]. GdMn_5 имеет ромбическую решетку; $a = 7,23\text{A}$, $b = 4,41\text{A}$, $c = 3,13\text{A}$ [4]. GdMn_{12} , возможно, является третьим соединением, существующим в системе [5].

1. Hubbard W. M. a. o. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 368S—369S.
2. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.
3. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
4. Nassau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
5. Moriarty J. L., Baenziger N. C. Неопубликованные данные, см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

0,2147
1,7853

Gd—Mo. Гадолиний—молибден

В системе не существует промежуточных фаз [1].

1. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.

1,0492
2,9508

Gd—N. Гадолиний—азот *

Существование и структура GdN подтверждены работами [1, 2]. Периоды решетки GdN равны $4,999 \pm 0,002\text{A}$ [1] и $4,999\text{A}$ [2].

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 87—90.
2. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,2287
1,7713

Gd—Nb. Гадолиний—ниобий

Соединение в системе Gd—Nb не образуется [1].

1. Moriarty J. L., Baenziger L. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

0,4280
1,5720

[Gd—Ni. Гадолиний—никель *

Система исследована во всем интервале концентраций с использованием рентгеновского, термического и металлографического анализов [1, 2]. Обе предложенные диаграммы в основном согласуются. На обеих показаны три эвтектики и два плавящихся конгруэнтно соединения. Диаграмма на рис. 232 приведена по данным [1], так как при построении ее было исследовано большее количество сплавов. При построении диаграммы (см. рис. 232) соединение, идентифицированное как $\text{Gd}_2\text{Ni}_{15}$, показано как $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$.

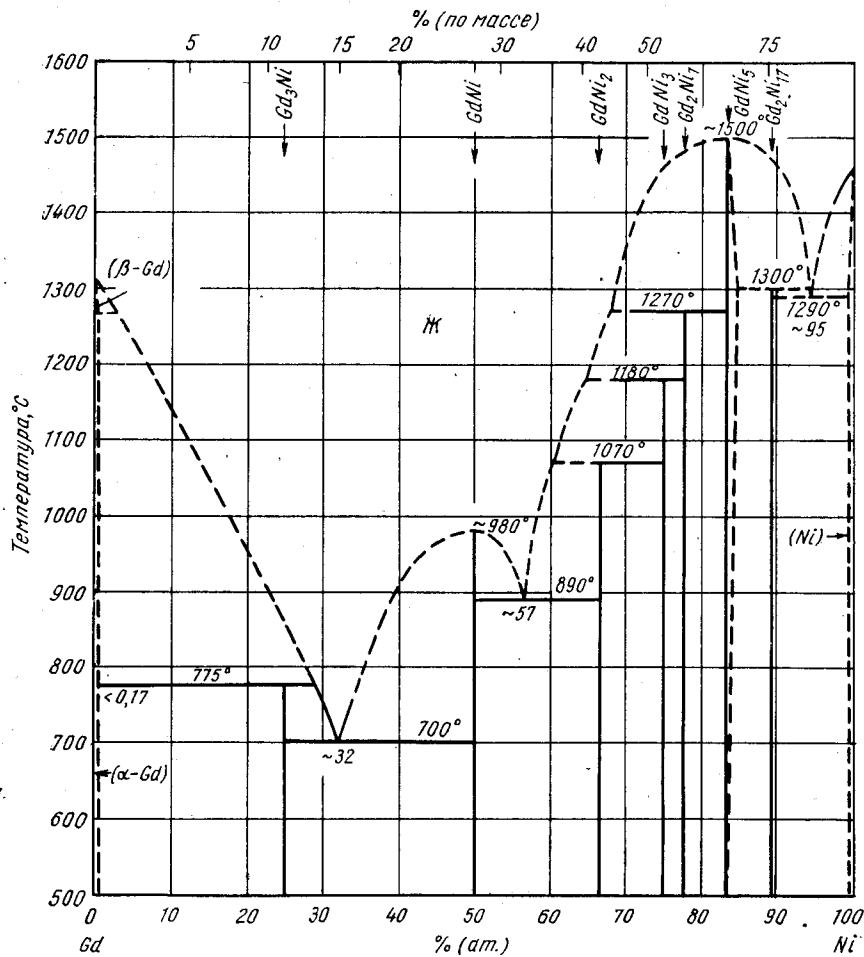
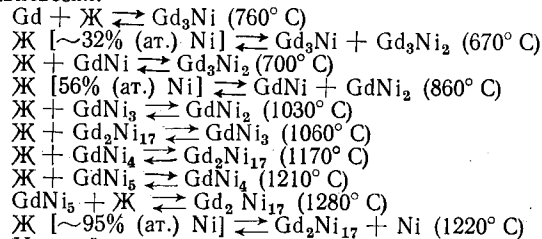


Рис. 232. Gd—Ni

На диаграмме, построенной в работе [2], показаны следующие неинвариантные равновесия:



На этой диаграмме, в отличие от диаграммы, предложенной в работе [1], имеются два образующихся перитектически соединения Gd_3Ni_2 и GdNi_4 . Температуры конгруэнтного плавления GdNi и GdNi_5 равны соответственно $\sim 1300^\circ \text{C}$ и $\sim 1500^\circ \text{C}$ [2].

Gd_3Ni имеет ромбическую решетку; $a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 6,70 \text{ \AA}$, $c = 6,23 \text{ \AA}$ [2]. Gd_3Ni_2 имеет тетрагональную решетку; $a = 7,28 \text{ \AA}$, $b = 8,61 \text{ \AA}$. Решетка GdNi ромбическая типа FeB ; $a = 5,428 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 4,353 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 6,931 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [3] или $a = 3,8 \text{ \AA}$, $b = 5,2 \text{ \AA}$, $c = 4,2 \text{ \AA}$ [2]. Соединение $\text{GdNi}_2 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [3] или $a = 3,8 \text{ \AA}$, $b = 5,2 \text{ \AA}$, $c = 4,2 \text{ \AA}$ [2]. Соединение GdNi_2 изоструктурно с MgCu_2 (г. ц. к.), период равен $7,2056 \pm 0,0009 \text{ \AA}$ [4], $7,22 \text{ \AA}$ [1], $7,27 \text{ \AA}$ [2], $7,202 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [5], $7,20 \text{ \AA}$ [6]. GdNi_3 имеет ромбоэдрическую решетку; $a = 4,25 \text{ \AA}$, $\alpha = 31^\circ 53'$ [2]. Решетка Gd_2Ni_7 ромбическая; $a = 6,05 \text{ \AA}$, $b = 6,22 \text{ \AA}$, $c = 7,03 \text{ \AA}$ [2]. GdNi_4 имеет гексагональную решетку, $a = 5,35 \text{ \AA}$, $c = 5,83 \text{ \AA}$ [2]. GdNi_5 имеет гексагональную решетку типа CaCu_5 ; $a = 4,9129 \pm 0,0008 \text{ \AA}$, $c = 3,9640 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ [4]; $a = 4,902 \text{ \AA}$, $c = 3,964 \text{ \AA}$ [1]; $a = 4,90 \text{ \AA}$, $c = 3,97 \text{ \AA}$ [2]; $a = 4,90 \text{ \AA}$, $c = 3,96 \text{ \AA}$ [6] и $a = 4,899 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,973 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]. Решетка $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ гексагональная, $a = 8,18 \text{ \AA}$, $c = 8,47 \text{ \AA}$ [2] или для $\text{Gd}_2\text{Ni}_{15}$ $a = 8,335 \text{ \AA}$, $c = 8,054 \text{ \AA}$ [1].

1. Copeland M., Kato H. В книге «Rare Earth Research» (Proceedings of the Second Conference) J. F. N a c h m a n, C. E. L u n d i n, eds., Gordon and Breach Science Publishers Inc., N. Y., 1962, p. 133—14. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—887, 1961, p. 4—6; Kato H., Armantrout C. E. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—873, 1960, p. 17—20 и USBM—U—819, 1961, p. 17—19.
2. Novy V. F. a. o. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 585—588.
3. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 946—947.
4. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
5. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.
6. Nassau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
7. Wernick J. H., Geller S. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 662—665.

0,9915
1,0085

Gd—O. Гадолиний—кислород

Gd_2O_3 существует в двух модификациях: С с о. ц. к. решеткой типа Mn_2O_3 [1—8] и В с моноклинной решеткой [8, 9]. Как сообщается в работе [2], превращение $\text{C} \rightleftharpoons \text{B}$ обратимо, однако в других работах [1, 8] показано, что превращение необратимо и В-модификация стабильна. Для температуры превращения приводятся следующие значения, $^\circ \text{C}$: 1225 [2], 1250 [8], 1000 [7], 1500—1600 [1] и 1400—1500 [9]. Сообщалось также и о существовании метастабильной гексагональной А-модификации. Температура плавления Gd_2O_3 $2350 \pm 5^\circ \text{C}$ [10] или $2330 \pm 20^\circ \text{C}$ [11]. Известен окисел GdO [12].

О. ц. к. решетка (типа Mn_2O_3) С- Gd_2O_3 имеет период: 10,798 \AA [1], 10,818 \AA [3], $10,813 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [4], 10,8122 \AA [8], 10,79 \AA [5] или 10,79 \AA [6]. В-модификация имеет моноклинную решетку; $a = 14,061 \pm 0,013 \text{ \AA}$, $b = 3,566 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 8,760 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $\beta = 100,10 \pm 0,08^\circ$ [9] или $a = 14,06$, $b = 3,572 \text{ \AA}$, $c = 8,75 \text{ \AA}$, $\beta = 100,10^\circ$ [8]. А-модификация имеет гексагональную решетку; $a = 3,76 \text{ \AA}$, $c = 5,89 \text{ \AA}$ [8].

1. I a n d e l l i A. Gazz. Chim. Ital., 1947, v. 77, p. 312—318.
2. W a r s h a w I., R o y R.: J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051; W a r s h a w I. Thesis. Pennsylvania State University, 1961, 114p.
3. B r a u e r G., G r a d i n g e r H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.
4. T e m p l e t o n D. H., D a u b e n C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5237—5239.
5. Z a c h a r i a s e n W., Norsk. Geol. Tidsskr., 1927, v. 241, p. 310—316.
6. B o m m e r H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 273—280.

7. Jorba M. P. a. o. Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 1961, v. 84, p. 401—402.
8. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960; v. A64, p. 309—316.
9. Guentert O. J., Mozzi R. L. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 746.
10. Curtis C. E., Johnson J. R. J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, p. 15—19.
11. Wisnyi L. G., Pijanowski S. U. S. At. Energy Comm., 1956, KAPL—1564, p. 10—11.
12. Brewer L. Chem. Rev., 1953, v. 52, p. 51.

1,9174
0,0826

Gd—Os. Гадолиний—осмий

GdOs₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,319 \pm 0,002$ А, $c = 8,838 \pm 0,002$ А [1]. Структура экваторного сплава не кубическая и не относится к типу CsCl [2].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,7057
1,2943

Gd—P. Гадолиний—фосфор

GdP имеет г. ц. к. решетку типа NaCl; $a = 5,723$ А [1].

1. Iandelli A. В сб. «Rare Earth Research», E. V. Kleber (ed.), The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

1,8803
0,1197

Gd—Pb. Гадолиний—свинец

Соединение GdPb₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃, $a = 4,828$ А [1].

1. Iandelli A. Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci, Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

1,8340
0,1660

Gd—Pd. Гадолиний—палладий

GdPd₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃, $a = 4,090$ А [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

1,9051
0,0949

Gd—Pt. Гадолиний—платина

Как показал рентгеновский анализ [1], в системе существуют промежуточные фазы GdPt, GdPt₂, GdPt₃ и, возможно, Gd₂Pt₃ и GdPt₃.

GdPt имеет ромбическую решетку типа FeB; $a = 5,574 \pm 0,005$ А, $b = 4,458 \pm 0,003$ А, $c = 7,164 \pm 0,003$ [2].

GdPt₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂ с периодом $7,637 \pm 0,001$ А [3], $7,577$ [4, 5], $7,6349 \pm 0,0008$ А [6].

1. Moriarty J. L., Baenziger N. C. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. X. Спеддинга и А. X. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 946—947.
3. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
4. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.
5. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
6. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.

1,8129
0,1871

Gd—Pu. Гадолиний—плутоний

Добавки Gd не стабилизируют δ-Pu при закалке до комнатной температуры [1].

1. Gshneidner K. A. (Jr.) a. o. (eds.), Plutonium, 1960, Cleaver—Hume Press, Ltd, London, 1961, p. 134—142.

0,1832
1,8168

Gd—Rh. Гадолиний—родий

GdRh₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂, $a = 7,514 \pm 0,001$ А [1].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, v. 651—654.

0,1883
1,8117

Gd—Ru. Гадолиний—рутений

GdRu₂ имеет гексагональную решетку, изотипную с MgZn₂ [1, 2]; $a = 5,271 \pm 0,002$ А, $c = 8,904 \pm 0,002$ А [1]. Структура экваторного сплава не кубическая и не относится к типу CsCl [3].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm., 1960, ANL—6330, p. 156—158.
3. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,6895
1,3105

Gd—S. Гадолиний—сера

GdS имеет г. ц. к. решетку типа NaCl; $a = 5,574$ А [1], $a = 5,563$ А [2, 3].

Gd₂S₃ существует в двух модификациях. α стабильна до $950 \pm 150^\circ$ С. При этой температуре происходит превращение $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. γ стабильна до температуры плавления ($\sim 1885^\circ$ С) [1, 4]. Кристаллическая структура α-Gd₂S₃ неизвестна [1]. γ-Gd₂S₃ имеет о. ц. к. решетку типа Th₃P₄; $a = 8,387$ А [1, 4]. Сульфид Gd₂S₃ гомогенен в небольшом интервале концентраций. Отсутствуют какие-либо указания на существование соединения Gd₃S₄ [4].

GdS₂ гомогенен до состава GdS_{1,90} [5], решетка его тетрагональная; $a = 7,85$ А, $c = 7,96$ А [1]; $a = 7,83$ А, $c = 7,96$ А [5].

1. Flahaut J. e. a. Compt. Rend., 1957, v. 245, p. 2291—2293.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», E. V. Kleber (ed.). The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

3. I a n d e l l i A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci., Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
4. P i c o n M. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 221—228.
5. F l a h a u t J. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1917—1920.

0,1112
1,8888

Gd—Sb. Гадолиний—сурьма

GdSb имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 6,217 \text{ \AA}$ [1, 2]; температура плавления $>1000^\circ \text{C}$ [2].

1. I a n d e l l i A. В книге «Rare Earth Research», E. V. K l e b e r (ed.), The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.
2. B r i x n e r L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.

0,2982
1,7018

Gd—Se. Гадолиний—селен

Обобщая данные работ [1—6], можно сказать, что в системе Gd—Se образуются те же соединения, что и в системах других редкоземельных элементов с Se: GdSe, твердый раствор от Gd_3Se_4 до Gd_2Se_3 [57,1—60% (ат.) Se] и твердый раствор от $\text{Gd}_2\text{Se}_{3,6}$ до GdSe_2 [64,3—66,7% (ат.) Se].

GdSe, полученный синтезом элементов [1—3] или восстановлением оксида алюминием в присутствии Se [4], имеет г. ц. к. структуру типа NaCl с периодом 5,758 \AA [1], 5,781 \AA [2], 5,79 \AA [3], 5,772 [4]. Данные по температуре плавления GdSe заметно различаются: 2160°C [1] и $1860—1865^\circ \text{C}$ [3].

Сообщается [5], что распад Gd_2Se_3 при $1200—1700^\circ \text{C}$ сопровождается образованием серии твердых растворов с составом от Gd_4Se_5 до Gd_3Se_4 . Кристаллическая структура их о. ц. к. типа Th_3P_4 с соответствующим количеством вакантных позиций Gd, $a = 8,717 \text{ \AA}$ (Gd_3Se_4). Эти данные подтверждаются и другой работой [3], в которой и Gd_3Se_4 , и Gd_2Se_3 относятся к одинаковому структурному типу Th_3P_4 . Однако в работе [1] со стороны Gd_2Se_3 , обогащенной Gd, обнаружена эвтектика, которая несовместима с существованием Gd_3Se_4 . Определенная химическим анализом концентрация эвтектики равна 56% (ат.) [39% (по массе)] Se [1]. Период решетки Gd_2Se_3 равен $8,72 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Методом газопереноса приготовлены сплавы, лежащие на границе области твердого раствора $\text{Gd}_2\text{Se}_{3,6}$. Селенид Gd_2Se_4 был получен синтезом элементов.

$\text{Gd}_2\text{Se}_{3,6}$ имеет тетрагональную решетку ($a = 8,15 \text{ \AA}$, $c = 8,36 \text{ \AA}$), изоморфную с другими подобными соединениями в системах редкоземельных элементов и Se [6]. По предварительным данным [1], Gd_2Se_4 был проиндифицирован в предположении ромбической ячейки; $a = 7,27 \text{ \AA}$, $b = 4,03 \text{ \AA}$ и $c = 8,30 \text{ \AA}$.

1. V i c k e r y R. C., M u i r H. M. В книге «Rare Earth Research» E. V. K l e b e r (ed.), The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 223—231.
2. I a n d e l l i A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
3. M i l l e r J. F. a. o. В книге «Rare Earth Research» (Proceedings of the Second Conference), J. F. N a c h m a n, C. E. L u n d i n (eds.), Gordon and Breach Science Publishers Inc. N. Y., 1962, p. 233—248.
4. G u i t t a r d M., B e n a c e r r a f A. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2589—2591.
5. B e n a c e r r a f A., G u i t t a r d M. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2012—2014.
6. B e n a c e r r a f A. e. a. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 1672—1675.

44

0,7482
1,2518

Gd—Si. Гадолиний—кремний

Сообщается о существовании при $\sim 58\%$ (ат.) Si нестехиометрического силицида GdSi_2 . Ниже $400 \pm 25^\circ \text{C}$ он имеет ромбическую решетку ($a = 4,09 \text{ \AA}$, $b = 4,01 \text{ \AA}$, $c = 13,44 \text{ \AA}$), а выше $400 \pm 25^\circ \text{C}$ — тетрагональную типа ThSi_2 ; $a = 4,10 \text{ \AA}$, $c = 13,61 \text{ \AA}$ (при 460°C) [1]. В работе [2] высказывается предположение о том, что богатое кремнием соединение имеет состав Gd_3Si_5 , а сплав с 67% (ат.) Si имеет двухфазную структуру Si + Gd_3Si_5 . Подтвержден также и диморфизм силицида Gd_3Si_5 (однако имеются расхождения с работой [1] в определении типа решетки): одна модификация гексагональная ($a = 3,877 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 4,172 \pm 0,001 \text{ \AA}$), другая — ромбическая ($a = 4,09 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $b = 4,01 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 13,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Температура плавления « GdSi_2 » 1540°C [3] или 1500°C [4].

Сообщается о существовании эвтектики при 85,3% (ат.) [97% (по массе)] Gd и соединения Gd_5Si_3 ; растворимость Si в Gd $< 0,56\%$ (ат.) [0,1% (по массе)] [5].

1. P e r r i J. A. a. o. J. Chem. Phys., 1959, v. 63, p. 616—619. P e r r i J. A. a. o. ibid., 1959, v. 63, p. 2073—2074.
2. L u n d i n C. E. В книге «Rare Earth Research», E. V. K l e b e r (ed.), The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 306—313.
3. B i n d e r I. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, p. 287—292.
4. G r i n t h a l R. D. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 59—61.
5. K a t o H., C o p e l a n d M. I. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—887 (QPR 13), 1961, p. 4—5.

1,9393
0,0607

Gd—Ta. Гадолиний—тантал

В системе отсутствуют промежуточные фазы [1, 2]. При плавке в танталовом тигле Gd поглощает $< 0,088\%$ (ат.) [0,1% (по массе)] Ta. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии очень мала [2].

1. B a e n z i g e r N. C., M o r i a r t y J. L. (Jr.). Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
2. Г ш н е й д н е р К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,0909
1,9091

Gd—Te. Гадолиний—теллур

В работе [1] исследованы соединения, образующиеся в системе. Обнаружено четыре соединения: GdTe , Gd_3Te_4 (гомогенное до состава Gd_2Te_3), GdTe_2 и GdTe_4 . GdTe плавится при $1870 \pm 30^\circ \text{C}$, Gd_3Te_4 — при $1410 \pm 30^\circ \text{C}$ и « Gd_2Te_3 » при $1505 \pm 30^\circ \text{C}$. Из-за испарения Te температуры плавления GdTe_2 и GdTe_4 определить не удалось. Можно предполагать, что GdTe испытывает эвтектоидный распад, так как в результате спекания эквиатомной смеси при 1300°C образуется соединение GdTe , а при температуре спекания 800°C в сплаве обнаруживаются две равновесные фазы: Gd и Gd_3Te_4 .

GdTe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl [1, 2], $a = 6,139 \text{ \AA}$ [2]. По другим данным, решетка GdTe моноклинная; $a = 8,623 \text{ \AA}$, $b = 9,053 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 1'$ [3]. Структура соединения Gd_3Te_4 не определена. Предполагается, что оно имеет ромбическую структуру [1]. GdTe_2 имеет тетрагональную решетку; $a = 9,10 \text{ \AA}$, $c = 9,30 \text{ \AA}$; GdTe_4 имеет ромбоэдрическую решетку; $a = 13,0 \text{ \AA}$, $\alpha = 25^\circ 30'$ [1].

1. M i l l e r J. F. a. o. В книге «Rare Earth Research» (Proceedings of the Second Conference), J. F. N a c h m a n, C. E. L u n d i n (eds.), Gordon and Breach Science Publishers Inc., N. Y., 1962, p. 233—248.

45

2. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 1960, v. 29, p. 62—69.
 3. Brizner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.

0,5164
 T,4836

Gd—Ti. Гадолиний—титан

Диаграмма, представленная на рис. 233, построена в результате изучения сплавов, выплавленных в дуговой печи из более чем 99%-ного Gd и электролитического Ti [1]. В работе использованы данные рентгеновского, термического и

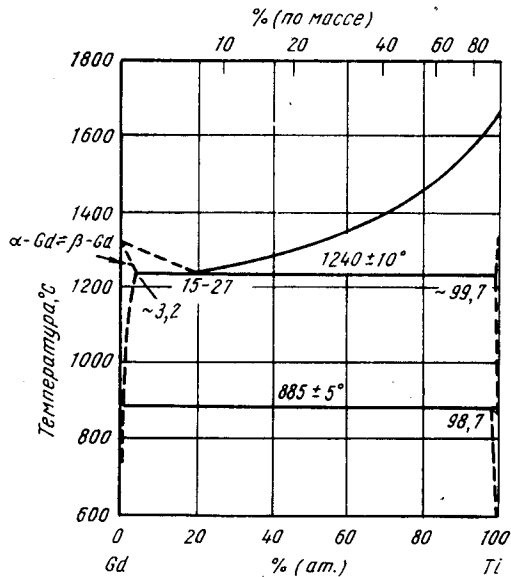


Рис. 233. Gd—Ti

металлографического анализа, резистометрических измерений и определения температур плавления.

В работе [2] сообщается, что в системе отсутствуют соединения, а взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии очень мала. Gd повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения Ti до $900 \pm 3^\circ \text{C}$, при которой происходит перитектоидная реакция [3]. Растворимость Gd как в α -, так и в β -Ti меньше 0,09% (ат.) [0,3% (по массе)]. Имеется неподтвержденное экспериментальными данными сообщение [4] о существовании области несмешиваемости в жидком состоянии.

1. Croeni J. G. a. o. U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 5796, 1961, 14p.
2. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
3. Love B. WADC Tech. Rept. 57—666, pt. 11, 1959; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
4. Векс R. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

Gd—Tl. Гадолиний—таллий

T,8862
 0,1138

В системе обнаружено три соединения: Gd_2Tl , GdTl и GdTl_3 [1]. GdTl имеет кубическую решетку типа CsCl , $a = 3,7797 \pm 0,0009 \text{ \AA}$ [2]. Решетка GdTl_3 кубическая типа AuCu_3 , $a = 4,696 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [2].

1. Moriarty J. L., Baenziger N. C. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.

T,8189
 0,1811

Gd—U. Гадолиний—уран

Gd и U не смешиваются в жидком состоянии [1, 2]. Растворимость Gd в U уменьшается от 0,23% (ат.) [0,15% (по массе)] при 1250°C до 0,11% (ат.) [0,075% (по массе)] при 1150°C [1]. По другим данным, растворимость Gd в U при 1200°C составляет 0,15% (ат.) [0,1% (по массе)] [2]. Растворимость Gd в α -U менее 0,08% (ат.) [3].

1. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter, 1957, WASH—704, см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 26.
4. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 199, v. 215, p. 336—338.
3. Berndt A. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 214—217.

0,4885
 T,5115

Gd—V. Гадолиний—ванадий

В системе не обнаружено промежуточных соединений [1—3]. В жидких сплавах на основе одного из компонентов растворимость другого компонента ограничена [1]. Сообщается о разрыве растворимости в жидком состоянии в богатой ванадием части диаграммы [4]. Растворимость Gd в V в твердом состоянии должна быть очень небольшой [1, 3]. Предполагается изоморфизм с системой Y—V [4].

Более подробные данные о растворимости даны в работе [1]: если судить по содержанию Gd в закристаллизовавшейся ванадиевой части расплава, растворимость Gd в жидком V мала, а растворимость V в жидком Gd примерно 14% (ат.). Температуры затвердевания богатых V и Gd расплавов не более чем на 3 град отличаются от температуры плавления чистых компонентов. После отжига при 950°C в твердом V не обнаружено выделений Gd. То, что в результате совместной плавки V и Gd период решетки первого изменяется, связывают с раскисляющим действием Gd. По той же причине заметно уменьшается твердость загрязненного V после плавки с Gd.

1. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69p.; Komjathy S. J. Less—Common Metals, 1961, v. 3, p. 468—488.
2. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
3. Kato H., Copeland M. I. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—887 (QPR 13), 1961, p. 4.
4. Lundin C. E., Klodt D. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга, и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

1,9322
0,6678

Gd—W. Гадолиний—вольфрам

В системе не образуется соединений [1].

1. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.

0,2476
1,7524

Gd—Y. Гадолиний—иттрий

Диаграмма состояния (рис. 234) построена по данным работы [1]. В работе использованы термический и рентгеновский анализы и ограниченное микроскопическое исследование для определения положения границ. И низкотемпературные г. к., и высокотемпературные о. ц. к.-модификации элементов образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов. Промежуточных фаз в системе не существует. В работе [1] приводятся графики зависимости периода решетки и плотности сплавов от концентрации. В работе [2] изучены магнитные свойства некоторых сплавов Gd—Y.

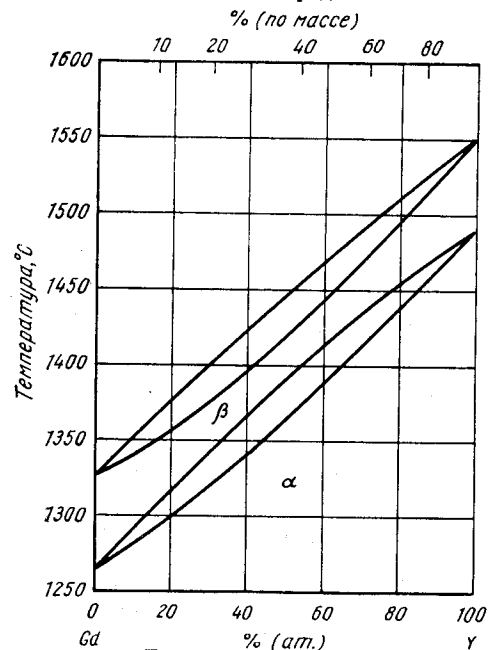


Рис. 234. Gd—Y

1. Valletta R. M. Thesis Ph. D. Iowa State University of Science and Technology, 1959, 88p.
2. Thornburn W. C. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 110, p. 1298—1301.

0,3813
1,6187

Ga—Zn. Гадолиний—цинк

Соединение GdZn имеет кубическую решетку типа CsCl, $a = 3,601 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci, Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,2366
1,7634

Gd—Zr. Гадолиний—цирконий

Приведенная на рис. 235 диаграмма построена по данным исследования сплавов, выплавленных в дуговой печи из более чем 99%-ного Gd и иодидного Zr. Определялась температура плавления сплавов, проведены термический, металлографический и рентгеновский анализы [1]. В других работах сообщается, что диаграмма состояния Gd—Zr простая, эвтектического типа [2], что в системе не образуются соединения [3]. Оба утверждения согласуются с предложенной диаграммой [1]. В упомянутых работах, однако, обнаружена растворимость Zr

в Gd. В работе [3] этот вывод основан на заметном изменении периода решетки. Согласно диаграмме состояния [1], растворимость Zr в Gd «очень мала». Gd повышает температуру аллотропического превращения Zr до перитектоидной [4]. Хотя примесные фазы не позволили металлографическим методом точно определить температуру и концентрацию перитектоида [4], все же полученные результаты близки к данным работы [1]. Zr не влияет на аллотропическое превращение Gd [1].

1. Copeland M. I. a. o. U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 5850, 1961, 13p.
2. Love B. WADD Tech. Rept. 60—74, 1960, pt 1, p. 29.
3. Baenziger N. C., Moriarty J. L. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 948—950.
4. Uy J. C. a. o. Rensselaer Polytechnic Institute, Final Report on Contract AT (301)—2159, 1961, 80p.

1,8575
2,1425

Ge—H. Германий—водород

Химическим путем можно получить соединения между Ge и H. В литературе, однако, не указывается, равновесны ли эти соединения. В табл. 21 перечислены все соединения этого типа, упоминавшиеся в литературе. Сообщается [3], что температуру кипения соединений можно выразить эмпирической зависимостью. В обзоре [4] упоминается о существовании соединений $(\text{GeH})_x$ и $(\text{GeH}_2)_x$.

ТАБЛИЦА 21. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ГИДРИДОВ

Соединение	Температура, °C		
	плавления	кипения	Источники
Ge_5H_{12}	—	+234	[1]
Ge_4H_{10}	—	+176,9	[1]
Ge_3H_8	—105,6	+110,5	[2]
Ge_2H_6	—109	+29	[2]
GeH_4	—	—	[2]

1. Amberger E. Angew Chem., 1959, Bd 71, S. 372—373.
2. Dennis L. M. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1924, v. 46, p. 657—674.

- English W. D., van Nicholls R. V. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2764—2765.
- Johnson O. H. Chem. Rev., 1952, v. 51, p. 431—469.

1,6091
0,3909

Ge—Hf. Германий—гафний *

Диаграмма состояния (рис. 236) взята из работы [1], в которой экспериментальные данные отсутствуют. Проведено рентгеновское исследование системы, изучено 8 литых или спеченных сплавов, приготовленных из Ge высокой чистоты

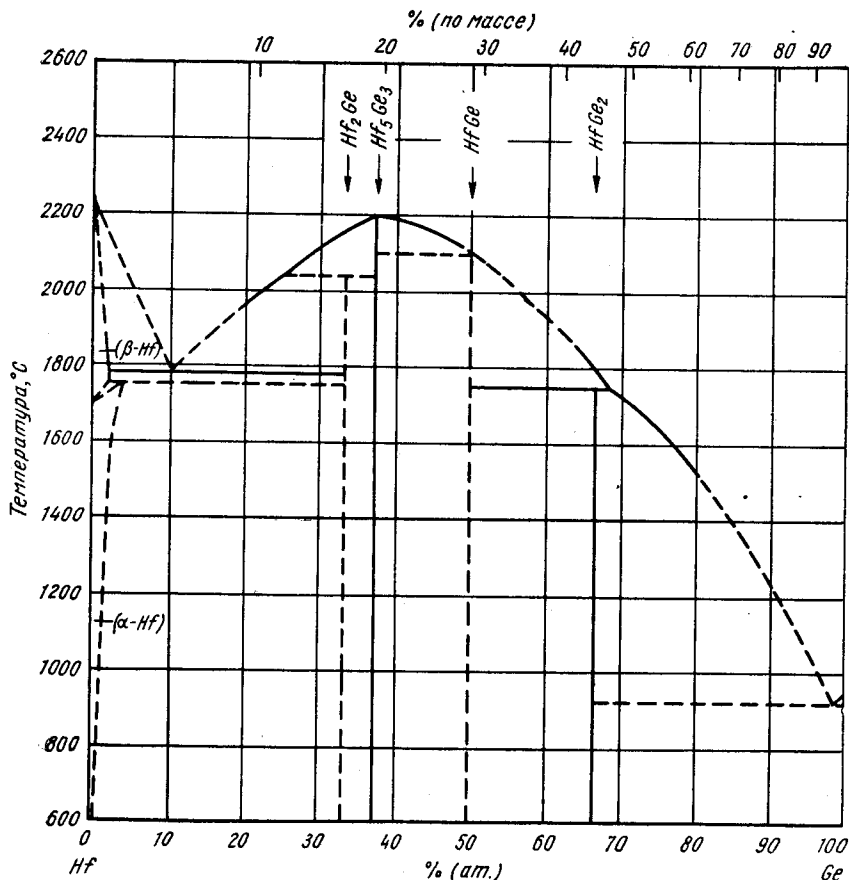


Рис. 236. Ge—Hf

и Hf с примесью 2,2% Zr [2]. На диаграмме мало данных о температурах плавления сплавов. Построена она в предположении аналогии с системами Zr—Ge и Hf—Si.

Hf₂Ge имеет тетрагональную решетку типа CuAl₂; $a = 6,587 \text{ \AA}$, $c = 5,37 \text{ \AA}$ [2]. Решетка Hf₅Ge₃ гексагональная типа Mn₅Si₃ [2, 3]; $a = 7,87 \text{ \AA}$, $c = 5,55 \text{ \AA}$; $a = 7,91 \text{ \AA}$, $c = 5,54 \text{ \AA}$ (разница в значениях периодов решетки связана, ве-

50

роятно, с различным содержанием примесей) [2]; $a = 7,88 \text{ \AA}$, $c = 5,537 \text{ \AA}$ [3% (ат.) C] [3]. Соединение стабилизируется в присутствии примесей [2, 3]. HfGe имеет ромбическую решетку типа FeB [2]. В работе [2] подтверждено существование соединения HfGe₂.

- Nowotny H. u. a. Radex Rundschau, 1960, Bd 6, S. 367—372.
- Nowotny H. u. a. Monatsh. Chem., 1960, Bd 91, S. 270—275.
- Parthe E. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 559—560.

1,8012
0,1988

Ge—In. Германий—индий *

Повторно исследована растворимость Ge в жидком In [1, 2]. Полученные данные подтверждают ликвидус диаграммы, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 419). Результаты работы [1] согласуются с данными, приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [2]), а работы [2] — с их же данными (см. т. II [1]) в интервале от 0 до 50% (ат.) Ge. По данным работы [1] и М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]) рассчитано положение эвтектики 157° C, 0,05% (ат.) Ge [3].

В табл. 22 приведены значения растворимости In в Ge [2, 4, 5]. Данные первых двух работ хорошо согласуются между собой и заметно отличаются от данных работы [5].

ТАБЛИЦА 22. РАСТВОРИМОСТЬ In В ТВЕРДОМ Ge

Температура °C	Растворимость, % (ат.) In·10 ⁻³			Температура °C	Растворимость, % (ат.) In·10 ⁻³		
	[2]	[4]	[5]		[2]	[4]	[5]
932	0,616	—	—	700	—	45	4,5—8,6
931	2,48	—	—	620	66	58	61—122
925	4,66	—	—	600	—	—	6,8
900	—	8	—	510	—	65	—
874	1,06	—	—	500	—	70	—
800	—	30	91	400	—	—	—
797	13,8 · 10 ⁻²	—	—	300	—	—	<23

- Hassion F. X. Неопубликованные данные, цит. см. [3].
- Журкин Б. Г. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, № 5, с. 86—90.
- Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
- Thurmond C. D. a. o. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 799—800; Klemm W. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1948, Bd 256, S. 239.
- Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233; см. John H. J. J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 741.

1,5752
0,4248

Ge—Ir. Германий—иридий *

Структура образующихся в системе фаз изучалась с помощью рентгеновского анализа порошков и монокристаллов сплавов Ge с 60, 44, 43 и 20% (ат.) Ir, подвергнутых термообработке при 520—1000° C [1]. Получены следующие результаты: IrGe имеет ромбическую решетку типа B31, что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [1]); решетка Ir₄Ge₅ тетрагональная, $a =$

4*

51

$= 5,64 \text{ \AA}$, $c = 4 \times 4,56 \text{ \AA}$; Ir_3Ge , изотипен с Ir_3Sn_7 ; IrGe_4 имеет гексагональную решетку, $a = 6,211 \text{ \AA}$, $c = 7,77_2 \text{ \AA}$ [1].

В этой работе имеются некоторые данные о взаимосвязи фаз в системе, однако их недостаточно для построения диаграммы состояния. В сплаве с 40% (ат.) Ge появляется эвтектидная (или эвтектическая) структура, возможно $(\text{Ir}) + \text{IrGe}$. При этой концентрации допускается существование высокотемпературной фазы типа $B8$. В сплаве с 56% (ат.) Ge имеются две фазы: IrGe и Ir_3Ge_7 , а в сплаве с 57% (ат.) Ge обнаруживаются три фазы: Ir_3Ge_4 (?), Ir_4Ge_5 и Ir_3Ge_7 . При 80% (ат.) Ge фаза Ir_3Ge_7 находится в равновесии с IrGe_4 .

1. Bhan S., Schubert K. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 327—339.

0,2688
1,7312

Ge—К. Германий—калий *

Кристаллическую структуру KGe определяли в работах [1—3]. Соединение имеет кубическую решетку и содержит в элементарной ячейке 32 формульные единицы. Наиболее точен период решетки, равный $12,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$ [1]. В результате исследования монокристаллов определено положение атомов в элементарной ячейке, соединению приписана группа $P43n$.

При нагревании в высоком вакууме KGe разлагается до KGe_4 — соединения с кубической решеткой ($a = 13,9 \text{ \AA}$) [2].

1. Busmann E. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 82.
2. Schafer R., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 214—220.
3. Busmann E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 31, S. 90—106.

1,7182
0,2818

Ge—La. Германий—лантан

LaGe_2 имеет о. ц. тетрагональную решетку типа ThSi_2 ; $a = 4,330 \text{ \AA}$, $c = 14,255 \text{ \AA}$ [1]. В работе [2] сообщается, что LaGe_2 имеет ромбически искаженную решетку типа ThSi_2 , периоды ее не указаны.

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, paper 3F, 11p.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 89.

1,0195
2,9805

Ge—Li. Германий—литий

В результате диффузионного взаимодействия смесей Ge и Li различного состава получены соединения Li_3Ge и Li_4Ge . Оба соединения плавятся конгруэнтно соответственно при 800 ± 10 и $750 \pm 10^\circ \text{C}$ [1]. Твердый раствор на основе Ge и Li_3Ge образуют эвтектику при $49 \pm 5\%$ (ат.) Li и $525 \pm 10^\circ \text{C}$. Сообщается [2], что богатое Li соединение имеет скорее всего состав $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, а не LiGe_4 , и что структура его о. ц. к., изотипная с $\text{Cu}_{16}\text{Si}_4$; $a = 10,783 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

В табл. 23 приведены данные по растворимости Li в Ge в твердом состоянии [1, 3]. Максимальная растворимость $1,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-2}\%$ (ат.) Li достигается при 800°C . Коэффициент распределения Li, по различным данным, колеблется от 0,002 до 0,01 [1, 4, 5].

52

ТАБЛИЦА 23. РАСТВОРИМОСТЬ Li В ТВЕРДОМ Ge

Температура, °C	Растворимость Li		Литературный источник	Температура, °C	Растворимость Li		Литературный источник
	% (ат.)	число атомов на 1 см^3			% (ат.)	число атомов на 1 см^3	
900	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{18}$	[1, 5]	400	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	[3]
800	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{18}$	[1, 5]	300	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{16}$	[3]
700	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{18}$	[1, 5]	200	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	[3]
600	$8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	[1, 5]	100	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	[3]
500	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	[3]				

1. Pell E. M. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 74—76.
2. Гладышевский Е. И., Крипякевич П. П. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 574—576.
3. Morin F. J., Reiss H. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 196—209.
4. Burton J. A., Morin F. J. Неопубликованные данные, см. Fuller C. S., Ditzenberger J. A. Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 193.
5. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

0,1211
1,8789

Ge—Mn. Германий—марганец *

Данные рентгеновского анализа порошков и изучения магнитных свойств сплавов, приготовленных из 99,9%-ного Mn и 99,99999%-ного Ge [1], указывают на необходимость пересмотра предложенной ранее диаграммы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]).

Диаграмма на рис. 237, за исключением интервала 21,8—35,7% (ат.) Ge, не отличается от диаграммы, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 421). В указанном интервале она перестроена согласно данным работы [1]. Фаза ξ — высокотемпературная модификация Mn_5Ge_2 , имеет область гомогенности, сужающуюся при понижении температуры. Магнитные свойства ξ -фазы аномальны, что связано, возможно, с антиферромагнетизмом этого соединения. Такую же аномалию магнитных свойств, связанную с антиферромагнетизмом, обнаруживает и высокотемпературная ϵ -фаза ($\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$), тогда как низкотемпературная модификация ϵ_1 ферромагнитна. Высказано предположение о том, что более вероятен состав этой фазы $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}$ [1]. Обнаружена k -фаза с очень узким интервалом гомогенности [1]. Фаза является ферромагнетиком типа N . По положению она соответствует низкотемпературной фазе Mn_5Ge_2 (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Изучение большого количества чистых сплавов, содержащих до 60% (ат.) Mn, подтверждает, что на участке 0—50% (ат.) Mn существуют только 2 фазы: твердый раствор на основе Ge и Mn_3Ge [2]. При 113°K Mn_3Ge_2 испытывает превращение первого рода [3]. Работа [1] помогла значительно яснее представить строение диаграммы на участке Mn_3Ge_2 — $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$, хотя, как указывает сам автор, предложенную им диаграмму невозможно полностью согласовать с магнитными свойствами сплавов. Необходимо дальнейшее исследование с использованием термического и металлографического анализов.

Коэффициент распределения для растворимости Mn в Ge в твердом состоянии составляет $\sim 10^{-6}$ [4].

Кристаллическая структура. Фаза ϵ имеет неупорядоченную г. к. решетку типа Mg с 2 атомами в элементарной ячейке. При 22,7% (ат.) Ge периоды составляют: $a = 2,66_8 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 4,30_6 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [1, 5]. Фаза ϵ_1 также неупорядочена, решетка ее тетрагональная, типа In ; $a = 3,80_3 \text{ \AA}$, $c = 3,61_8 \text{ \AA}$ для эквивалентной границентрированной ячейки [1, 6]. Фаза ξ имеет гексагональную решетку ($a = 7,18_6 \text{ \AA}$, $c = 13,0_8 \text{ \AA}$) с 42 атомами в элементарной ячейке. В то же

53

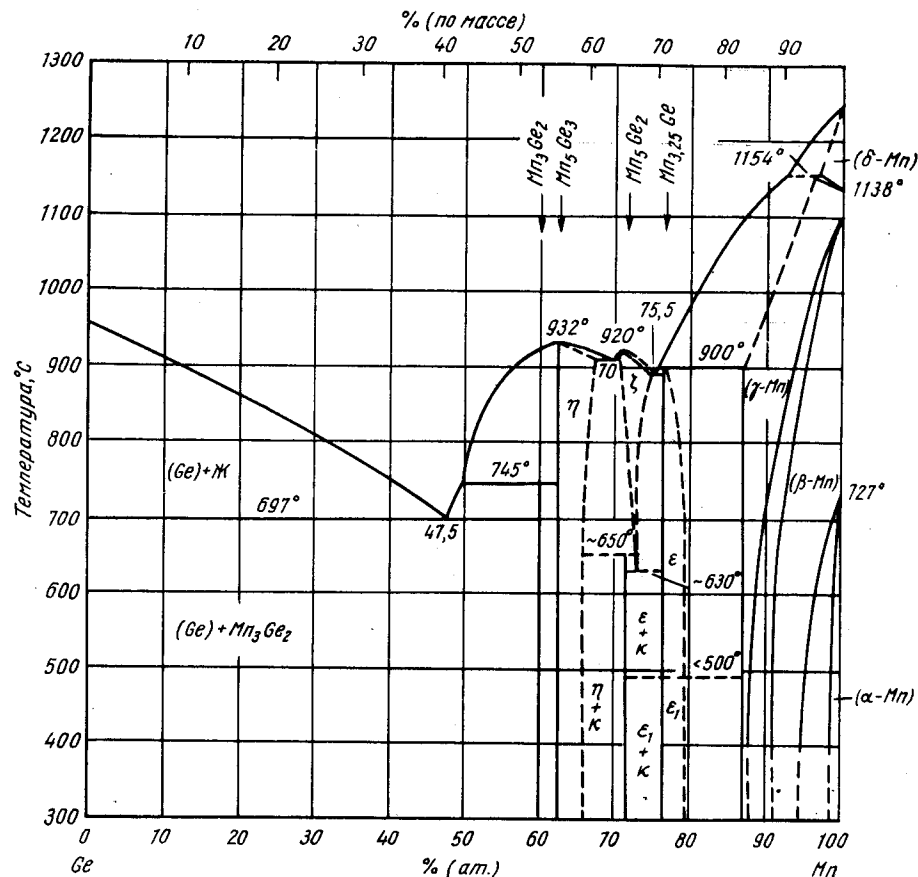


Рис. 237. Ge—Mn

время сильные отражения могут быть индцированы в предположении $a' = a/\sqrt{3} = 4,15 \text{ \AA}$, $c' = c/2,5 = 5,23 \text{ \AA}$ [1]. Периоды решетки и относительная интенсивность отражений [1] подтверждают предположение М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]) о том, что структура ζ фазы родственна структуре Ni_2In . Рентгенограммы порошка k -фазы индцировать не удалось, сообщается лишь что «симметрия решетки, по-видимому, не очень низкая» [1]. Фаза η (Mn_5Ge_3) изотипна с Mn_5Si_3 и имеет гексагональную решетку; $a = 7,18 \text{ \AA}$, $c = 5,03 \text{ \AA}$ (со стороны, богатой Mn) [1]. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]).

1. Охоята Т. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 1995—2002.
2. Марголин С. Д., Факидов И. Г. Магнитная структура ферромагнетиков. Новосибирск, Книжное изд-во, 1960, с. 211—216.
3. Факидов И. Г., Цивкин Ю. Н. ФММ, 1959, т. 7, с. 685.
4. Трумбоге Ф. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
5. Yasukochi К. а. о. J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 1820.
6. Охоята Т. а. о. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 352—353.

54

Ge—Mo. Германий—молибден *

1,8789
0,1211

В работах [1, 2] изучалось соединение MoGe_2 . Выше $1095 \pm 20^\circ \text{C}$ фаза распадается на Mo_3Ge_3 и жидкость. Высокотемпературная модификация MoGe_2 , изотипная с MoSi_2 , не наблюдалась. Сомнительно и само ее существование. Эксперименты по закалке [3] показали, что германиды Mo_3Ge_3 и Mo_2Ge_3 термически стабильны при 1290°C , а Mo_3Ge — по крайней мере до 1760°C . У этих соединений не обнаружено никаких модификаций.

1. Peavler R. J., Beck C. C. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 2058—2059.
2. Searcy A. W., Carpenter J. H. Неопубликованные данные, см. [1].
3. Carpenter J. H. Thesis, Purdue University, 1955, Dissertation Abstr., 1955, v. 15, p. 2402.

0,7146
1,2854

Ge—N. Германий—азот *

Нитрид Ge_3N_4 имеет две модификации [1]: $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ гексагональный; $a = 8,202 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 5,941 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ромбоэдрический, типа фенацита (Be_2SiO_4); $a = 8,62 \text{ \AA}$, $\alpha = 108,0^\circ$ ($\alpha = 8,038 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 3,074 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для эквивалентной гексагональной ячейки). Решетки α - и β -модификаций Ge_3N_4 различаются только типом упаковки.

Обнаруженный ранее ромбический Ge_3N_4 (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [3]) соответствует $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$. Концентрационная и температурная зависимость полиморфизма Ge_3N_4 неизвестна. Часто наблюдаются структуры, в которых присутствуют обе модификации. $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ образуется в результате нагрева Ge в аммиаке при 750°C , а $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ — при нагреве окисла в тех же условиях [1].

1. Ruddlesden S. N., Popper P. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 465—468; Popper P., Ruddlesden S. N. Nature, 1957, v. 179, p. 1129.

0,4993
1,5007

Ge—Na. Германий—натрий *

Соединение NaGe имеет моноклинную решетку; $a = 12,33 \text{ \AA}$, $b = 6,70 \text{ \AA}$, $c = 11,42 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$. В элементарной ячейке содержится 16 формульных единиц [1].

1. Schäfer R., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 214—220.

1,8929
0,1071

Ge—Nb. Германий—ниобий

Работа [1] уже обсуждалась М. Хансеном и К. Андерко (см. т. I [4]), но ее данные не были приведены. Согласно этой работе, соединение $\sim\text{Nb}_3\text{Ge}_2$ имеет гексагональную решетку типа Mn_5Si_3 ; $a = 7,71 \text{ \AA}$, $c = 5,37 \text{ \AA}$. Для « Nb_3Ge_3 » приведена тетрагональная структура [1]; $a = 10,14 \text{ \AA}$, $c = 5,15 \text{ \AA}$. В подтверждение структуры « $\beta\text{-W}$ », предложенной ранее для соединения Nb_3Ge , в работе [2] приведен период ее кубической решетки: $a = 5,1743 \pm 0,0014 \text{ \AA}$.

1. Nowotny H. а. о. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 677—678.
2. Nevitt M. V. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 350—355.

55

1,7017
0,2983

Ge—Nd. Германий—неодим

NdGe₂ имеет о. ц. тетрагональную решетку типа ThSi₂ [1, 2]; $a = 4,224 \text{ \AA}$, $c = 13,904 \text{ \AA}$ [1]; $a = 4,258 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 13,87 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [2].

1. I a n d e l l i A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11p.
2. Г л а д ы ш е в с к и й Е. И. и др. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 267—268.

0,0924
1,9076

Ge—Ni. Германий—никель *

Обзор [1] работ [2—6] посвящен коэффициенту распределения и растворимости Ni в Ge. Из-за различий в методике определения чрезвычайно малой растворимости получается большой разброс ее значений. Максимальная растворимость составляет $1,8 \cdot 10^{-5} \%$ (ат.) Ni; при 875° С; при 700° С она уменьшается до $4,5 \times 10^{-7} \%$ (ат.) Ni; [1].

В работе [7] приводятся значения периода решетки твердого раствора на основе Ni [0—16% (ат.) Ge].

1. T r u m b o r e F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
2. T y l e r W. W. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 59—65.
3. T y l e r W. W., W o o d b u r y H. H. Bull. Amer. Phys. Soc., 1957, v. 2, p. 135.
4. T y l e r W. W. a. o. Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 461—465.
5. V a n d e r M a e s e n F., B r e n k m a n J. A. Philips Res. Rept., 1954, v. 9, p. 225—230.
6. W e r t h e i m G. K. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 37—47.
7. P e a r s o n W. B., T h o m p s o n L. T. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 349—357.

0,6568
1,3432

Ge—O. Германий—кислород*

В работах [1—4] изучены фазовые равновесия в системе Ge—GeO₂. Диаграмма (рис. 238) построена по данным работы [2] с некоторыми поправками [3]. Работа [4] подтверждает приведенную диаграмму. Выводы работы [1] нельзя сопоставить с данными работ [2—4]. При изучении равновесия в работе [1] был использован рентгеновский анализ, в работах [2—3] — рентгеновский и металлографический и в работе [4] — дифференциальный термический.

Соединение GeO термодинамически нестабильно в твердом состоянии [1—4], хотя его можно получить химическим путем [5] или в газообразном состоянии [6, 7]. GeO₂ существует в двух кристаллических модификациях [8, 9]. Высоко-температурный GeO₂ (H) имеет гексагональную решетку низкотемпературной α-модификации кварца; $a = 4,987 \text{ \AA}$, $c = 5,652 \text{ \AA}$ [10]. Низкотемпературная модификация GeO₂ (L) имеет тетрагональную решетку типа рутила; $a = 4,395 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 2,860 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [11]. Переход из одной модификации в другую происходит при 1033° С [8]. GeO₂ (H) плавится при $1116 \pm 4^\circ \text{ C}$, GeO₂ (L) имеет метастабильную точку плавления $1086 \pm 5^\circ \text{ C}$ [8]. При охлаждении из жидкого состояния GeO₂ переохлаждается и затвердевает в виде аморфной стекловидной массы [1—4, 12].

При определении температур плавления сплавов Ge—GeO₂ возникла путаница [1, 2]. Эвтектическая температура была определена равной 870° С. В тщательно выполненной работе [3] изучалось плавление и GeO₂ (H), и GeO₂ (L). Окислы плавил в германиевых тиглях, помещенных в эвакуированные ампулы. Было установлено, что выше $912 \pm 5^\circ \text{ C}$ жидкость образуется как в тигле

56

с GeO₂ (H), так и в тигле с GeO₂ (L), однако в интервале 870—912° С плавится с образованием эвтектики только GeO₂ (H). Таким образом, 912° С — температура стабильной эвтектической реакции $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Ge}) + \text{GeO}_2(\text{L})$, а 870° С — температура метастабильной эвтектической реакции $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Ge}) + \text{GeO}_2(\text{H})$.

Температура плавления Ge и сплавов Ge—O в интервале до ~20% (ат.) O равна $940 \pm 1^\circ \text{ C}$. Это позволяет предположить, что сплавы, богатые Ge, кристал-

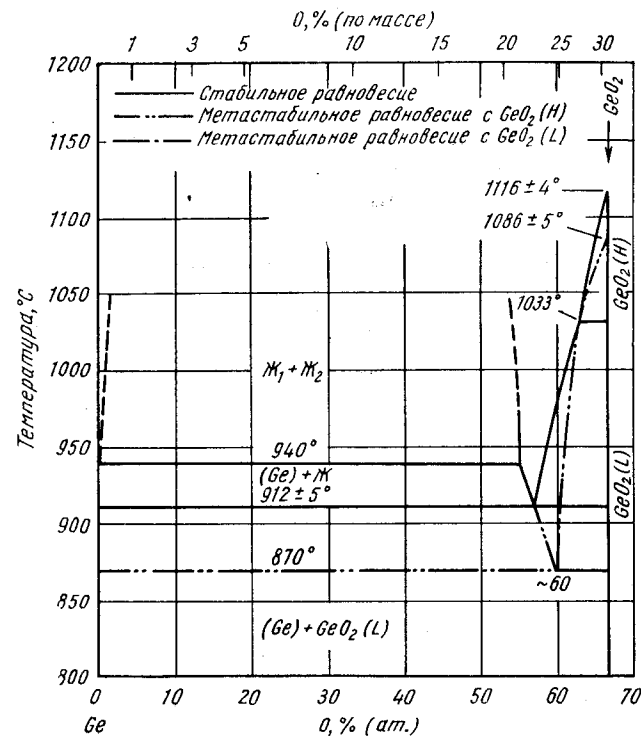


Рис. 238. Ge—O

лизуются по реакции $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons (\text{Ge}) + \text{Ж}_2$ (монотектика) или $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Ge}$ (твердый).

В работе [1] сообщается, что растворимость в твердом состоянии достигает 60% (ат.) O. Температура плавления твердого раствора при этом повышается до 1430° С. Методом калиброванного инфракрасного поглощения определены следующие значения растворимости O в Ge [13]:

Температура, °С	940	900	800	750	700	650
Растворимость, % (ат.) · 10 ⁻³	6,7	4,0	1,4	0,75	0,34	0,18

Дается также значение 0,45% (ат.) [$< 0,1\%$ (по массе)] O [2], что согласуется с данными работы [13] и противоречит данным работы [1].

1. H o c h M., J o h n s t o n H. L. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1376—1377.
2. C a n d i d u s E. S., T u o m i D. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 588.
3. T r u m b o r e F. A. a. o. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 1112.
4. B r e w e r L., Z a v i t s a n o s P. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 2, p. 284—285.

57

- Johnson O. H. Chem. Rev., 1952, v. 51, p. 431—469.
- Buess W., v. Wartenburg H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1951, Bd 266, S. 281—288.
- Jolly W. L., Latimer W. M. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5757—5758.
- Laubengayer A. W., Morton D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 2303—2320.
- Schwarz R., Haschke E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1943, Bd 252, S. 170—172.
- Swanson H. E., Tatge E. Natl. Bur. Std. (U. S.), Circ. 539, 1953, v. 1, p. 51.
- Bauer W. G. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 515—520.
- Kelley K. K., Christensen A. V. U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 5710, 1961, 5p.
- Kaiser W., Thurmond C. E. J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 115—118.

1,5817
0,4183

Ge—Os. Германий—осмий *

Рентгеновским исследованием монокристаллов установлено, что OsGe_2 имеет моноклинную решетку; $a = 8,995 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $b = 3,094 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 7,685 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\beta = 119^\circ 10' \pm 10'$ [1].

- Weitz G. u. a. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 238—243.

0,3699
1,6301

Ge—P. Германий—фосфор *

Предельная растворимость P в Ge составляет $5 \cdot 10^{15}$ атомов в 1 см^3 ($11,2 \times 10^{-6} \% \text{ (ат.)}$). В работе [2] приводится коэффициент распределения P в Ge, равный 0,080 [3] или 0,12 [4].

- Lehovec K. a. o. Electrochemical Society, Abstract of Papers, Presented by Electronics Division, Philadelphia, May, 1959, p. 159—160.
- Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
- Hall R. N. General Electric Research Lab., 58—RL—1874; см. [2].
- Burton J. A. a. o. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1991—1996.

1,5445
0,4555

Ge—Pb. Германий—свинец *

В работе [1] повторно определен ликвидус системы. О методе, которым было проведено исследование, ничего не сообщается. При оценке растворимости Ge в различных легкоплавких металлах [2] данным работы [1] отдается предпочтение перед данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1, 2]). Результаты работы [1] приведены ниже.

Температура, °C	873	864	850	835	789	785	777	739	711	680	628
Растворимость, % (ат.) Ge	63	50	37	27,0	12,6	11,2	10,5	6,6	5,2	4,0	2,1

Они повторяют ход кривой ликвидуса (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 423), однако по абсолютным значениям значительно отличаются от нее. Эвтектика расположена на $0,1 \text{ град}$ ниже точки плавления Pb при $0,02\% \text{ (ат.) Ge}$. Коэффициент распределения Pb в Ge составляет $1,7 \cdot 10^{-4}$ [3].

- Hassion F. X. Неопубликованные данные; см. [2].
- Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
- Trumbore F. A. Bell System Techn. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

1,7120
0,2880

Ge—Pr. Германий—празеодим *

Известно, что в системе образуются следующие соединения: Pr_3Ge , Pr_2Ge , PrGe и PrGe_2 [1].

PrGe_2 плавится при 1570°C , PrGe_2 и Ge образуют эвтектику при 825°C [2]. PrGe имеет ромбическую решетку типа CaSi; $a = 4,474 \text{ \AA}$, $b = 11,098 \text{ \AA}$, $c = 4,064 \text{ \AA}$ [1, 3]. Повторным исследованием подтверждено, что PrGe_2 имеет о. ц. тетрагональную решетку типа ThSi_2 ; $a = 4,258 \text{ \AA}$, $c = 13,970 \text{ \AA}$ [1].

- Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11p.
- Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1949, v. 6, p. 727; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
- Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1955, v. 19, p. 307—313.

1,5704
0,4296

Ge—Pt. Германий—платина *

При температуре плавления Ge коэффициент распределения Pt в Ge составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ [1].

В работе [2] проведен рентгеновский анализ 14 сплавов системы во всем интервале концентраций. Кроме известных ранее соединений Pt_2Ge_3 , PtGe , и Pt_3Ge (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), обнаружены соединения PtGe_2 , Pt_3Ge_2 и Pt_3Ge . Ge и PtGe_2 , а также Pt_3Ge и Pt_2Ge образуют эвтектики. Pt_3Ge_2 плавится при $800\text{—}900^\circ \text{C}$, Pt_3Ge — при $900\text{—}1000^\circ \text{C}$.

Структура PtGe_2 ромбическая типа CaCl; $a = 6,18_5 \text{ \AA}$, $b = 5,76_7 \text{ \AA}$, $c = 2,908 \text{ \AA}$ [2]. Pt_2Ge_3 имеет ромбическую решетку типа MnP с вакансиями; $a = 3 \times 5,48 \text{ \AA}$, $b = 3,37_8 \text{ \AA}$, $c = 6,22_1 \text{ \AA}$ [2]. Pt_3Ge_2 также имеет ромбическую решетку, близкую к типу MnP, со сверхструктурой; $a = 7,544 \text{ \AA}$, $b = 3,423 \text{ \AA}$, $c = 12,236 \text{ \AA}$ [2]. Pt_3Ge имеет моноклинно искаженную структуру типа AuCu_3 ; $a = 7,931 \text{ \AA}$, $b = c = 7,767 \text{ \AA}$, $\beta = 90,06^\circ$ [2, 3].

- Dunlap W. C. Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 40; см. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
- Bhan S., Schubert K. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 327—339.
- Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 303.

1,4771
0,5229

Ge—Pu. Германий—плутоний *

Сообщается о двух ранее неизвестных соединениях: Pu_3Ge и Pu_2Ge_2 [2]. Структура соединений неизвестна, а состав Pu_3Ge_2 нуждается в подтверждении. Периоды решетки соединений PuGe_2 и Pu_2Ge_3 , цитируемые М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [1]), были определены в работе [2]. PuGe_2 имеет о. ц. тетрагональную решетку типа ThSi_2 ; $a = 4,102 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 13,81 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (со стороны Ge). Структура Pu_2Ge_3 гексагональная типа псевдо- AlB_2 , периоды псевдоэчейки: $a = 3,975 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 4,198 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Между Ge и PuGe_2 обнаружена эвтектика [3].

1. Ellinger F. H. В книге «The Metal Plutonium». A. S. Coffinberry, W. N. Miner (eds.), University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 281—308.
2. Коффинберри А. С., Еллинггер Ф. Х. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1958, Ядерное горючее и реакторные материалы. Атомиздат, 1959, т. 6, с. 157—165.
3. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», A. S. Coffinberry, W. N. Miner. Eds. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.

1,9291
0,0709

Ge—Rb. Германий—рубийдий *

Соединение RbGe имеет кубическую решетку, в элементарной ячейке которой содержится 32 формульные единицы [1—3]. Период решетки $a = 13,19 \text{ \AA}$ [3], пространственная группа $P43n$ [1—2].

При нагревании в высоком вакууме RbGe диссоциирует с образованием $RbGe_4$ [3]. Решетка нового соединения кубическая, $a = 14,0 \text{ \AA}$ [3].

1. Busmann E. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 82.
2. Busmann E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 313, S. 90—106.
3. Schafer R., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 214—220.

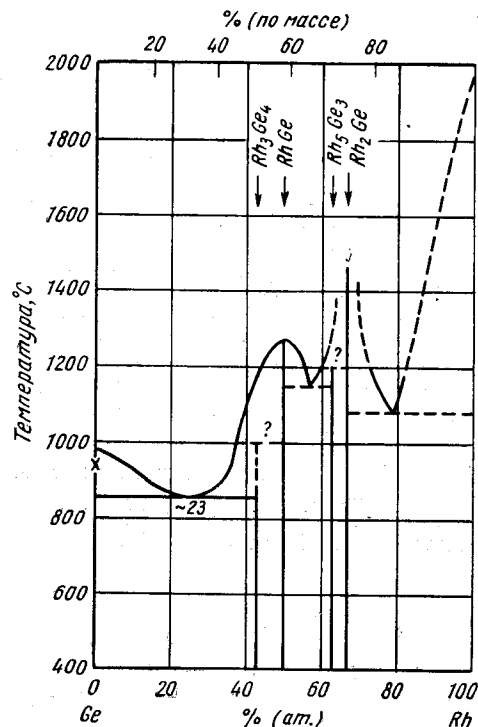


Рис. 239. Ge—Rh

Соединения RhGe, Rh_5Ge_3 и Rh_2Ge обнаружены ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Специальным металлографическим исследованием [1] не удалось подтвердить сообщение [2] о существовании Rh_3Ge_2 . Судя по име-

1,8485
0,1515

Ge—Rh. Германий—родий *

Диаграмма состояния (рис. 239) построена по данным металлографического, рентгеновского и термического анализов сплавов, выплавленных из химически чистых компонентов в кварцевых ампулах. Обнаружено четыре соединения. Rh_3Ge_4 и Rh_5Ge_3 образуются по перитектической реакции, температура ее не определена. RhGe и Rh_2Ge плавятся конгруэнтно. Наиболее достоверными кажутся данные металлографического исследования [1]. Эвтектика Ge— Rh_3Ge_4 расположена вблизи 23,2% (ат.) [30% (по массе)] Rh. В работе не объяснены причины высокой температуры плавления Ge ($\sim 980^\circ \text{C}$). Общепринятое значение для температуры плавления германия 937°C (отмечена знаком «X» на рис. 239). При легировании периоды решетки компонентов не меняются, что, по мнению авторов, свидетельствует о незначительной взаимной растворимости.

ющимся данным, RhGe не полиморфное соединение. Предварительным рентгеновским исследованием установлено, что Rh_3Ge_4 имеет тетрагональную решетку; $a = 5,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $c = 10,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ [1].

1. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 205—208.
2. Matthias B. T. Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 874—876.

0,3549
1,6451

Ge—S. Германий—сера *

Для температур плавления и кипения GeS приводятся значения соответственно 615 и 827°C [1]. Раньше эти температуры принимались равными соответственно 530 и 630°C [2].

Перелом на кривой упругости пара при 500°C [3] связан, как полагают, с фазовым превращением. Этот перелом не обнаружен в работе [1].

GeS_2 не имеет фиксированной температуры плавления и переходит в стеклоподобное состояние примерно при 800°C [1]. В работе [2] эта температура упоминается как точка плавления. При дальнейшем нагреве GeS_2 разлагается с образованием S, GeS и Ge_2S_3 . Рентгенограммы порошка Ge_2S_3 свидетельствуют о том, что структура его отличается от структуры двух других сульфидов. Температурная зависимость GeS_2 определялась в работе [4].

Максимальная растворимость S в Ge составляет $>5 \cdot 10^{15}$ атомов в 1 см^3 [$>1,1 \cdot 10^{-5}\%$ (ат.)] [5].

1. Spandau H., Klanberg F. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1958, Bd 295, S. 291—299.
2. Pugh W. J. Chem. Soc., 1930, p. 2370.
3. Давыдов В. И., Днев Н. П. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2003—2006.
4. Погорелый А. Д., Морозова Н. К. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, т. 3, № 4, с. 113—121.
5. Tyler W. W. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 59—65; см. Tumboge F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—235.

1,7754
0,2246

Ge—Sb. Германий—сурьма *

На установке, в которой медленно вытягивали вращающийся монокристалл Ge из расплава, богатого сурьмой, определена растворимость Sb в Ge в жидком и твердом состояниях [1]. Методом измерения вязкости определена температура начала кристаллизации [2]: Полученные в этих работах данные по ликвидусу хорошо согласуются с диаграммой, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 424). Растворимость Sb в Ge рассчитывалась также в работе [3] по зна-

ТАБЛИЦА 24. ЛИКВИДУС СИСТЕМЫ Ge—Sb И РАСТВОРИМОСТЬ Sb в Ge

Температура, °C	Ликвидус % (ат.) [1]	Растворимость Sb в твердом Ge, % (ат.) · 10 ⁻³		Температура °C	Ликвидус % (ат.) [1]	Растворимость Sb в твердом Ge, % (ат.) · 10 ⁻³	
		[1]	[3]			[1]	[3]
929	0,06	0,134	—	813	37,4	32,6	—
923	0,60	1,82	—	800	—	—	30
906	6,25	10,5	—	700	—	—	22
900	—	—	20	693	70,5	71,5	—
879	12,98	29,3	—	600	—	—	19

чениям коэффициента распределения и ликвидуса, проведенным М. Хансеном и К. Андерко, см. т. II [2]). Результаты работ [1, 3] хорошо согласуются. В табл. 24 сведены данные по растворимости [1, 3] и ликвидусу [1].

1. Журкин Б. Г. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо, 1959, № 5, с. 86—89.
2. Глазов В. М., Чижевская С. Н. Заводская лаборатория, 1961, т. 26, с. 720—723.
3. Thurmond C. D. а. о. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 799—800.

0,2081
1,7919

Ge—Sc. Германий—скандий

Сообщается о существовании сверхпроводящего соединения ScGe_2 [1]. Структура его неизвестна.

1. Matthias B. T. а. о. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 89.

1,9635
0,0365

Ge—Se. Германий—селен

GeSe имеет ромбически искаженную решетку типа NaCl , изотипную с SnS и SnSe [1—4]. На элементарную ячейку приходится 4 формульные единицы; $a = 4,38 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 10,79 \text{ \AA}$ [1]; $a = 4,40 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $b = 3,85 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 10,82 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [3]. Максимальная растворимость Se в Ge в твердом состоянии $> 5 \cdot 10^{15}$ атомов в 1 см^3 [$> 11 \cdot 10^{-6} \%$ (ат.)] Se [5].

1. Okazaki A. J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, p. 1151—1155.
2. Okada T. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 428.
3. Kanneurf C. R. а. о. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 449—450.
4. Kanneurf C. R. Ph. D. Thesis, Northwestern University, 1961, 104p.; Dissertation Abstr., 1962, v. 22, p. 2846.
5. Tyler W. W. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 59; см. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

0,4124
1,5876

Ge—Si. Германий—кремний *

Методом медленной кристаллизации [2] в работе [1] определены ликвидус и солидус сплавов в интервале 7—34% (ат.) Si . Полученные результаты согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). В интервале 0—20% (ат.) Si концентрационная зависимость периода решетки почти не отклоняется от правила Вегарда [1]. При большем содержании Si наблюдается небольшое отрицательное отклонение от правила Вегарда [2, 3]. Не обнаружено никаких признаков сверхструктур, на концентрационной кривой твердости отсутствуют максимумы.

1. Hession F. X. а. о. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1118—1119.
2. Wang C. C. Sylvania Electric Products, Inc., Final Technical Report on Contract NObrs 63180 (PB 131422), 1955, 48p.
3. Clement R., Sandmann H. Naturwissenschaften, 1957, Bd 12, S. 349—350.

1,6838
0,3162

Ge—Sm. Германий—самарий

SmGe_2 имеет о. ц. тетрагональную решетку типа ThSi_2 ; $a = 4,183 \text{ \AA}$, $c = 13,810 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11p.

1,7865
0,2135

Ge—Sn. Германий—олово *

Методом точного взвешивания определена растворимость Ge в жидком Sn [1]. Эти данные использованы для расчета растворимости Sn в Ge в твердом состоянии с использованием экспериментально определенных коэффициентов распределения [2]. Полученные результаты [1, 2] приведены в табл. 25. По расчету эвтектика расположена при 0,3% (ат.) Ge на 0,9 град ниже точки плавления Sn .

ТАБЛИЦА 25. РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Ge—Sn

Температура °C	Sn в Ge [2], % (ат.)	Ge в жидком Sn [1], % (ат.)	Температура °C	Sn в Ge [2], % (ат.)	Ge в жидком Sn [1], % (ат.)
900	0,17	—	550	—	13,7
800	0,49	—	500	1,07	8,9
750	—	53	450	—	5,6
700	0,76	40	400	1,14	3,45
650	—	29	350	—	1,98
600	0,93	20,5	300	—	1,07

1. Thurmond C. S., Kowalchik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
2. Thurmond C. D. а. о. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 799—800; Trumbore F. A. J. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, p. 597—600.

1,9183
0,0817

Ge—Sr. Германий—стронций

Получен Sr_2Ge и измерена его теплота образования [1]. Металлографические образцы стехиометрического состава и отличающиеся от него на 10% (ат.) в обе стороны были неомогенны.

1. Морозова М. П. и др. Вестник Ленинградского университета. Серия Физика и химия, 1959, № 2, с. 83—86.

1,6036
0,3964

Ge—Ta. Германий—тантал *

Растворимость Ta в твердом Ge составляет [1]:

Температура, °C	910	875	850	825	800	775
Растворимость, % (ат.) $\text{Ta} \cdot 10^{-3}$	45	147	79	34	15,8	7,9

Промежуточная фаза Ta_5Ge_3 имеет две модификации, температура превращения $\sim 1100^\circ \text{C}$ [2]. Низкотемпературная тетрагональная модификация $\alpha\text{-Ta}_5\text{Ge}_3$ изотипна с низкотемпературной модификацией Ta_5Si_3 ; $a = 6,599 \text{ \AA}$, $c = 12,01 \text{ \AA}$.

Высокотемпературная модификация β - Ta_5Ge_3 также имеет тетрагональную решетку типа D_{4h}^{18} или D_{2d}^{11} ; $a = 10,01 \text{ \AA}$, $c = 5,150 \text{ \AA}$. Структура низкотемпературной модификации была подтверждена в работе [3], в которой также показано, что добавка 5% (ат.) С приводит к изменению структуры на гексагональную, изотипную с Mn_5Si_3 ; $a = 7,581 \text{ \AA}$, $c = 5,235 \text{ \AA}$.

1. Сандулова А. В., Хэ Ю-лянь, ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 329—332.
2. Nowotny H. a. o. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 677—678.
3. Parthe E., Norton J. T. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 14—17.

$\bar{1},7551$
0,2449

Ge—Te. Германий—теллур *

В работе [1] удалось установить причину расхождений в определении характера образования GeTe, существовавших в ранних работах (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 2]). Работа проведена с использованием термического анализа и специальной техники кристаллизации сплавов, выплавленных из полупроводникового Ge и Te чистой более 99,999%. Показано, что GeTe кристаллизуется из расплава при 724°C и образует эвтектику с Ge при 49,85% (ат.) Te и 723°C . Соединение GeTe гомогенно вне стехиометрического состава при 50,61% (ат.) Te [1].

Максимальная растворимость Te в твердом Ge $2 \cdot 10^{15}$ атомов в 1 см^3 [4,6 $\times 10^{-6}$ % (ат.) Te] [1].

Высокотемпературная модификация GeTe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 5,94 \text{ \AA}$ [3].

1. McHugh J. P., Tiller W. A. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 187—188.
2. Tyler W. W. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 59, см. Трумбоге Ф. А. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
3. Абрикосов Н. Х. и др. ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 273—281.

$\bar{1},4954$
0,5046

Ge—Th. Германий—торий

Рентгеновским анализом установлено существование в системе по крайней мере шести соединений [1]. За исключением $\text{ThGe}_{0,3 \pm 0,1}$, все они соответствуют аналогичным соединениям в системе U—Si. В наиболее поздних работах обнаружены соединения, несколько отличные по составу [2, 3]. В работе [1] сплавы готовили из Ge высокой чистоты и Th, содержавшего 20—30% (мол.) инертного окисла. Это привело к известной неопределенности при установлении стехиометрии соединений. В работах [2, 3] методика приготовления сплавов исключала опасность окисления. Для окончательного определения составов соединений требуется широкое исследование всей системы.

Наиболее богатой германием фазе приписан состав $\text{ThGe}_{3,0 \pm 0,4}$. Она имеет кубическую решетку с $a = 11,72 \text{ \AA}$ [1]. Соединение может быть изотипно с UGe_3 и USi_3 (тип AuCu_3). В таком случае большая элементарная ячейка, возможно, принята ошибочно.

Вблизи $\text{ThGe}_{2,5}$ была обнаружена тетрагональная фаза α - ThGe_2 [1], изоструктурная с α - USi_2 и α - ThSi_2 ; $a = 4,106 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 14,193 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

При составе $\text{Th}_{0,9} \text{Ge}_2$ ($\text{ThGe}_{2,22}$) обнаружено соединение с гранецентрированной (по С-граням) ромбической решеткой; $a = 16,642 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $b = 4,023 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 4,160 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Соединение может быть получено дуговой плавкой или приведением в равновесное состояние Ge, помещенного в жидкий висмут при температуре свыше 650°C . Высказано предположение [2], что это соединение идентично соединению ThGe_3 , обнаруженному в работе [1], и что оно имеет дефектную структуру нового структурного типа, относящегося к пространственной группе $Cmmm$.

При составе ThGe_2 [2, 3], полученном приведением в равновесное состояние при температуре ниже 650°C , образуется соединение с ромбической гранецентрированной (по граням С) решеткой типа ZrSi_2 ; $a = 4,223 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 16,911 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 4,052 \pm 0,002$ [2]. В ранней работе [3] этому соединению приписывалась гранецентрированная (по граням А) ромбическая решетка. Фаза состава $\text{ThGe}_{1,62}$, полученная дуговой плавкой, идентифицирована как дефектная фаза [3], идентичная с фазой $\text{ThGe}_{2,5}$ из работы [1].

В интервале $\text{ThGe}_{1,6 \pm 0,3}$ обнаружена фаза β - ThGe_2 , изотипная с β - USi_2 , β - ThSi_2 , β - PuSi_2 . β - ThGe_2 имеет искаженную гексагональную решетку типа AlB_2 . Параметры ее не определялись [1].

Фаза $\text{ThGe}_{1,5}$ [3], идентичная $\text{ThGe}_{1,6}$ [1], имеет гексагональную решетку; $a = 4,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 4,18 \pm 0,01 \text{ \AA}$. ThGe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 6,044 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1]. Образцы сплавов, близкие по составу к $\text{ThGe}_{0,8}$, содержат фазу Th_3Ge_2 , изоструктурную с U_3Si_2 и Th_3Si_2 . Периоды ее тетрагональной решетки: $a = 7,971 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 4,170 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [1].

Фаза приблизительного состава $\text{ThGe}_{0,3 \pm 0,1}$ дает сложную дифракционную картину, идентифицировать которую не удалось [1].

1. Tharp A. G. a. o. J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 473—476.
2. Brown A. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 652—656.
3. Brown A. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 860—865.

0,1806
 $\bar{1},8194$

Ge—Ti. Германий—титан *

Рентгеновским, микроскопическим, дилатометрическим анализами, а также методом измерения сопротивления изучена система Ge—Ti в интервале 400 — 1370°C и 0 — 22% (ат.) Ge [1]. Построенная в результате этого диаграмма в общем согласуется с диаграммой, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 427, а). Различия касаются положения эвтектики 1360°C (13,4% (ат.) [19% (по массе)] Ge) и перитектоида (905°C 2,7% (ат.) [4% (по массе)] Ge). Растворимость Ge в β -Ti уменьшается от максимальной 8,6% (ат.) [12,5% (по массе)] при 1360°C до 2,0% (ат.) [3% (по массе)] при 905°C . Растворимость Ge в α -Ti уменьшается от 2,7% (ат.) [4% (по массе)] при 905°C до 0,7% (ат.) [1% (по массе)] при 600°C . Данные микроскопического исследования [2] сплавов с 6, 15 и 25% (ат.) Ge указывают на то, что эвтектическая концентрация близка к 15% (ат.) Ge и что до состава Ti_3Ge_3 перитектоидной реакции не наблюдается.

TiGe имеет ромбическую решетку, изотипную с TiSi; $a = 3,80 \text{ \AA}$, $b = 5,23 \text{ \AA}$, $c = 6,83 \text{ \AA}$ [3, 4].

1. Peterson U. C., Huber R. W. U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 5365, 1957, p. 1—20.
2. Anderko K. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 165—172.
3. Агеев Н. В., Самсонов В. П. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1590—1595.
4. Агеев Н. В., Самсонов В. П. ЖАН СССР, 1957, т. 112, с. 853—855.

$\bar{1},5505$
0,4495

Ge—Tl. Германий—таллий *

В работах [1, 2] исследован ликвидус системы при высоком содержании Tl. Результаты более поздней из указанных работ (рис. 240) согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [1]). В работе [1] использован термический анализ, в работе [2] абсциссы точек определяли по изменению массы куска Ge после выдержки в жидком Tl в вакууме. Эвтектика расположена при 0,04% (ат.) Ge на $0,3 \text{ град}$ ниже точки плавления Tl [2].

Коэффициент распределения Tl в Ge составляет $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ [3].

5. Р. П. Эллиот, том II

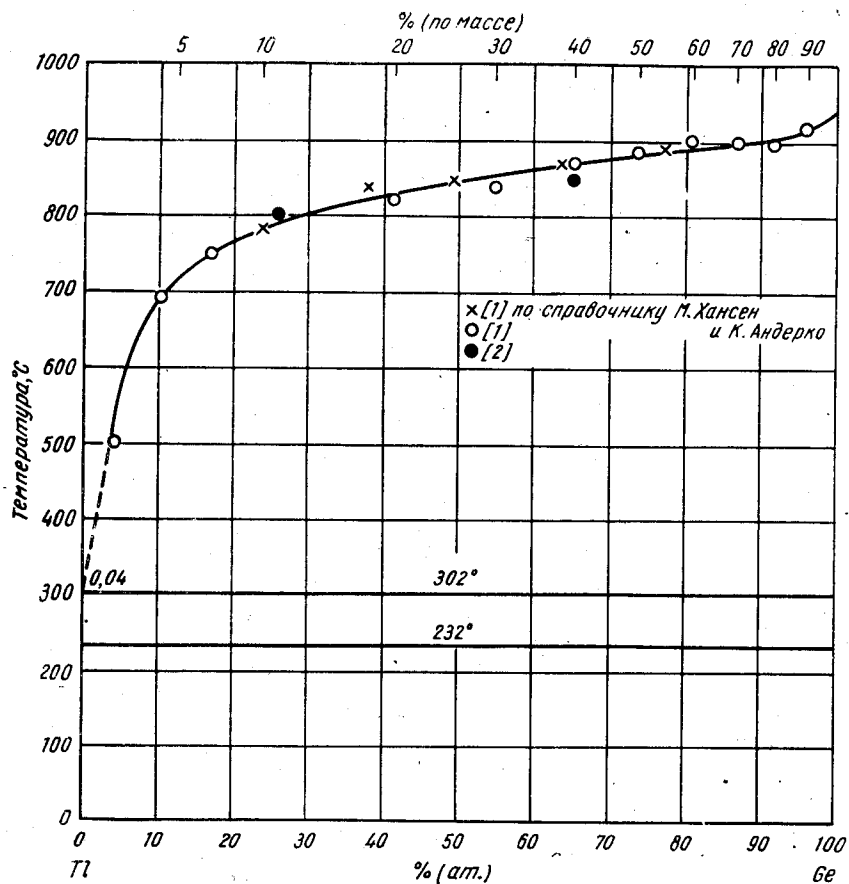


Рис. 240. Ge—Tl

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 763—765.
2. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System Techn. J., 1960, v. 39, p. 169—203.
3. Burton J. A. Physica, 1954, v. 20, p. 845; Burton J. A. a. o. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1991.

1,4842
0,5158

Ge—U. Германий—уран*

Диаграмма (рис. 241) построена по данным рентгеновского, микроскопического, дилатометрического и термического анализов и измерения микротвердости [1]. Сплавы выплавляли из 99,86%-ного U и 99,99%-ного Ge. Обнаружено 5 соединений. UGe_3 и U_5Ge_3 кристаллизуются из расплава, « UGe_2 » образуется по перитектоидной реакции, формула соединению приписана предположительно. UGe_2 скорее всего плавится конгруэнтно, а U_3Ge_4 , вероятно, образуется по перитектической реакции. Как следует из результатов рентгеновского и микроскопического

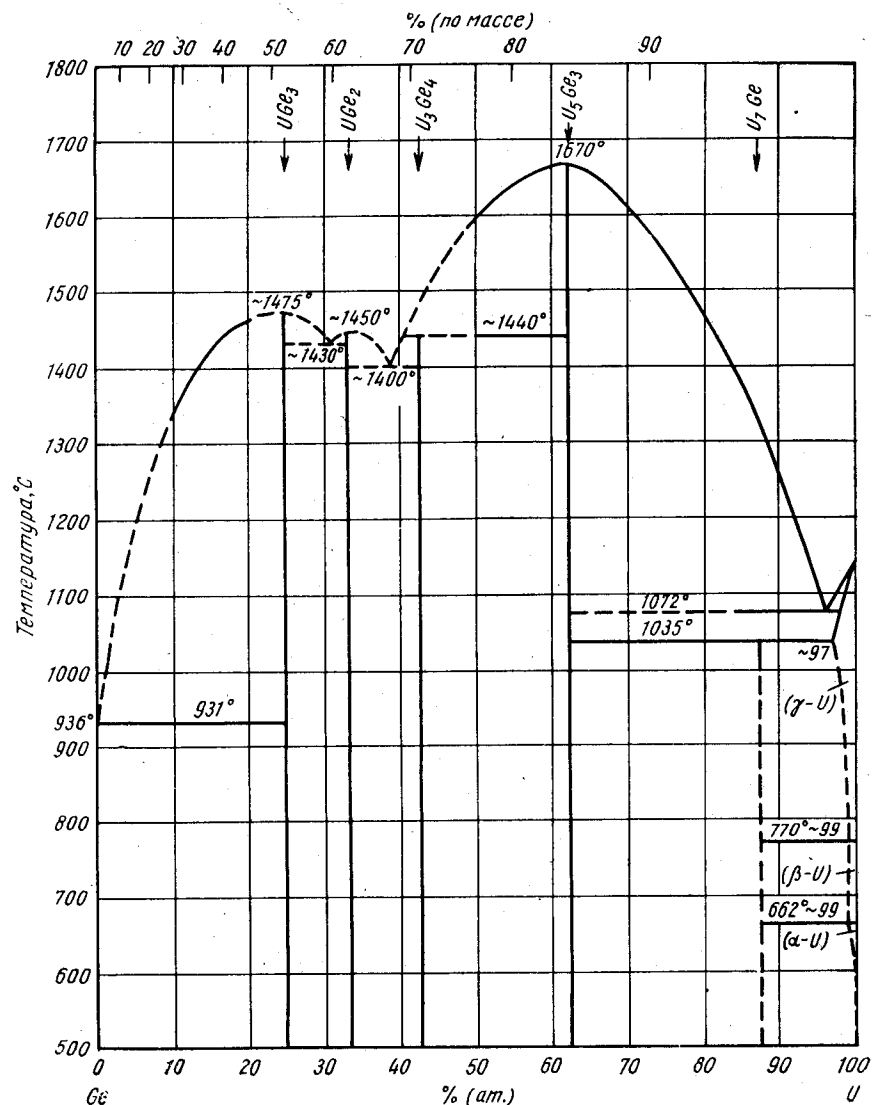


Рис. 241. Ge—U

анализов, растворимость Ge в α -U и β -U составляет 1% (ат.), в γ -U до 3% (ат.).

Лауэграммы и рентгенограммы порошка U_5Ge_3 были индиферированы в предположении гексагональной структуры, изотипной с Mn_5Si_3 ; $a = 8,58\text{Å}$, $c = 5,79\text{Å}$; две формульные единицы в элементарной ячейке [2].

Лауэграммы U_3Ge_4 индиферированы в предположении ромбической структуры; $a = 5,87\text{Å}$, $b = 9,88\text{Å}$, $c = 8,98\text{Å}$ [2].

UGe_2 имеет ромбическую решетку типа ZrSi_2 ; $a = 4,12\text{A}$, $b = 15,1\text{A}$, $c = 3,98\text{A}$.

Подтверждено, что UGe_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,205\text{A}$ [2].

1. Ляшенко В. С., Быков В. Н. Атомная энергия, 1960, т. 8, с. 146—148.
2. Макаров Е. С., Быков В. Н. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 183—185.

0,1538
1,8462

Ge—V. Германий—ванадий *

В результате изучения семи сплавов в интервале 16,7—70,9% (ат.) Ge сделан вывод, что в системе имеются лишь два соединения: V_5Ge_3 и V_3Ge и двухфазные равновесия: $\text{V} + \text{V}_3\text{Ge}$, $\text{V}_3\text{Ge} + \text{V}_5\text{Ge}_3$ или $\text{V}_5\text{Ge}_3 + \text{Ge}$ [1]. Данные рентгеновского анализа [2] указывают на то, что для соединения « V_5Ge_3 » более вероятен состав V_3Ge_2 . Коэффициент распределения V в Ge при температуре плавления Ge $3 \cdot 10^{-7}$ [3]. V_5Ge_3 имеет гексагональную решетку, изогипную с Mn_5Si_3 ; $a = 7,285 \pm 0,002\text{A}$, $c = 4,970 \pm 0,002\text{A}$ [1].

1. Гладышевский Е. И., Кузьма Ю. В. ДАН УРСР, 1958, № 11, с. 1208—1211.
2. Perri J. A., Ph. D. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958, 114p.; Dissertation Abstr., 1958, v. 19, p. 436.
3. Woodbury H. H., Tyler W. W. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 659; см. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

1,5963
0,4037

Ge—W. Германий—вольфрам *

Показано, что Ge и W образуют простую систему эвтектического типа без каких-либо промежуточных соединений [1]. Это подтверждает выводы более ранней работы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2]). В твердом состоянии компоненты не растворяются друг в друге. Высказано предположение о том, что если в системе имеются интерметаллические соединения, то образуются они очень медленно и существуют при очень высоких давлениях.

1. Nowotny H. a. o. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 365—370.

1,9119
0,0881

Ge—Y. Германий—иттрий

Соединение Y_2Ge_3 имеет гексагональную решетку типа Mn_5Si_3 , $a = 8,471\text{A}$, $c = 6,350\text{A}$ [1]. Сообщается о существовании соединения YGe_2 с объемноцентрированной тетрагональной решеткой [2]. Периоды ее не указаны.

1. Parthé E. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 868—871.
2. Matthias V. T. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 89.

0,0455
1,9545

Ge—Zn. Германий—цинк *

Методом измерения эффекта Холла на кристаллах, вытянутых из расплава при температурах ниже точки плавления Ge на 0,1—2 град, определен коэффициент распределения Zn в Ge, равный $4 \cdot 10^{-4}$. Это значение не совпадает с опреде-

ленным ранее $K_0 = 0,01$ [2], но согласуется со значениями растворимости [3], экспериментально определенными коэффициентами распределения [4] и результатами изучения низкотемпературных магнитных свойств [5]. Растворимость Zn в твердом Ge [3] составляет:

Температура, °C	759±10	725±10	714±10	420±20
Растворимость, % (ат.) · 10 ⁻³	7,2±0,3	4,6±2,3	4,7±0,6	1,3±0,7

Растворимость Ge в жидком Zn равна [6]:

Температура, °C	800	750	700	655	600	550	500	450
Растворимость, % (ат.)	63,6	53,0	44,0	36,8	28,8	21,3	14,8	9,14

Эвтектическая концентрация составляет 4,4% (ат.) Ge [6]. Ранее для нее приводилось значение 5,5% (ат.) Ge (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Согласно расчету, температура эвтектики 398° C [6].

1. Tyler W. W. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 59.
2. Burton J. A. a. o. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 799—800; см. [3].
3. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
4. Thurmond C. D. a. o. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 799—800.
5. Geist D. Z. Physik, 1960, Bd 158, S. 123—132.
6. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.

1,9008
0,0982

Ge—Zr. Германий—цирконий *

Подтверждено, что Zr_5Ge_3 имеет гексагональную структуру типа Mn_5Si_3 ; $a = 7,993\text{A}$, $c = 5,597\text{A}$.

1. Parthé E., Norton J. T. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 14—17.

3,7516
2,2484

H—Hf. Водород—гафний *

Система исследована (исследован Hf с ~1% Zr, введены соответствующие поправки) тензиметрическим методом в интервале 250—870° C (рис. 242) [1]. В этом температурном интервале существует широкая двухфазная область, в которой находятся в равновесии твердый раствор на основе α -Hf и δ -фаза. По виду диаграммы можно было бы предположить, что при повышении температуры двухфазная область замыкается и образуется непрерывный ряд твердых растворов α (δ). Однако это невозможно, так как фазы имеют различную кристаллическую структуру (гексагональную и кубическую).

В работе [2] определялось изобарное равновесие при 1 ат. В результате исследования для границ двухфазной области даны значения 16,7—33,3% (ат.) H при 950° C и ~63% (ат.) H при 400° C. Следует отметить, что использованный метод отличается невысокой чувствительностью при определении предельных концентраций при 950° C. Гораздо точнее данные тензиметрического исследования [1]. Изобары при 760 и 76 мм рт. ст. на рис. 242 взяты из работы [1].

Подтверждается [2] существование обнаруженных ранее трех гидридных фаз (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II (1—4)): г. ц. к. δ -фаза с дефектной структурой типа CaF_2 , δ' -фаза с псевдокубической дефектной структурой δ -фазы и ϵ -фаза с о. ц. тетрагональной решеткой типа ZrH_2 . Богатая Hf δ' -фаза переходит в кубическую δ -фазу при нагреве до 85—100° C [2]. Двухфазная область $\delta + \epsilon$ на рис. 242 построена в результате тензиметрического исследования [1]. Определенный [1] предел растворимости H в Hf подтверждает более ранние данные рентгеновского и металлографического исследований (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1]).

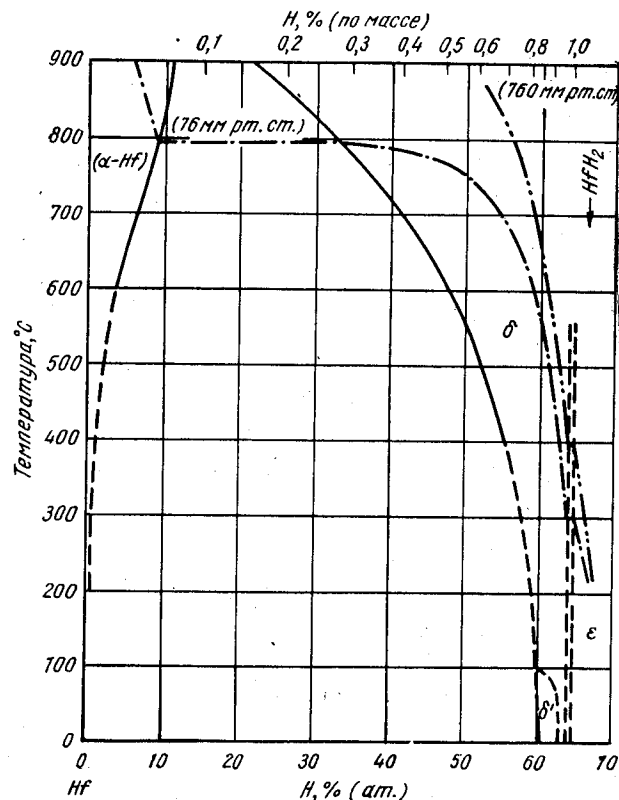


Рис. 242. H—Hf

1. Edwards R. K., Veleckis E. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1657—1661.
2. Espagno L. e. a. Compt. Rend., 1960, v. 250, p. 4352—4354.

2,4113
1,5887

H—K. Водород—калий

КН имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 5,708 \text{ \AA}$ [1]. Теплота образования КН равна $13,82 \text{ ккал/моль}$ [2].

1. Elson R. E. a. o. U. S. At. Energy Comm. UCRL — 4519. 1956; см. Libowitz G. G., J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.
2. Gunn S. R., Green L. G. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 4782; см. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater. 1960, v 2, p. 1—22.

3,8607
2,1393

H—La. Водород—лантан *

В результате тензиметрического исследования небольшого количества сплавов, выплавленных на базе 99,9%-ного La, сделан вывод, что диаграмма состояния системы H—La подобна обобщенной диаграмме Ce—H, H—Nd и H—Pr (см.

рис. 138 [1]). По аналогии с системой Ce—H, предполагается [2] существование непрерывного ряда твердых растворов между LaH_2 и LaH_3 . Позже существование непрерывного ряда твердых растворов было доказано экспериментально [3]. Период г. ц. к. решетки типа CaF_2 уменьшается от $5,663 \text{ \AA}$ (LaH_2) до $5,604 \text{ \AA}$ (LaH_3). Близкие значения периодов решетки получены в работе [4]: $5,661 \pm 0,005 \text{ \AA}$ для LaH_2 и $5,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ для $\text{LaH}_{2,78}$.

1. Mulford R. N. R., Holley C. E., J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1222—1226.
2. Ayrhassorho C. Compt. Rend., 1959, v. 63, p. 2018—2021.
3. Goon E. J. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 2018—2021.
4. Warf J., Korst W. См. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965, p. 283.

1,1221
0,8779

H—Li. Водород—литий

В интервале Li—LiH система исследована методом термического анализа [1—4]. Диаграмма состояния на рис. 243 построена [5] в результате обобщения работ [1—4]. В интервале 13—49% (ат.) H существует область несмешиваемости

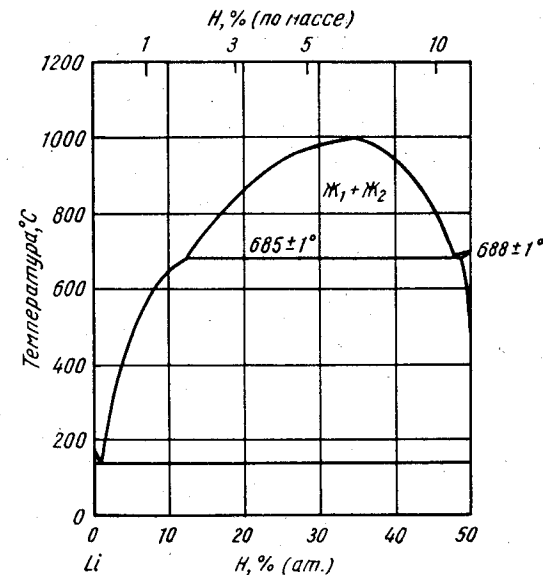


Рис. 243. H—Li

в жидком состоянии [3]. Эта область показана на диаграмме [5], однако границы ее несколько отличаются от указанных выше. В работе [6] приведены данные по изотермам состав — давление. LiH имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $4,093 \text{ \AA}$ [7], $4,09 \text{ \AA}$ [8], $4,08 \text{ \AA}$ [9], $4,0834 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ [10].

Дейтерид LiD имеет период $4,073 \text{ \AA}$ [7] или $4,0684 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ [10].

1. Messer C. E. a. o. U. S. At. Energy Comm. NYO—3958, 1955, 16 p.
2. Messer C. E. a. o. U. S. At. Energy Comm. NYO—8021, 1957, 12 p.
3. Messer C. E. a. o. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 220—222.

- Messer C. E., Seales R. A. U. S. At. Energy Comm. NYO—3959, 1959, 14 p.
- Messer C. E. U. S. At. Energy Comm. NYO—9470, 1960, 64 p.
- Heumann F. K., Salmon O. N. U. S. At. Energy Comm. KAPL—1667, 1956, 54 p.
- Zintl E., Harder A. Z. Physik Chem. (Leipzig), 1935, Bd B28, S. 478—480; см. [10].
- Ahmed M. S. Phil. Mag., 1951, v. 42, p. 997—1004.
- Cochran W. Rev. Mod. Phys. 1958, v. 30, p. 47—50.
- Staritzky E., Walker D. L. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 463.

5,7604
2,2396

H—Lu. Водород—лютеций

Получен гидрид LuH_{2,9} [1] с г. к. решеткой; $a = 3,57_3$ А, $c = 6,43_4$ А.

- Hardcastle K. I. Dissertation, University of Southern California, 1961, 104 p.; особенно 85 и 95—96с.

2,6175
1,3825

H—Mg. Водород—магний *

Растворимость H в жидком Mg изучалась в работах [1, 2]. Данные работы [1] приведены в табл. 26. К сожалению, в работе [21] не даны температуры, которым соответствуют полученные значения растворимости. Сообщается лишь, что растворимость меняется от ~9 до 33 см³ H₂ в 100 г Mg [(~0,019)÷(~0,071)% (ат.) H] при давлении H₂ 1 ат.

ТАБЛИЦА 26. РАСТВОРИМОСТЬ H в Mg ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ [1]

Температура, °С	Растворимость при давлениях, мм рт. ст.							
	200		400		600		760	
	см ³ /100 г	% (ат.)	см ³ /100 г	% (ат.)	см ³ /100 г	% (ат.)	см ³ /100 г	% (ат.)
640 (твердый)	15,6	0,034	22,4	0,049	27,3	0,059	30,7	0,067
675	23,8	0,052	33,8	0,073	41,4	0,090	46,5	0,100
725	30,6	0,066	43,3	0,094	53,2	0,115	60,1	0,130
775	32,1	0,070	45,7	0,099	56,1	0,122	63,1	0,137

Для температур 440, 470, 510 и 560° С построены изотермы диаграммы «давление—температура—состав» системы Mg—MgH₂ при давлении до нескольких сотен атмосфер [3]. На большей своей части изотермы практически не зависят от давления и изменяются с концентрацией. Судя по изотермам, существуют две твердые фазы: (Mg) и MgH₂, состав которых определяется крайними точками горизонтального участка изотерм. Во всех образцах рентгеновским и микроскопическим анализом обнаруживались две фазы. Предельная растворимость H в Mg при равновесии с Mg H₂ составляет, % (ат.); 9,3 при 560° С; 3,4 (среднее из 4 определений) при 510° С; 2,6 при 505° С; 3,1 при 470° С и 2,0 при 440° С.

MgH₂ получен нагреванием Mg в H₂ при высоком давлении (до 70 ат) [4] и с помощью катализаторов нагреванием до 380—450° С при давлениях 100—200 кг/см² (97—194 ат) [5]. Соединение имеет высокую упругость диссоциации (1 ат при ~285° С), которая может быть выражена зависимостью [3, 6]: $\lg p$ (ат) = $-4,090 \times 10^3/T - 2,441 \lg T + 4,524 \cdot 10^{-3}T - 2,277 \cdot 10^{-9}T^2 + 12,214$.

MgH₂ имеет о. ц. тетрагональную решетку; $a = 4,517$ А, $c = 3,021$ А [6].

- Коепман J., Metcalfe A. G. Trans. ASM, 1959, v. 51, p. 1072—1081.
- Шаров М. В., Серебряков В. В. Заводская лаборатория, 1958, т. 24, с. 1226—1228.
- Stampfer J. E. Dissert. Univ. of New Mexico, 1958, Dissert. Abstr., 1959, v. 19, p. 1554—1555; Stampfer J. F. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3504—3508.
- Ellinger F. H. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2647 см. [6].
- Дымова Т. Н. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 763—767.
- Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.

2,0214
1,9786

H—Mo. Водород—молибден *

Определялась растворимость H в Mo в интервале 1280—1700° С [1]. Образцы нагревали в H₂ при давлении 1 ат и закачивали в воде. Температурная зависимость растворимости описывается соотношением $S = 27e^{-9700/RT}$ (где S выражена в см³ на 100 г). Результаты хорошо согласуются с полученными ранее для интервала 600—1100° С (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [2]). При повышении температуры до 1700° С растворимость H увеличивается, что ставит под сомнение обнаруженный ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1]) максимум растворимости при 800° С.

- Hill M. L. J. Metals, 1960, v. 12, p. 725—726.

2,6419
1,3581

H—Na. Водород—натрий

Выше 200° С при взаимодействии Na и H₂ образуется соединение NaH [1]. Температурная зависимость упругости диссоциации имеет вид $\lg p = 10,47 - 5958/T^\circ \text{K}$ [2], что очень хорошо согласуется с уравнением $\lg p = 10,17 - 5880/T^\circ \text{K}$, составленным для сравнения автором обзора по данным [1]. Период г. ц. к. решетки NaH равен 4,897 А [4].

- Жуков И. И. Изв. Инст. физ. хим. анал. 1927, т. 3, с. 600—640.
- Vanus M. D. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2007; см. [3].
- Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.
- Elson R. E. a. o. U. S. At. Energy Comm. UCRL—4519, 1956; см. [3].

1,9646
2,0354

H—Nb. Водород—ниобий *

Тензиметрические измерения [1—4] при давлении 1 ат указывают на неограниченную взаимную растворимость Nb и NbH. Экспериментальные данные разных авторов хорошо согласуются; в работе [3] они получены вплоть до температуры 1400° С, в [1, 2, 4] — только до 700—800° С. Определения с помощью вакуумных микровесов [5] соответствуют тензиметрическим измерениям. При температуре 673° С [6] построена кривая давление—состав вплоть до 1000 ат, при этом растворимость достигла 42,3% (ат.) H. Изобары, приведенные на рис. 244 при давлениях 760,76 и 7,6 мм рт. ст., взяты из работы [3]; данные работы [1] не согласуются с результатами работ [1, 2, 4] в H-углу диаграммы, что, возможно, связано с большей чистотой Nb, использованного в работе [1]. Как видно из изобар (рис. 244), эквивалентный состав не достигается методами гидрирования. Термодинамические расчеты [4] указывают, что содержание H не может превысить 47,1% (ат.).

Рентгеновские [2, 3] и микроструктурные [3] исследования свидетельствуют о разделении раствора (Nb, NbH) при низких температурах на фазы с о. ц. к.

решеткой, одна из них более богата Nb, а другая H. Область несмешиваемости построена по данным рентгеноструктурного анализа [2]; критическая точка при $\sim 140^\circ\text{C}$ имеет состав $\sim 23\%$ (ат.) H (рис. 244). Критическая температура 250°C [7] не согласуется с тензиметрическими измерениями. Термодинамическим анализом тензиметрических данных в работе [4] рассчитана критическая температура $183,2^\circ\text{C}$ и состав критической точки $27,2\%$ (ат.) H; границы области не-

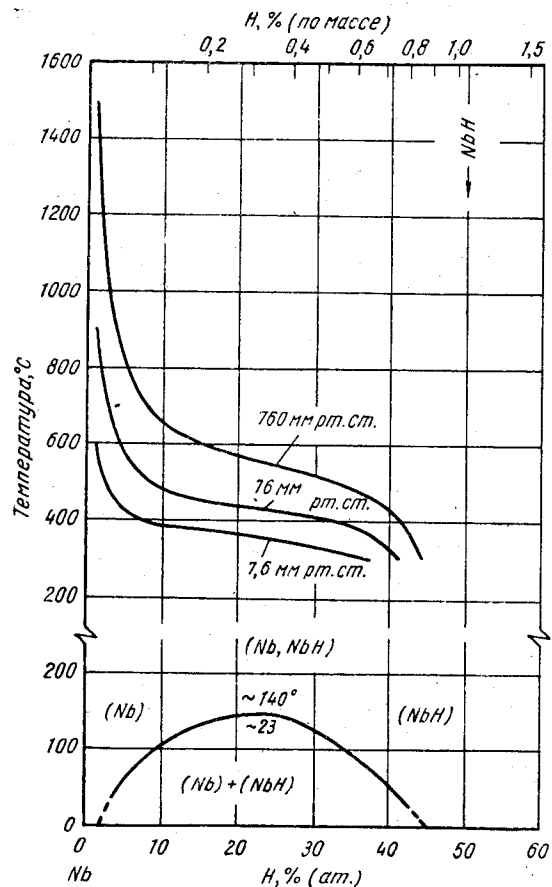


Рис. 244. H—Nb

смешиваемости при более низких температурах следующие: $18,2\text{--}33,0\%$ (ат.) H при 150°C , $10,8\text{--}35,6\%$ (ат.) H при 100°C и $2,6\text{--}38,7\%$ (ат.) H при 0°C . В работе [2] обнаружили только о. ц. к. структуры, находящиеся в равновесии ниже 140°C ; однако в работе [4] наблюдали и о. ц. к., и «искаженную о. ц. к.» структуру для фазы, обогащенной H. Отмечается [7], что искаженная структура твердого раствора на основе NbH существует только ниже 100°C . Предположение о том, что области несмешиваемости не существует, а искаженная структура является мартенситной [8], представляется неправомерным.

Соединение NbH стехиометрического состава получить трудно, поэтому период его решетки точно не измерен: по данным [4] $a = 3,41\text{A}$, по данным [2] $a =$

$= 3,42\text{A}$ для составов, лежащих около NbH. В работе [2] указано, что 1% (ат.) H увеличивает период о. ц. к. решетки Nb на $0,0023 \pm 0,0002\text{A}$.

Метастабильное соединение NbH₂, полученное катодной гидратацией в HF [9], при температуре 300°C в вакууме распадается на NbH и H₂. Решетка NbH₂ г. ц. к. типа CaF₂, $a = 4,563 \pm 0,001\text{A}$.

1. McKinley T. D. Неопубликованная работа, доложенная на Regional Meeting AIME, Cleveland, Ohio, April, 1957.
2. Albrecht W. M. a. o. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 981—986; предварительные данные, см. Albrecht W. M. a. o. J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 219—223.
3. Komjathy S. J. Less—Common Metals, 1960, v. 2, p. 466—480.
4. Veleckis E. Dissertation, Illinois Institute of Technology, 1960; Edwards R. K., Veleckis E. Abstracts of Papers for 138th Meeting, American Chemical Society, 1962, 32S.
5. Katz O. M., Gulbransen E. A. J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 756—757.
6. Перминов П. С. ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 1041—1042.
7. Wainwright C. Bull. Inst. Metals, 1958, v. 4, p. 68—69.
8. Paxton H. E. a. o. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 725—727.
9. Brauer G., Müller H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 102—107; Angew. Chem., 1958, Bd 70, S. 53—54; Plansee Proceedings, 1959, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 257—263.

3,8443
2,1557

H—Nd. Водород—неодим *

Диаграмма состояния системы (см. рис. 138) построена в результате тензиметрического исследования сплавов, выплавленных из 99,2%-ного Nd [1]. В атомных процентах диаграмма совпадает с диаграммами Ce—H и Pr—H. Влияние H на $\gamma \leftrightarrow \beta$ -превращение неизвестно. Период решетки твердого раствора с г. ц. к. решеткой типа CaF₂ уменьшается при повышении содержания H: $5,467 \pm 0,002\text{A}$ для NdH₂, $5,433 \pm 0,005\text{A}$ для NdH_{2,40} [2], $5,470 \pm 0,001$ для NdH₂ и $5,43\text{A}$ для NdH_{2,6} [3].

1. Mulford R. N. R., Holley C. E. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1222—1226.
2. Warf J., Korst W. См. в сб. «Редкоземельные металлы» под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
3. Holley C. E. a. o. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1226—1228.

2,2349
1,7651

H—Ni. Водород—никель *

Полученные в работах [1—3] значения растворимости H в Ni при 1 ат в интервале температур $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ согласуются с данными, опубликованными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4, 5]).

Обнаружен гидрид предположительного состава NiH [4]. Соединение было получено при комнатной температуре взаимодействием Ni и H в катодном разряде, в результате которого образовалась гидридная пленка толщиной $\sim 10\text{ мк}$. Рентгеновским исследованием установлено, что соединение имеет г. ц. к. структуру типа NaCl или цинковой обманки, $a = 3,721 \pm 0,001\text{A}$, при $16\text{--}22^\circ\text{C}$.

1. Busch T., Dodd R. A. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 488—490.
2. Schenck H., Wunsch H. Arch. Eisenhuettenw., 1961, Bd 218, S. 779—790.

3. De Kazinczy F., Lindberg O. Jernkontorets. Ann., 1960, Bd 144, S. 288; см. [2].
 4. Boniszewski T., Smith G. C. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 20, p. 115—118.

3,4631
2,5869

Н—Np. Водород—нептуний

Сообщается [1], что Np взаимодействует с H₂ при 50° С с образованием гидроксида NpH_{3,6-3,8}.

1. Fried S., Davidson N. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 3539; см. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.

3,6398
2,3602

Н—Pa. Водород—протактиний*

Подтверждено существование PaH₃ [1]. PaH₃ имеет кубическую решетку и изоструктурен с UH₃, $a = 6,648 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2].

1. Sellers P. A. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5935—5938.
 2. Rundle R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4172.

3,6870
2,3130

Н—Pb. Водород—свинец *

Повторно сообщаются данные о растворимости Н в Pb при 600° С [1—2] (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]).

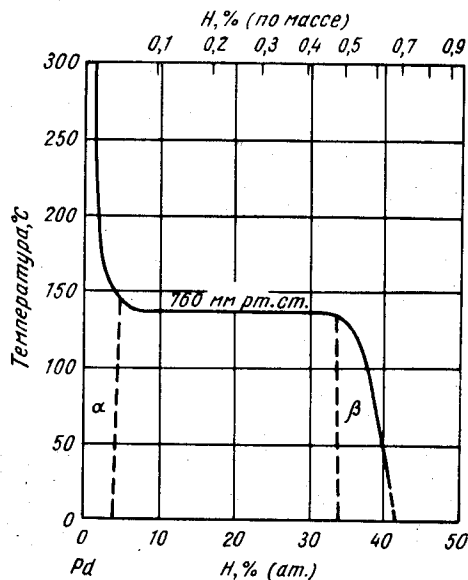


Рис. 245. Н—Pd

1. Hofmann W., Maatsch J. Z. Erzbergbau Metallhuettenw., 1957, Bd 10, S. 313—317.
 2. Hofmann W., Maatsch J. Neue Hütte, 1957, Bd 2, S. 648—650.

3,9753
2,0247

Н—Pd. Водород—палладий *

Система по-прежнему представляет интерес для исследователей. Строго говоря, она интереснее с точки зрения химии и физико-химии, чем с точки зрения металлургии. Подробно ознакомиться с последними исследованиями системы можно в работах [1—13]. В некоторых из этих работ [10—13] исследовано взаимодействие Pd с дейтерием и тритием.

В обзоре по системе Н—Pd [1] предложена диаграмма состояния для давления 1 ат (рис. 245).

В работе [2] приведены изотермы системы от —78 до 477° С и давлений от 1 до 1000 ат.

Основные особенности строения диаграммы системы следующие [1, 3]: а) существует твердый раствор α с г. ц. к. решеткой, период которой непрерывно увеличивается от 3,891 до 3,894А при PdH_{0,05}; б) до состава PdH_{0,7} простирается двухфазная область ($\alpha + \beta$), где в равновесии находятся две г. ц. к. фазы ($\alpha = 3,894 \text{ \AA}$) и гидридная фаза β ($a = 4,027 \text{ \AA}$); в) твердый раствор β имеет область гомогенности, период г. ц. к. решетки его увеличивается от 4,027 до 4,07А.

При температурах выше 300° С или давлениях более 20 ат между г. ц. к. Pd и г. ц. к. PdH (типа NaCl) образуется непрерывный ряд твердых растворов [2]. Нейтронографическим методом установлено [11], что атомы Н и D занимают в решетке Pd октаэдрические пустоты. В результате образуется структура типа NaCl с недостатком атомов Н. Предполагается существование при ~70° К соединения Pd H₄ [4].

1. Knowles D. R. U. K. At. Energy Authority, Ind. Group, IGR—R/C — 190, 1957.
 2. Levine P. L., Weale K. E. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 357—362.
 3. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.
 4. Lewis F. A. Platinum Metals Rev., 1961, v. 5, p. 21—25.
 5. Silberg P. A., Bachman C. H. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 777—781.
 6. Van Swaay M. Ph. D. Thesis, Princeton University, 1956, 78 p.; Dissertation Abstr. 1958, v. 18, p. 97—98.
 7. Lewis F. A. Naturwissenschaften, 1961, Bd 48, S. 402—403.
 8. Bucer R. V. Rev. Phys. Acad. Rep. Populaire Roumaine, 1961, v. 6, p. 583—588.
 9. Everett D. H., Nordan P. Proc. Roy. Soc. (London), 1960, v. A259, p. 341—360.
 10. Haad R. M., Shipko J. U. S. At. Energy Comm. KAPL — 1097, 1956.
 11. Worsham J. E. a. o. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 303—310.
 12. Schuldiner S., Hoare J. P. J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 278—284.
 13. Wicke E. Oesterr. Chemiker—Ztg., 1961, Bd 62, S. 324—325.

3,8545
2,1455

Н—Pr. Водород—празеодим *

Тензиметрическим методом исследованы сплавы, выплавленные из 99,5%-ного Pr [1]. Построенная диаграмма состояния (см. рис. 138) совпадает (при шкале концентрации в атомных процентах) с диаграммами Ce—H и Nd—H. Влияние Н на $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение Pr неизвестно. Твердый раствор Н в Pr имеет г. ц. к. решетку типа CaF₂. Период его решетки уменьшается при увеличении содержания Н: $5,517 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (PrH₂) [2]; $5,487 \text{ \AA}$ (PrH_{2,8}) [3] и $5,515 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (PrH₂)₈₅ [4].

1. Mulford R. N. R., Holley C. E. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1222—1226.
 2. Holley C. E. a. o. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1226—1228.
 3. Elson R. E. a. o. См. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
 4. Warf J., Korst W. См. в сб. «Редкоземельные металлы» под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

3,6196
2,3804

Н—Pu. Водород—плутоний *

В результате изучения сплавов при различных температурах и давлениях до 70 кг/см² установлен характер фазового равновесия в интервале от 67 до 75% (ат.) Н [1]. Обнаружены две гидридные фазы: α с г. ц. к. структурой при 67—73%

(ат.) Н и β с г. ц. к. решеткой в интервале от 74% (ат.) Н и выше. На рис. 246 предположительно показаны фазовые границы, при построении которых были учтены данные, полученные этими же авторами в более ранней работе (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]). На диаграмме представлена, очевидно, растворимость Н в Рц, поскольку точка плавления Рц 639,5° С. Предполагается [2], что водород незначительно влияет на температуру плавления и аллотропических превращений Рц, в то же время результаты работы [1] дают основание предпола-

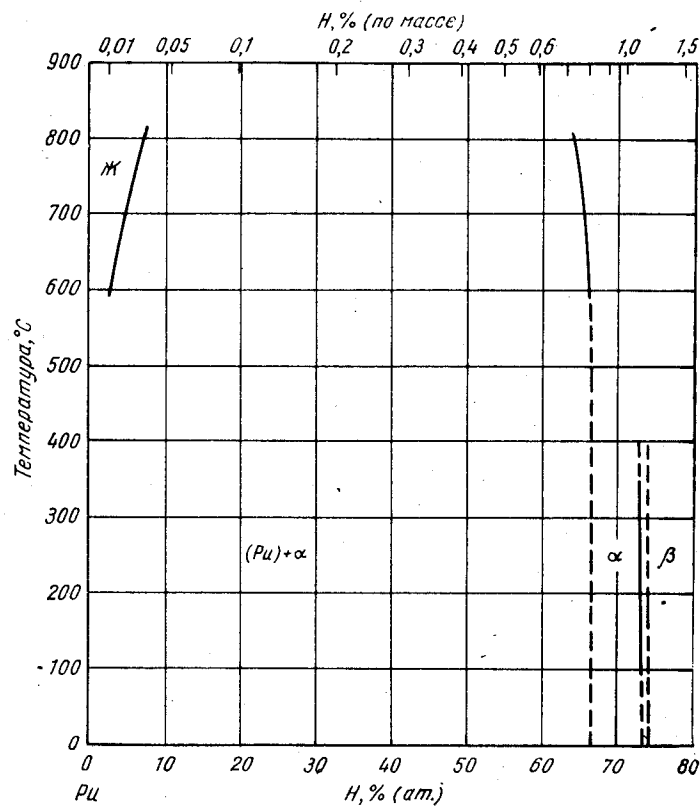


Рис. 246. Н—Рц

гать эвтектическую реакцию. Фаза α имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 , $a = 5,395 \pm 0,002\text{Å}$ при $\text{PuH}_{2,0}$, при составе $\text{PuH}_{2,5}$ период решетки уменьшается до $a = 5,34 \pm 0,01\text{Å}$ [1]. Гидрид β стехиометрического состава PuH_3 имеет гексагональную решетку с $a = 3,78 \pm 0,01\text{Å}$, $c = 6,76 \pm 0,01\text{Å}$ [1]. Значения периодов решетки $\text{PuH}_{2,5}$ и PuH_3 подтверждены в работе [3].

Предварительное исследование системы D—Рц [1] показано, что при одинаковых составах и температурах равновесное давление D несколько выше, а период решетки дейтеридов несколько меньше. В системе D—Рц обнаружены те же равновесные фазы, что и в системе Н—Рц.

1. Mulford R. N. R., Sturdy G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3879—3901.

2. Schonfeld F. W. a. o. B Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, ser. V. v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599.
3. McDonald B. J., Fardon J. B. J. Chem. Soc., 1956, p. 781; см. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.

Н—Rb. Водород—рубидий

$\bar{2},0716$
1,9284

Соединение RbH имеет г. ц. к. решетку типа NaCl , $a = 6,049\text{Å}$ [1]. Теплота образования его 11,3 ккал/моль [2]. При нормальном давлении H_2 соединение RbH диссоциирует, не достигая точки плавления [2].

1. Elson R. E. a. o. U. S. At. Energy Comm. UCRL—4519 rev., 1956; см. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.
2. Messer C. E. U. S. At. Energy Comm. NYO—3955, 1953; см. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.

Н—Rh. Водород—родий *

$\bar{3},9910$
2,0090

На основании изучения сплавов при различных давлениях и температурах сделан вывод о существовании твердого раствора Н в Rh [1].

1. Жуков И. И. Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 1927, т. 3, с. 600—640.

Н—Sc. Водород—скандий

$\bar{2},3506$
1,6494

Изучено взаимодействие Sc с H_2 при температурах до 900° С и давлениях несколько меньше атмосферного [1]. Работа проведена на скандии, основными металллическими примесями в котором были Al [0,5% (по массе)] и Y [0,2% (по массе)]. При 450° С наблюдалось взаимодействие, в результате чего образовался сплав состава $\text{ScH}_{2,027}$. Соединение ScH_2 имеет г. ц. к. решетку предположительно типа CaFe_2 , $a = 4,7832 + 0,0005\text{Å}$. На элементарную ячейку приходится, вероятно, 4 формульные единицы. Безуспешной оказалась попытка получить ScH_3 (по аналогии с YH_3). Не удалось получить и высшие гидриды Sc реакцией с H_2 при высоких температурах и различных давлениях H_2 [2].

1. McGuire J. C., Kempter C. P. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1584—1585.
2. Hardcastle K. I. Ph. D. Thesis, University of Southern California, 1961, 104 p.: Dissertation Abstr., 1961, v. 22, p. 3383.

Н—Si. Водород—кремний

$\bar{2},5549$
1,4451

Известны соединения с общей формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, называемые силанами. Если $n \leq 3$, соединения при комнатной температуре находятся в газообразном состоянии [1, 2].

1. Stock A. The Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1933, 250 p.
2. English W. D., van Nicholls R. V. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2764—2765.

Н — Sm. Водород—самарий *

На рис. 192 (см. систему Dy—H) приведена обобщенная диаграмма состояний для системы Dy—H, Er—H и H—Sm [1]. SmH_2 имеет гексагональную решетку типа Na_3As ; $a = 3,78 \pm 0,01\text{Å}$, $c = 6,78 \pm 0,02\text{Å}$ [2]. Для упругости диссоциации SmH_2 приводится зависимость $\lg p$ (мм рт. ст.) = $10,89 - 11,180/T$ [3].

1. Mulford R. N. R. U. S. At. Energy Comm. AECU — 3813, 1958; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Ellinger F. Частное сообщение, см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов; Изд-во «Мир», 1965.
3. Mulford R. N. R. Частное сообщение; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

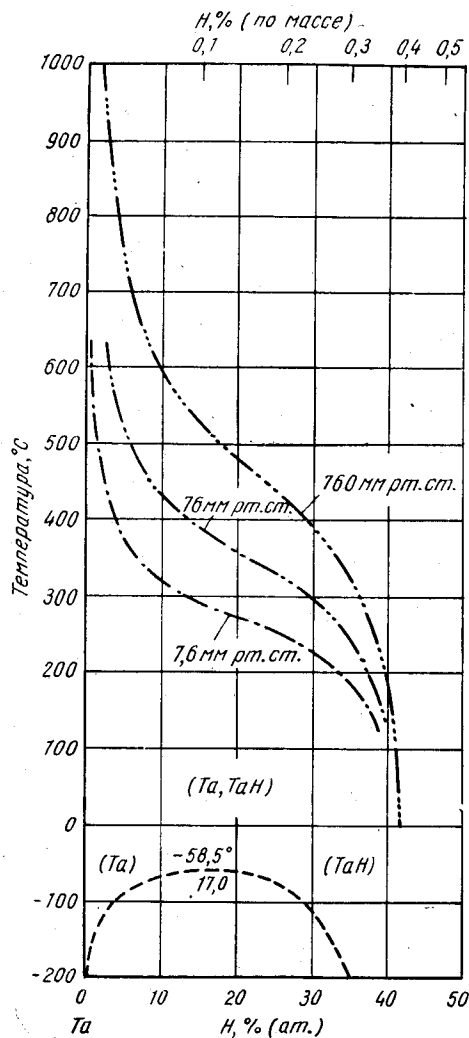


Рис. 247. H—Ta

2,0608
1,9392**Н — Sr.****Водород—стронций ***

В предварительном исследовании системы [1] обнаружена широкая область растворимости H в Sr в твердом состоянии. При увеличении содержания H температуры солидуса и ликвидуса сплавов повышаются. Гидрид SrH_2 испытывает полиморфное превращение. Нет никаких указаний на существование гексагональной γ -фазы, подобной γ -фазе в системе Ca—H.

1. Peterson D. T., Colburn R. U. S. At. Energy Comm. IS—351, 1961, p. 27—28.

3,7461
2,2539**Н—Ta.****Водород—тантал ***

Проведены тензиметрические исследования системы при 164—402° С [1], 300—700° С [2] и 350—630° С [3] и давлениях не более 1000 мм рт. ст. В исследованном температурном интервале H растворяется в Ta. Результаты термодинамического анализа экспериментальных данных [3] свидетельствуют о том, что максимальная раствори-

мость H в Ta составляет 41,5% (ат.) и что ниже —58,5° С существует область разрыва растворимости. На рис. 247 приведена эта область, а также нанесены изобары для давлений 760, 76 и 7,6 мм рт. ст. [3]. Данные работы [2] допускают существование области разрыва растворимости при температурах ниже 100° С. Определена растворимость H в Ta при температуре 622° С и давлении до 1000 ат и при 679° С и 750 ат [4]. Максимальные значения растворимости равны соответственно 41,7 и 38,0% (ат.). В обоих случаях наблюдается логарифмическая зависимость равновесного давления от температуры.

Предсказанная [3] область разрыва растворимости не согласуется с обнаруженной ранее подобной областью, существующей при комнатной температуре (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3, 4, 9 и 11]). Возможно, что обнаруженное в ряде работ соединение « Ta_3H » [5] (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4, 11]) является богатой водородом фазой при температурах ниже критической. Превращение гидрида из кубической модификации в ромбическую не изучалось.

1. Kofstad P. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5015—5019.
2. Mallett M. W., Koehl B. G. J. Electrochem. Soc., 1962, v. 109, p. 611—616.
3. Veleckis E. Dissertation, Illinois Institute of Technology, 1960, 173.
4. Перминов П. С. ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 1041—1042.
5. Saba W. G. a. o. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 2148—2155.

3,8023
2,1977**Н—Tb. Водород—тербий**

Обнаружен гидрид $\text{TbH}_{2,95}$, имеющий гексагональную структуру типа Na_3As ; $a = 3,70 \pm 0,02\text{Å}$, $c = 6,60 \pm 0,03\text{Å}$ [1]. Сообщается о том, что система H—Tb подобна системам тяжелых редкоземельных металлов с водородом. См. систему Ce—H [2].

1. Yakel H. L. (Jr), a. o. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2839, p. 49—51.
2. Mulford R. N. R. См. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

3,6378
2,3622**Н—Th. Водород—торий ***

Растворимость H в Th определялась в интервале температур 200—800° С на Th трех степеней чистоты. Результаты работы приведены на рис. 248.

Данные по системе, упоминавшиеся М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7]), в настоящее время можно найти в другом источнике [2].

В работе [1] часто упоминается ThH_2 как наиболее богатое водородом соединение в системе. В то же время упоминается [3] о многих химических реакциях, в которых участвует ThH_4 . Однако в обеих работах [1, 3] эти фазы не были обнаружены.

1. Peterson D. T., Westlake D. G. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 444—447.
2. Nottori R. W. a. o. U. S. At. Energy Comm. TID—5223, pt. 1, 1952, p. 350—369.
3. Lipkind H., Newton A. S. U. S. At. Energy Comm. TID—5223, pt. 1, 1952, p. 398—404.

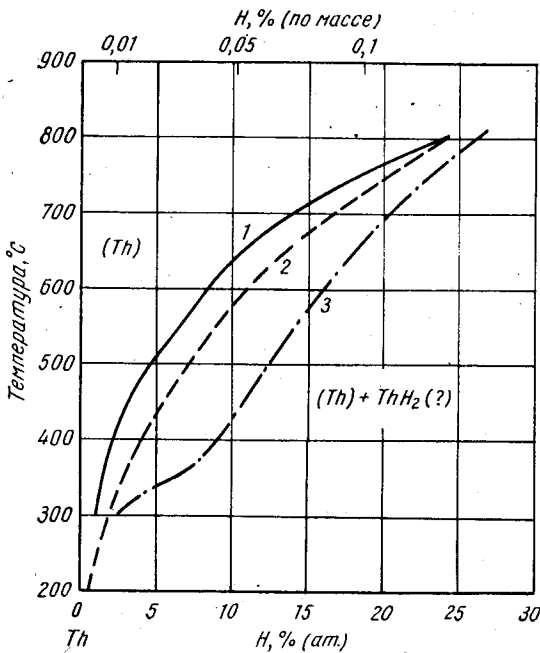


Рис. 248. H—Th:
1—иодидный Th (HV 42);
2—Th (HV 76); 3—
Th + 0,25% (по массе)
C (HV 204)

2,3231
1,6769

H—Ti. Водород—титан *

В работах [1—3] дан обзор литературы по системе. Позднее опубликованы не вошедшие в обзоры результаты тензиметрического исследования [4].

Согласно работе [5], при содержании $>60\%$ (ат.) H γ -фаза имеет тетрагональную решетку; $a = 4,45 \text{ \AA}$, $c = 4,35 \text{ \AA}$. В сплаве с $65,8\%$ (ат.) H при 37°C отношение c/a становится равным единице [6]. Период решетки г. ц. к. γ -фазы при высоком давлении и высокой температуре достигает максимума при определенных давлениях H_2 : 7, 19,6 и $30,5 \text{ кг/см}^2$ при соответственно 350, 450 и 500°C [7].

1. Глазунов С. Г. и др. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 6, с. 30—36.
2. Якимова А. М. Труды Комиссии по аналитической химии. Институт геохимии и аналитической химии, Изд-во АН СССР 1960, т. 10, с. 142—149.
3. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.
4. Гвоздев С. П., Журенкова А. А. Изв. вузов, Черная металлургия, 1960, № 9, с. 8—13.
5. Софина В. В. и др. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 539—544.
6. Yakel H. L. (Jr) Acta Cryst., 1958, v. 3, p. 46—51.
7. Goon E. J., Malgiolio J. U. S. At. Energy Comm. NYO—7547, 1958, см. [3].

3,7758
2,2242

H—Tm. Водород—тулий

Система H—Tm изоморфна с системами H — тяжелые редкоземельные металлы [1]. См. Ce—H.

1. Mulford R. N. R. См. в сб. «Редкоземельные металлы». Под ред. Ф. Х. Спеддинга, А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

H—U. Водород—уран *

3,6268
2,3732

В работе [1] определена растворимость H в U. Полученные данные неплохо согласуются с результатами, полученными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [7]): в α -U и β -U $\sim 0,0007\%$ (по массе) H и в γ -U $\sim 0,0014\%$ (по массе) H при 800°C . Сообщается о перегибе на кривой термического расширения UH_3 при $400\text{—}425^\circ \text{C}$ [2]. Происхождение его не объясняется.

1. Davis W. D. U. S. At. Energy Comm. KAPL—1548, 1956, p. 1—27.
2. Goon E. J. a. o. Rev. Sci. Instr., 1957, v. 28, p. 342—344.

2,2963
1,7037

H—V. Водород—ванадий *

Проведен тензиметрический анализ системы на участке $0\text{—}32\%$ (ат.) H при $165\text{—}456^\circ \text{C}$ (использован V чистотой более $99,7\%$) [1] и при $246\text{—}554^\circ \text{C}$ и давлении до 1 ат (использован V чистотой более $99,5\%$) [2]. Согласно обеим работам, в исследованном интервале простирается область твердых растворов H в V. На основании результатов термодинамического анализа экспериментальных данных [2] высказано предположение о том, что максимальная возможная растворимость H в Ta составляет $47,1\%$ (ат.) и что при температурах ниже критической точки [$47,1^\circ \text{C}$ и $17,6\%$ (ат.) H] сплавы двухфазны. На рис. 249 приведены изобары при 760; 76 и $7,6 \text{ мм рт. ст.}$ [2] и рассчитанная термодинамически область разрыва растворимости. Область разрыва растворимости, построенная по данным рентгеновского анализа [3], плохо согласуется с областью, положение которой определено термодинамическим расчетом. Экспериментально определено значение растворимости H в V, равное $48,5\%$ (ат.). Вместе с тем настоятельно сообщается автором о том, что сплавы готовили наводороживанием при 850°C и давлении 1 ат .

При температурах ниже критической богатая водородом фаза имеет о. ц. тетрагональную решетку [3, 4]; $a = 3,02 \text{ \AA}$, $c = 3,36 \text{ \AA}$ [4]; $a = 2,996 \text{ \AA}$, $c = 3,402 \text{ \AA}$ [5]; $a = 2,99 \pm 3,01 \text{ \AA}$, $c = 3,28 \pm 3,32 \text{ \AA}$ [30—42% (ат.) H] [3]. При $\sim 200^\circ \text{C}$ отношение c/a становится равным единице. Для определения положения области разрыва растворимости и интервала стабильности тетрагонального гидрида необходимы дальнейшие исследования.

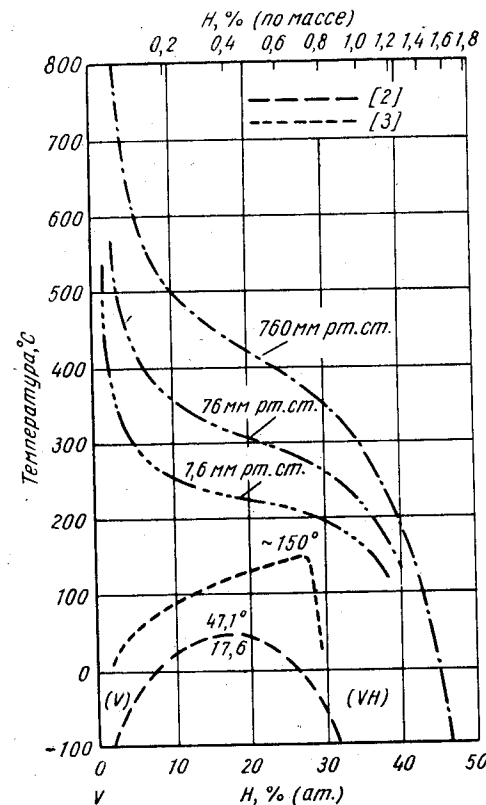


Рис. 249. H—V

Нестехиометрический дигидрид $\text{VH}_{1,77}$ имеет г. ц. к. структуру типа CaF_2 , $a = 4,271 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Соединение можно получить, используя высокие давления или плавиковую кислоту в присутствии катализатора [6].

1. Kofstad P., Wallace W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5019—5022.
2. Veleckis E. Dissertation, Illinois Institute of Technology, 1960, 173 p.
3. Zapowick R. L. Dissertation, University of Pittsburgh, 1961, 76 p.
4. Trzeciak M. J. a. o. U. S. At. Energy Comm. BMI—1112, 1956, 32 p.
5. Антонова М. М., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1960, Т. 33, с. 1407—1408.
6. Maeland A. J. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3728—3729.

2,0545
1,9455

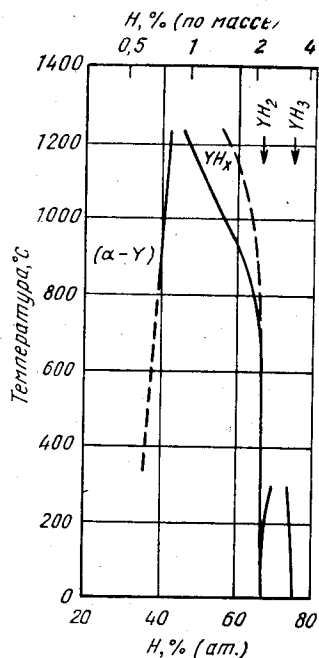
Н—У. Водород—иттрий *

Система изучена с помощью металлографического и рентгеновского анализов и определения газопоглощения [1]. При температурах ниже 550°C использовали Y чистотой 99,2%, а выше 550°C — чистотой 98,6%. Результаты работы представлены на рис. 250 (давления выше 1 ат). Данные работы [2] в интервале $0—100^\circ \text{C}$ согласуются с рис. 250. Не приводятся никаких подробностей высокотемпературной области твердых растворов на основе гидрида, обозначенного YH_x .

Предполагается [3], что гидрид YH_x обязан своим появлением Zr, содержание которого в Y составляло 1%.

YH_2 имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 , $a = 5,201 \text{ \AA}$. YH_3 имеет гексагональную решетку; $a = 3,674 \text{ \AA}$, $c = 6,599 \text{ \AA}$. [1].

1. Lundin C. E., Klodt D. См. в сб. «Редкоземельные металлы» под ред. Ф. Х. Спелдинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Dialer K., Frank B. Z. Naturforsch., 1960, Bd 15b, S. 58.
3. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.



3,7653
2,2847

Н—Уб.

Водород—иттербий *

При тензиметрическом исследовании системы при давлениях до 30 ат обнаружена двухфазная область между дигидридом и соединением предположительно состава YbH_3 [1] [сплав состава 75% (ат.) Н не был исследован]. Таким образом, по виду диаграмма близка к диаграмме Du—H . На изотермах давление—состав имеется горизонталь, свидетельствующая, по мнению автора, о существовании гидрида Yb_2H_5 [1]. Подобная интерпретация недопустима в свете имеющихся экспериментальных данных, относящихся к области гомогенности, и того факта, что, согласно рентгеновским данным, YbH_2 и YbH_3 находятся в равновесии.

YbH_2 имеет ромбическую решетку типа SrH_2 ; $a = 5,88 \text{ \AA}$, $b = 3,56 \text{ \AA}$, $c = 6,79 \text{ \AA}$ ($\text{YbH}_{1,96}$). Это хорошо согласуется с данными по дейтериду (см.

М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). В закаленных образцах обнаружена также метастабильная модификация YbH_2 с г. ц. к. решеткой, $a = 5,253 \text{ \AA}$ [1—3]. YbH_3 имеет г. ц. к. решетку предположительно типа BiF_3 [1—3], $a = 5,192 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [71,9% (ат.) Н] [3]. Существует неопределенность в отношении того, представляет ли этот состав богатую Н границу нестехиометрического YbH_3 или обедненное водородом соединение переменного состава [2].

1. Hardcastle K. I. Dissertation, University of Southern California, 1961, 96 p.
2. Hardcastle K., Warf J. C. В книге «Rare Earth Research» (Proceedings of the Second Conference) eds., J. F. N achman, C. E. Lundin, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., N. Y., 1962, p. 261—271.
3. Warf J. C., Hardcastle K. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2206—2207.

2,1880
1,8120

Н—Zn. Водород—цинк *

При тщательном повторном исследовании [1] растворимости Н в жидком Zn получено значение $(1,8 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ см}^3$ на 100 г Zn при 516°C . Это значение приводилось теми же авторами и ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [10]).

1. Hofmann W., Maatsch J. Neue Hütte, 1957, Bd 2, S. 648—650.

2,0434
1,9566

Н—Zr. Водород—цирконий *

Приведенная М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 447) диаграмма эвтектонидного типа подтверждена в недавних исследованиях. Как показано на рис. 251, в настоящее время хорошо изучена и область диаграммы при содержании 50% (ат.) Н. В работе [1] сделан обзор литературы по системе.

Методом определения теплоемкости подтверждено предположенное ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [32]) положение границы $(\beta + \delta)/\delta$ [2].

При изучении давления диссоциации с учетом данных высокотемпературного рентгеновского анализа удалось более точно построить границы $\alpha/(\alpha + \beta)$, $(\alpha + \beta)/\beta$, $\beta/(\beta + \delta)$, $(\delta + \beta)/\delta$ и $(\alpha + \delta)/\delta$. Эти данные совместно с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [27, 34]) использовали при построении диаграммы на рис. 251. Как показано на рис. 251, предельная растворимость Н в α -Zr составляет 6% (ат.). При изучении поглощения Н получены несколько большие значения растворимости Н в α -Zr [4]:

Температура, °C	840	800	750	700	650	600	560	530	500
Растворимость % (ат.)	0,90	1,95	2,90	5,45	6,45	7,00	7,00	5,45	4,10

По данным [3] и М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [27, 34]), эвтектонидная концентрация равна 33% (ат.) Н, а состав δ -фазы при эвтектонидной температуре 56°C (ат.) Н. По результатам металлографического анализа [5] эвтектонидная концентрация равна $36 \pm 2\%$ (ат.) Н.

Дилатометрическим методом определялись фазовые границы в интервале от 300°C до эвтектонидной температуры [6, 7]. Определен состав равновесных фаз при эвтектонидной температуре [6]: α [$5,75 \pm 1\%$ (ат.) Н], β [$38 \pm 2\%$ (ат.) Н] и δ [$53 \pm 1\%$ (ат.)]; эвтектонидное превращение происходит при $550 \pm 5^\circ \text{C}$ [7]. Границы $\alpha/(\alpha + \delta)$ и $(\alpha + \delta)/\delta$ определены дилатометрически [6]. Граница $\alpha/(\alpha + \delta)$ прекрасно согласуется с данными, приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [27]), граница $(\alpha + \delta)/\delta$ [6] ниже 500°C совпадает с данными работы [3].

Обнаруженные впервые ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [6]) гидридные фазы δ и ϵ сейчас хорошо изучены, существуют они в интервале $60—$

67% (ат.) Н [8—12]; δ -фаза имеет г. ц. к. решетку, а ϵ -фаза — г. ц. тетрагональную. Для построения границ этих областей на рис. 251 использованы результаты рентгеновского анализа [10]. δ -фаза существует до 62,4% (ат.) Н, а ϵ -фаза в интервале ~63,2% (ат.) Н — ZrH_2 . Границы ϵ -фазы нанесены схематично, так как, по данным тензиметрического исследования, при повышенных температурах существует лишь один гидрид [12, 13]. Период решетки δ -фазы равен 4,778 Å и незначительно меняется при изменении концентрации [10]. Периоды решетки ϵ -фазы зависят от состава: $a = 4,88$ Å, $c = 4,56$ Å (со стороны, богатой Zr) и

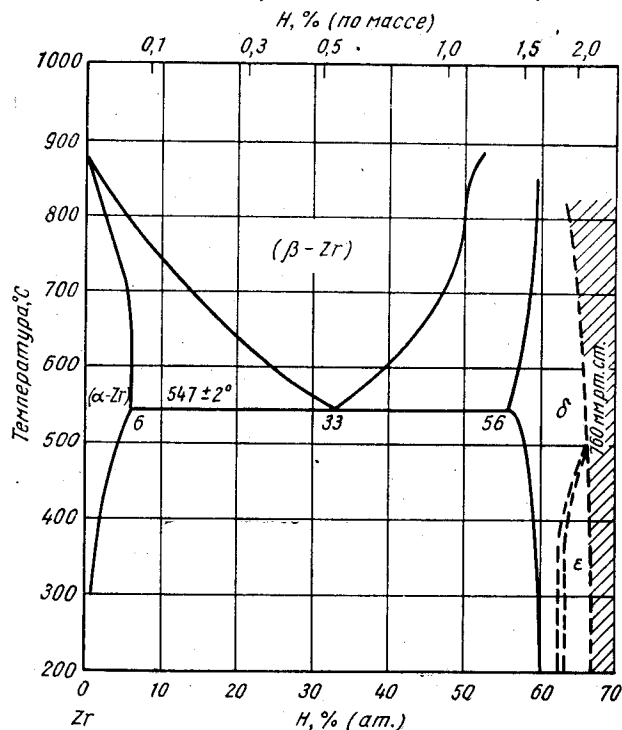


Рис. 251. H—Zr

$a = 5,05$ Å, $c = 4,33$ Å (ZrH_2) [10]. Высказано предположение о существовании на богатой Zr границе δ -фазы метастабильного тетрагонального гидрида; $a = 4,61$ Å, $c = 4,96$ Å [5].

На основании металлографического исследования предполагается, что тетрагональный гидрид ϵ образуется при псевдомартенситном превращении кубической фазы [5, 14] или путем двойникования [11]. Предположенные механизмы образования ϵ -фазы согласуются с данными работы [15], в которой обнаружена температурная зависимость степени тетрагональности.

Определялась растворимость Н в Zr при температурах 700—1000° С и давлениях 0,1—4,0 *мм рт. ст.* [16]. В этих условиях растворимость изменяется в пределах 5—38·10⁻⁴%.

1. Libowitz G. G. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 1—22.
2. Douglas T. B. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 80, p. 5040—5046.
3. LaGrange L. D. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 2035—2041.

4. Someno M. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1960, v. 24, p. 249—253.
5. Whittham D. Mem. Sci. Rev. Met., 1960, v. 57, p. 1—15; U. S. At. Energy Comm. APEX—614, 1960, 30 p.
6. Espagno L. e. a. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2003—2005.
7. Espagno L. e. a. Compt. Rend., 1958, v. 247, p. 1199—1202.
8. Trzebiatowski W., Stalinski B. Roczniki Chem., 1956, v. 30, p. 691—696.
9. Софина В. В. и др. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 539—544.
10. Espagno L. a. o. Compt. Rend., 1959, v. 249, p. 1105—1107.
11. Chang R. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 335—340.
12. Vetrano J. B., Atkins D. F. Met. Soc. AIME, Inst. Metals, Div., Spec. Rept. Ser. № 10, Nuclear Metallurgy, 1960, v. 7, p. 57—61.
13. Libowitz G. C. Abstr. of Papers for 137 th Meeting, Amer. Chem. Soc., April, 1960, 8R—9R.
14. Whittham D. a. o. Acta Met., 1959, v. 7, p. 65—68.
15. Mallett M. W., Albrecht W. M. J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, p. 142—146.
16. Yakel H. L. (Jr.). Acta Cryst., 1958, p. 46—51.

1,9661
0,0339

Hf—Ir. Гафний—иридий

При изучении структур типа AB_3 идентифицировано соединение $HfIr_3$ [1]. Фаза имеет кубическую решетку, изоморфную с Cu_3Au , $a = 3,935$ Å. Сообщается, что структура равноатомного соединения не о. ц. к. и не относится к типу CsCl. В сплаве с 30% (ат.) Ir, полученном дуговой плавкой, обнаружено соединение Hf_2Ir [3]. При закалке с 1200° С сплав был однофазным. Hf_2Ir имеет г. ц. к. решетку, изоморфную с Ti_2Ni , $a = 12,352 \pm 0,001$ Å [3].

1. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
3. Schwartz L. H., Nevitt M. V. Trans. AIME, 1958, v. 213, p. 700—702.

0,5121
1,4879

Hf—Mn. Гафний—марганец *

Спеканием компонентов при 1000 и 1200° С получено соединение $HfMn_2$ [1]. При температуре спекания 1400° С соединение не образовывалось. Высказано предположение о том, что $HfMn_2$ распадается по перитектоидной реакции в интервале 1200—1400° С.

$HfMn_2$ имеет гексагональную решетку типа $MnZn_2$; $a = 4,956$ Å, $c = 8,122$ Å [1]. В работе [2], в которой исследованы сплавы, выплавленные индукционной плавкой в кварцевом тигле, подтверждена предложенная структура $HfMn_2$; $a = 4,995$ Å, $c = 8,213$ Å (возможны загрязнения?). Данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [1]) следует считать устаревшими.

Сообщается о существовании соединения $HfMn$, имеющего г. ц. к. решетку типа Ti_2Ni , $a = 11,812 \pm 0,001$ Å [3].

1. Elliott J. H. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 321—329.
2. Wernick J. H., Haszko S. E. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 18, p. 207—209.
3. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Nevitt M. V. a. o. Trans. AIME. 1960, v. 218, p. 1019—1021.

Hf—Mo. Гафний—молибден *

Диаграмма состояния системы (рис. 252) построена по данным металлографического и рентгеновского анализов и определения температуры начала плавления сплавов, выплавленных в дуговой печи с использованием Hf 97,6% (2,3% Zr) [1]. Температура $\beta \rightleftharpoons \alpha$ превращения Hf принята равной $1750 \pm 20^\circ \text{C}$ [2].

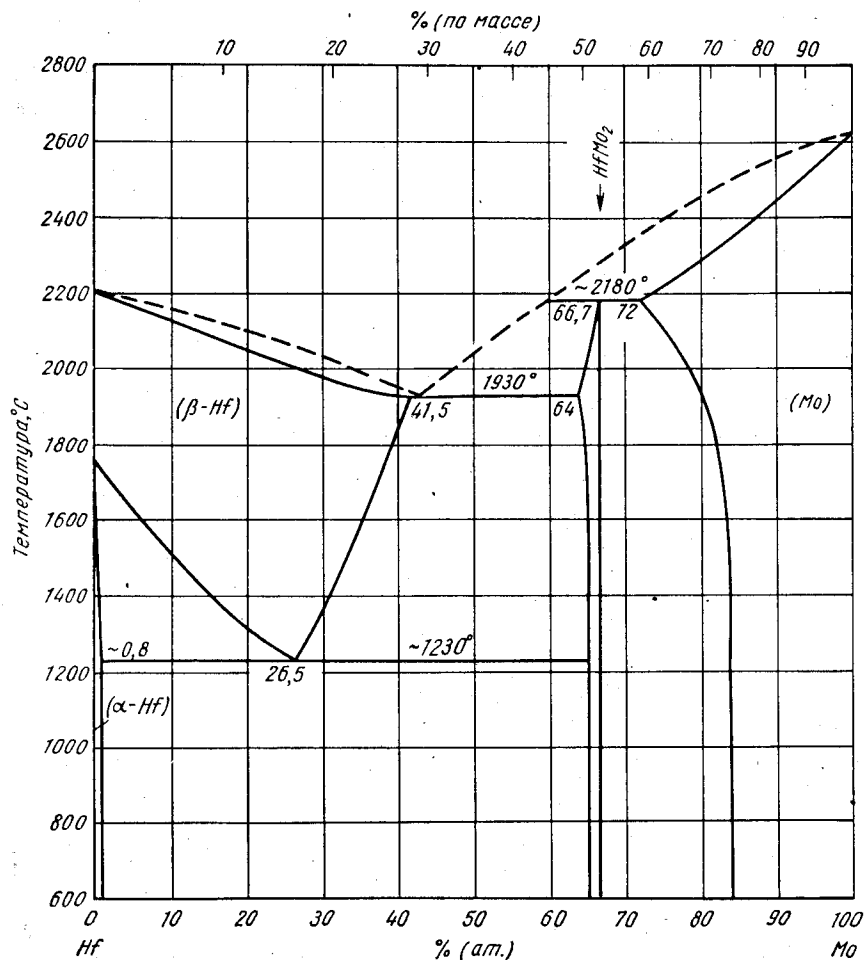


Рис. 252. Hf—Mo

Соединение HfMo_2 имеет ограниченный интервал гомогенности. Отмечается сложный характер полиморфных превращений HfMo_2 [1]. Оба соединения, и HfMo_2 и $\text{Hf}_{35}\text{Mo}_{65}$, в литом состоянии и после отжига при 1920 и 1875°C имеют гексагональную решетку типа MgNi_2 . После отжига при 1816°C оба соединения, HfMo_2 и $\text{Hf}_{35}\text{Mo}_{65}$, имеют промежуточную гексагональную структуру, тип между MgZn_2 и MgNi_2 . При 900 — 1750°C решетка их становится г. ц. к. типа MgCu_2 . При дальнейшем понижении температуры $\text{Hf}_{35}\text{Mo}_{65}$ сохраняет кубическую струк-

туру, а HfMo_2 вновь становится гексагональным (типа MgNi_2). Данные, приведенные в работе [1], несколько расходятся с результатами изучения HfMo_2 , приготовленного на базе Hf чистотой 99,8% [3]. В этой работе в интервале 500 — 1400°C обнаружена лишь одна г. ц. к. (типа MgCu_2) модификация. Чтобы принять результаты работы [1], необходимо убедиться в том, что причиной полиморфизма не является примесь Zr. Период решетки г. ц. к. HfMo_2 составляет $7,555 \text{ \AA}$ [3], $7,560 \text{ \AA}$ [1].

1. Taylor A. a. o. J. Less—Common Metals, 1961, v. 3, p. 265—280.
2. Deardorff D. K., Kato H. Trans. AIME, 1963, v. 227, p. 264—265.
3. Elliott R. P. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 321—329.

1,1055
2,8945

Hf—N. Гафний—азот *

По данным работы [1], система Hf—N аналогична системе Hf—C, в ней имеется одно плавящееся конгруэнтно соединение HfN . Однако имеются указания [2] на существование двух соединений Hf_2N и HfN_{1-x} . Растворимость N в Hf довольно велика: 29% (ат.) при 1700°C [2]. Периоды решетки α -Hf с таким содержанием N составляют $a = 3,222 \text{ \AA}$, $c = 5,157 \text{ \AA}$ [2]. В сплавах, нагревавшихся при 1700°C , никаких следов β -Hf не обнаружено. На этом основании сделан вывод, что N повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения. При 1500°C растворимость N в α -Hf снижается незначительно. Фаза Hf_2N появляется в сплавах при содержании $\sim 30\%$ (ат.) N. В сплаве с 34% (ат.) N после отжига при 1500°C α -Hf практически отсутствует, а уже при 35% (ат.) N в сплаве появляется фаза HfN_{1-x} [2]. На рентгенограмме сплава с 42% (ат.) N присутствуют только линии HfN_{1-x} . Период решетки г. ц. к. HfN уменьшается при увеличении содержания N: $4,524 \text{ \AA}$ при 42,6% (ат.) N, $4,518 \text{ \AA}$ при 50% (ат.) и $4,515 \text{ \AA}$ при 52,5% (ат.) N [2].

1. Nowotny H. u. a. Radex Rundschau, 1960, Bd 6, S. 367—372.
2. Rudy E., Benesovsky F. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 415—441.

0,4833
1,5167

Hf—Ni. Гафний—никель *

На основании металлографического и рентгеновского анализов сплавов, приготовленных на базе 99,9%-ного Hf, сделан вывод о том, что система Hf—Ni аналогична системе Zr—Ni [1]. Соединения NiHf_2 , NiHf и Ni_2Hf_2 плавятся конгруэнтно, а $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$, Ni_5Hf_2 и Ni_3Hf образуются по перитектической реакции. Эвтектидный распад $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$ происходит при $1150 \pm 20^\circ \text{C}$.

Диаграмма на рис. 253 построена в основном по данным работы [1]. Растворимость Hf в Ni показана согласно работе [2]. Температуры плавления для системы Hf—Ni не определяли. Показанные на рис. 253 температуры плавления нанесены пропорционально системе Zr—Ni. По данным другой работы [3], в системе имеются соединения NiHf_2 , NiHf , Ni_3Hf_2 , Ni_2Hf и Ni_4Hf и эвтектики при 1200°C и 25,3 и 87,7% (ат.) [10 и 70% (по массе)] Ni.

NiHf_2 имеет о. ц. тетрагональную решетку типа AlCu_2 ; $a = 6,743 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 5,58 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [1, 4]. При загрязнении кислородом решетка NiHf_2 становится г. ц. к. типа Ti_2Ni [5]. NiHf имеет базоцентрированную ромбическую решетку (пространственная группа Smct); $a = 3,220 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $b = 9,820 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [1, 4]. $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$ имеет о. ц. тетрагональную решетку; $a = 9,79 \text{ \AA}$, $c = 6,53 \text{ \AA}$ [1]. $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ имеет базоцентрированную ромбическую решетку; $a = 12,275 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 9,078 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 9,126 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1, 6]. Решетка Ni_5Hf г. ц. к. (пространственная группа $F\bar{4}3m$), $a = 6,68 \text{ \AA}$ [1]; сообщается, что г. ц. к. структура изотипна с AuBe_6 , $a = 6,683 \text{ \AA}$ [7].

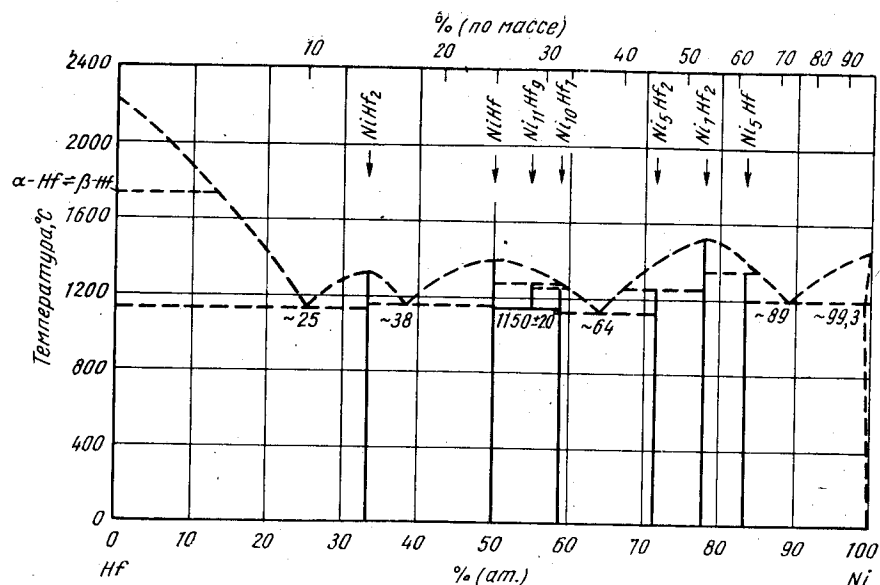


Рис. 253. Hf—Ni

1. Kirkpatrick M. E., Larsen W. L. Trans. ASM, 1961, v. 54, p. 580—590.
2. Reinbach R. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 292—294.
3. Deardorff D. K. Дискуссия по работе [1]. Trans. ASM, 1961, v. 54, p. 851—853; Deardorff D. K. а. о. В сб. The Metallurgy of Hafnium, eds. D. E. Thomas, E. T. Hayes. U. S. Atomic Energy Commission, 1960, p. 202.
4. Kirkpatrick M. E. а. о. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 252—255.
5. Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 164—165.
6. Kirkpatrick M. E. а. о. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 894—903.
7. Dwight A. E. Неопубликованные данные; см. Deardorff D. K. а. о. В сб. The Metallurgy of Hafnium», D. E. Thomas E. T. Hayes (eds.), U. S. Atomic Energy Commission 1960, p. 202.

1,0478
2,9522

Hf—O. Гафний—кислород *

Методами металлографического и рентгеновского анализов и определением точки плавления (по методу конусов Зегера) система Hf—O изучена в интервале 0—67% (ат.) O [1]. Приведенная на рис. 254 диаграмма характеризуется двумя эвтектиками и конгруэнтным плавлением твердого раствора на основе α -Hf. Данные рентгеновского исследования [2] поддерживают опубликованное ранее сообщение [3] о существовании на диаграмме поля β -Hf—HfO₂. В работе [4] подтверждается широкая область твердого раствора на основе α -Hf. Данные об аллотропическом превращении HfO₂ приводятся в работе [5]. Температура плавления HfO₂ составляет $2900 \pm 25^\circ \text{C}$ [5] или 2812°C [6].

HfO₂ при 1700°C переходит из моноклинной в тетрагональную модификацию [5]. Периоды решетки моноклинного HfO₂ составляют: $a = 5,11 \text{ \AA}$, $b = 5,14 \text{ \AA}$, $c = 5,28 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 44'$ (при комнатной температуре) и $a = 5,21$, $b = 5,15 \text{ \AA}$, $c = 5,43 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 48'$ (при $1640 \pm 20^\circ \text{C}$). Тетрагональный HfO₂ имеет периоды

решетки: $a = 5,14 \text{ \AA}$, $c = 5,25 \text{ \AA}$ ($1920 \pm 20^\circ \text{C}$). В работе [7] также приведены периоды моноклинного HfO₂ (типа ZrO₂): $a = 5,1156 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $b = 5,1722 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $c = 5,2948 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 11' \pm 0,05'$.

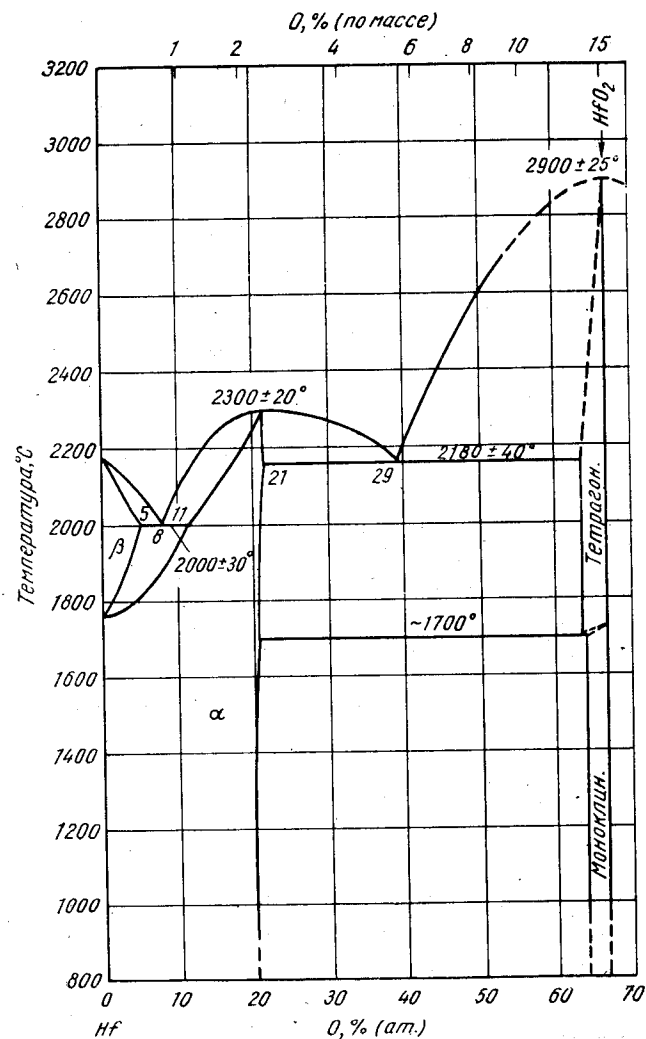


Рис. 254. Hf—O

1. Rudy E., Stecher P. J. Less—Common Metals, 1963, v. 5, p. 78—89.
2. Nowotny H. u. a. Radex Rundschau, Bd 1960 (6), S. 367—372.
3. Rudy E. Dissertation, Technische Hochschule Vienna, 1960.
4. Dagerhamn T. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 214—215.
5. Curtis C. E. а. о. J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 458—465.
6. Корнилов И. И. Труды Комиссии по аналитической химии. Институт геохимии и аналитической химии. Изд-во АН СССР 1960, т. 10, с. 17—26.
7. Adams J., Rogers M. D. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 951.

1,9727
0,0273

Hf—Os. Гафний—осмий

HfOs₂ имеет гексагональную решетку, изотипную с MgZn₂; $a = 5,184 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 8,468 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1]; $a = 5,200 \text{ \AA}$, $c = 8,492 \text{ \AA}$ [2]. Решетка сплава эквиатомного состава HfOs кубическая типа CsCl, $a = 3,239 \text{ \AA}$ [3].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. Trans. ASM 1961, v. 53, p. 479—500.
3. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,2287
1,7763

Hf—Pd. Гафний—палладий

В работе [1] идентифицировано соединение HfPd₃ [1]. Эта фаза имеет гексагональную структуру, изоморфную с TiNi₃; $a = 5,595 \text{ \AA}$, $c = 9,192 \text{ \AA}$. Показано, что структура эквиатомного сплава не г. ц. к. и не относится к типу CsCl [2]. Выплавленный в дуговой печи сплав состава Hf₂Pd после отжига при 1200° C был двухфазным [3]. Порошок этого сплава был повторно отожжен (при 1200° C?). Снятые с него рентгенограммы показали, что сплав имеет г. ц. к. решетку типа Ti₂Ni, $a = 12,3605 \pm 0,0003 \text{ \AA}$.

1. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
3. Nevitt M. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.

1,9614
0,0386

Hf—Pt. Гафний—платина

В работе [1] идентифицирована фаза HfPt₃. Эта фаза имеет гексагональную структуру, изоморфную с TiNi₃; $a = 5,636 \text{ \AA}$, $c = 9,208 \text{ \AA}$. При изучении соединений типа АВ было обнаружено, что структура эквиатомного сплава не о. ц. к. и не относится к типу CsCl [2]. Выплавленный в дуговой печи сплав с ~30% (ат.) Pt был однофазным [3]. Рентгенограмма этой фазы индцирована в предположении г. ц. к. решетки типа Ti₂Ni, $a = 12,461 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

1. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
3. Nevitt M. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.

1,8678
0,1322

Hf—Pu. Гафний—плутоний

Предварительные результаты рентгеновского анализа свидетельствуют о том, что в ϵ -Pu растворяется 30% (ат.) Hf. Предполагается, что растворимость Pu в α -Hf составляет ~5% (ат.), поскольку периоды решетки α -Hf изменяются при добавке Pu от $a = 3,196 \text{ \AA}$, $c = 5,056 \text{ \AA}$ до $a = 3,192 \text{ \AA}$, $c = 5,072 \text{ \AA}$ [1].

1. Waldron M. B. В книге The Metal Plutonium, A. S. Coffinberry, W. N. Miner (eds.), University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 225—239.

1,9817
0,0183

Hf—Re. Гафний—рений

Диаграмма состояния на рис. 255 построена по данным металлографического и рентгеновского исследований сплавов [1]. Исходными материалами служили 99,7%-ный Hf и 99,99%-ный Re. В системе имеются две эвтектики и три соеди-

нения: Hf₁₁Re₉, HfRe₂ и HfRe₇. HfRe₂ плавится конгруэнтно при 3100° C. По другим данным [2], температура плавления HfRe_{2,04} [67,1% (ат.) Re] составляет $2935 \pm 75^\circ \text{ C}$. Отмечается также, что богатая рением эвтектика может быть расположена левее ближайшей к ней перитектики, т. е. образующееся по перитектической реакции соединение богаче рением, чем эвтектика [1].
При поисковом исследовании соединений системы в интервале 0—66,9% (ат.) Hf [3] обнаружены четыре соединения: фаза «А», наблюдаемая только

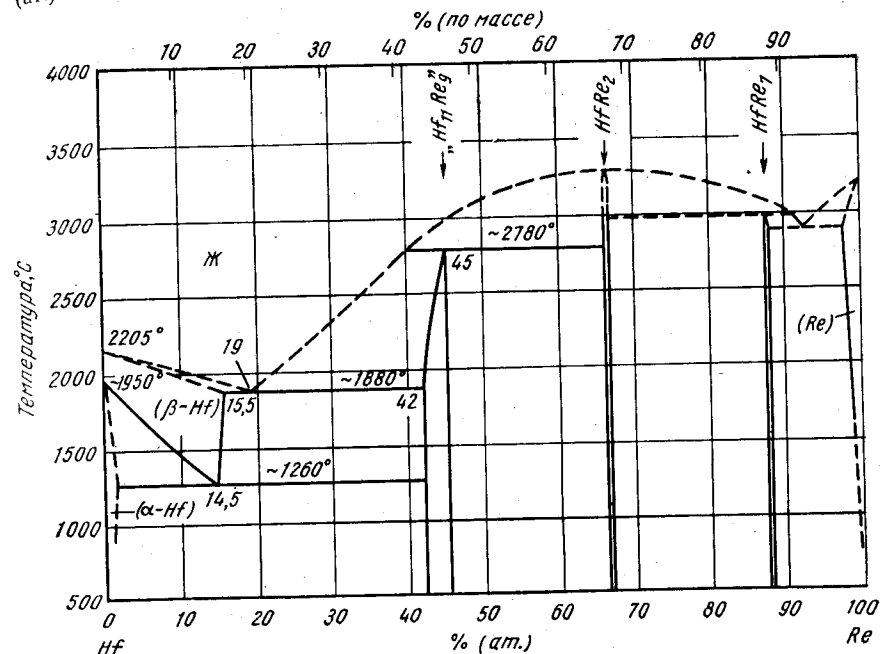


Рис. 255. Hf—Re

после отжига при 1000° C сплавов с 92,7; 96,8 и 99% (ат.) Re; Hf₅Re₂₄; HfRe₂ и фаза «В» предполагаемого состава Hf₂Re (наблюдалась только в литых образцах).

В работах [1, 3, 4] идентифицирована фаза со структурой α -Mn. Она была обозначена HfRe₇ [1], Hf₅Re₂₄; $a = 9,713 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [3] или $a = 9,711 \text{ \AA}$ при 83% (ат.) Re [4]. На основании большой разницы в атомных радиусах сделан вывод о невозможности существования неупорядоченной структуры типа α -Mn [2]. Наиболее вероятна упорядоченная структура типа Ti₅Re₂₄. HfRe₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,239 \text{ \AA}$, $c = 8,584 \text{ \AA}$ [1, 5]; $a = 5,248 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 8,529 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [3]; $a = 5,2478 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c = 8,5934 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ (HfRe_{2,02}) [3]; $a = 5,249 \text{ \AA}$, $c = 8,595 \text{ \AA}$ [6].

1. Taylor A., Doyle N. WADD Tech. Rept. 60—132, 1960, p. 137—181.
2. Krikorian N. H. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1517—1519.
3. Гладышевский Е. И. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 877—881.
4. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.
5. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
6. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,2395
1,7605

Hf—Rh. Гафний—родий

Сообщается о существовании промежуточной фазы HfRh_3 [1]. Решетка ее кубическая, изоморфная с Cu_3Au , $a = 3,911$ А. Структура эквивалентной фазы HfRh не о. п. к. и не относится к типу CsCl [2]. Сплав с 33% (ат.) Rh, выплавленный в дуговой печи, после закалки с 1200°C был однофазным [3]. Соединение Hf_2Rh индифицировано в предположении г. п. к. решетки типа Ti_2Ni , $a = 12,3255$ А [3].

1. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
3. Nevitt M. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.

0,2469
1,7531

Hf—Ru. Гафний—рутений

HfRu индифицировано в предположении кубической решетки типа CsCl , $a = 3,225$ А [1].

1. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,7455
1,2545

Hf—S. Гафний—сера

Прямым синтезом компонентов или разложением высших сульфидов могут быть получены сульфиды HfS_3 , HfS_2 , Hf_2S_3 и HfS [1]. HfS_3 имеет моноклинную решетку; $a = 5,08$ А, $b = 3,58$ А, $c = 8,96$ А, $\beta = 98,4^\circ$. Решетка HfS_2 гексагональная типа CdJ_2 ; $a = 3,635$ А, $c = 5,837$ А. Hf_2S_3 также имеет гексагональную решетку, промежуточную по типу между C6 и B8 ; $a = 3,635$ А, $c = 5,839$ А. Структура HfS , до сих пор не определена, хотя рентгенограмма этого соединения может быть индифицирована в предположении ромбической решетки [1].

1. Mc Maggart F. K., Wadsley A. D. Australian J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.

0,3545
1,6455

Hf—Se. Гафний—селен

Прямым синтезом компонентов или разложением высших селенидов могут быть получены селениды HfSe_3 , HfSe_2 , Hf_2Se_3 и HfSe [1]. HfSe_3 имеет моноклинную решетку; $a = 5,48$ А, $b = 3,72$ А, $c = 9,47$ А, $\beta = 98,3^\circ$. Решетка HfSe_2 гексагональная типа CdJ_2 (C6); $a = 3,748$ А, $c = 6,159$ А. Hf_2Se_3 дает сложную рентгенограмму, которую невозможно индифицировать. Структура HfSe до сих пор не определена, хотя рентгенограмма может быть индифицирована в предположении ромбической решетки.

1. Mc Taggart E. K., Wadsley A. D. Australian J. Chem., 1938, v. 11, p. 445—457.

0,8031
1,1969

Hf—Si. Гафний—кремний *

Обнаружены два новых соединения: Hf_2Si (тетрагональная решетка типа CuAl_2 , $a = 6,48$ А, $c = 5,21$ А [1]) и Hf_3Si_2 (тетрагональная решетка типа U_3Si_2 ; $a = 6,999$ А, $c = 3,671$ А [2]). Сообщается также о соединении Hf_5Si_3 с гексагональной решеткой (тип Mn_5Si_3); $a = 7,89$ А, $c = 5,55$ А [1]. Однако в работе [3] было высказано предположение, что это соединение стабилизируется лишь в при-

сутствии примесей внедрения. По данным рентгеновского исследования и определения температуры плавления предложена диаграмма состояния [4], приведенная на рис. 256. На ней показана также фаза Hf_3Si_2 . HfSi имеет ромбическую решетку типа FeB ; $a = 6,85$ А, $b = 3,75$ А, $c = 5,19$ А [1].

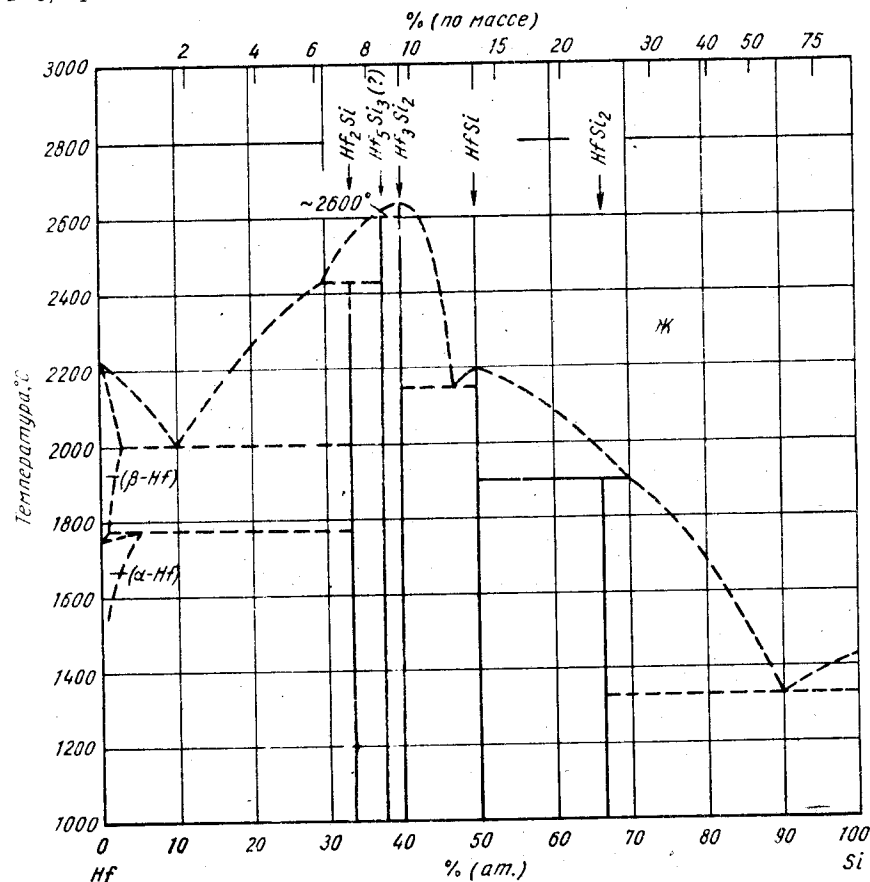


Рис. 256. Hf—Si

1. Nowotny H. u. a. Monatsh. Chem., 1958, Bd 89, S. 701—707.
2. Schob O. u. a. Monatsh. Chem. 1961, Bd 92, S. 1218—1226.
3. Kieffer R., Benesovsky F. Powder Met., 1958, № 1/2, p. 145—171.
4. Nowotny H. u. a. Radex Rundschau, 1960, № 6, S. 367—372.

0,1774
1,8226

Hf—Sn. Гафний—олово

В сплавах, содержащих меньше 40% (ат.) Sn [1], идентифицирован интерметаллид Hf_5Sn_3 [1—5]. Сплавы с 20% (ат.) Sn двухфазны и содержат Hf_5Sn_3 и твердый раствор на основе α -Hf. Судя по заметному изменению периода решетки

α -Hf при увеличении содержания Sn в сплаве, растворимость Sn в α -Hf значительна [1]. Hf_5Sn_3 имеет гексагональную решетку типа Mn_5Si_3 ; $a = 8,37$ А, $c = 5,73$ А при 62,5% (ат.) Hf [1], $a = 8,42$ А, $c = 5,82$ А [2]; $a = 8,38$ А, $c = 5,68$ А [3] и $a = 8,39$ А, $c = 5,82_3$ А [4]. По данным работы [4], для стабилизации Hf_5Sn_3 не обязательно присутствие примесей внедрения.

В интервале 40—50% (ат.) Sn существует по крайней мере еще одна фаза [1]. Фаза эта не стабильна и напоминает аналогичную фазу в системе Hf—Al.

Богатая оловом промежуточная фаза $HfSn_2$ появляется в сплавах с 70% (ат.) Sn, нагретых до 650° С. Вторая фаза в этих сплавах — практически чистое Sn. $HfSn_2$ имеет гексагональную решетку, изоструктурную с $CrSi_2$; $a = 5,48$ А, $c = 7,62_5$ А [1, 5].

1. Boller H. u. a. Monatsh. Chem., 1960, Bd 91, S. 1174—1184.
2. Smith J. F. U. S. At. Energy Comm. ISC—835, 1957, p. 33.
3. Boller H. u. a. Monatsh. Chem., 1960, Bd 91, S. 736.
4. Bailey D. M., Smith J. F. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 57—58.
5. Nowotny H. Advan. X—ray Anal.; 1961, v. 5, p. 13—32.

1,9945
0,0055

Hf—Ta. Гафний—тантал *

Предположительная диаграмма состояния системы Hf—Ta (рис. 257) построена по данным металлографического и рентгеновского исследований и определения температуры начала плавления [1, 2]. Упомянутые работы не закончены.

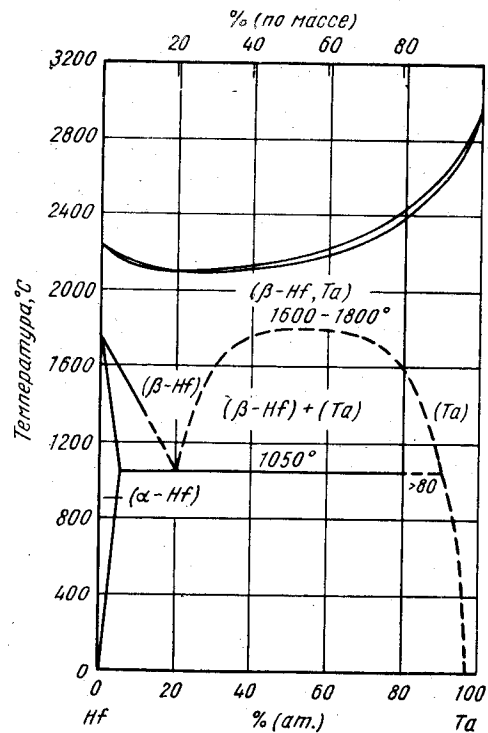


Рис. 257. Hf—Ta

1. Kato H. a. o. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—783, (QPR 9), 1960, p. 15—16.
2. Kato H., Copeland M. I. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—863 (QPR 12), 1961, p. 3.

0,2560
1,7440

Hf—Tc. Гафний—технеций

Проведено рентгеновское исследование сплава Tc, постепенно разбавлявшегося гафнием [1]. При 12,5% (ат.) Hf наблюдалась о. ц. к. структура типа α -Mn, $a = 9,603 \pm 0,001$ А [1, 2]. При 33,3% (ат.) Hf сплав имел гексагональную структуру типа $MgZn_2$; $a = 5,200 \pm 0,001$ А, $c = 8,616 \pm 0,001$ [1]. В эквивалентном сплаве обнаружена кубическая фаза типа CsCl, $a = 3,270 \pm 0,004$ А [1].

1. Darby J. B. (Jr.), Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.
2. Lam D. J. a. o. Nature, 1961, v. 192, p. 744.

0,1460
1,8540

Hf—Te. Гафний—теллур

Прямым синтезом элементов можно получить теллуриды Hf_2Te_3 и $HfTe$ [1]. Hf_2Te_3 имеет гексагональную решетку, по типу промежуточную между C6 и B8; $a = 3,947$ А, $c = 6,635$ А. Структура $HfTe$ не определена [1].

1. Mc Taggart F. K., Wadsley A. D. Australian J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.

1,8862
0,1138

Hf—Th. Гафний—торий

Диаграмма на рис. 258 построена по данным металлографического, термического и рентгеновского анализов и определения электросопротивления сплавов.

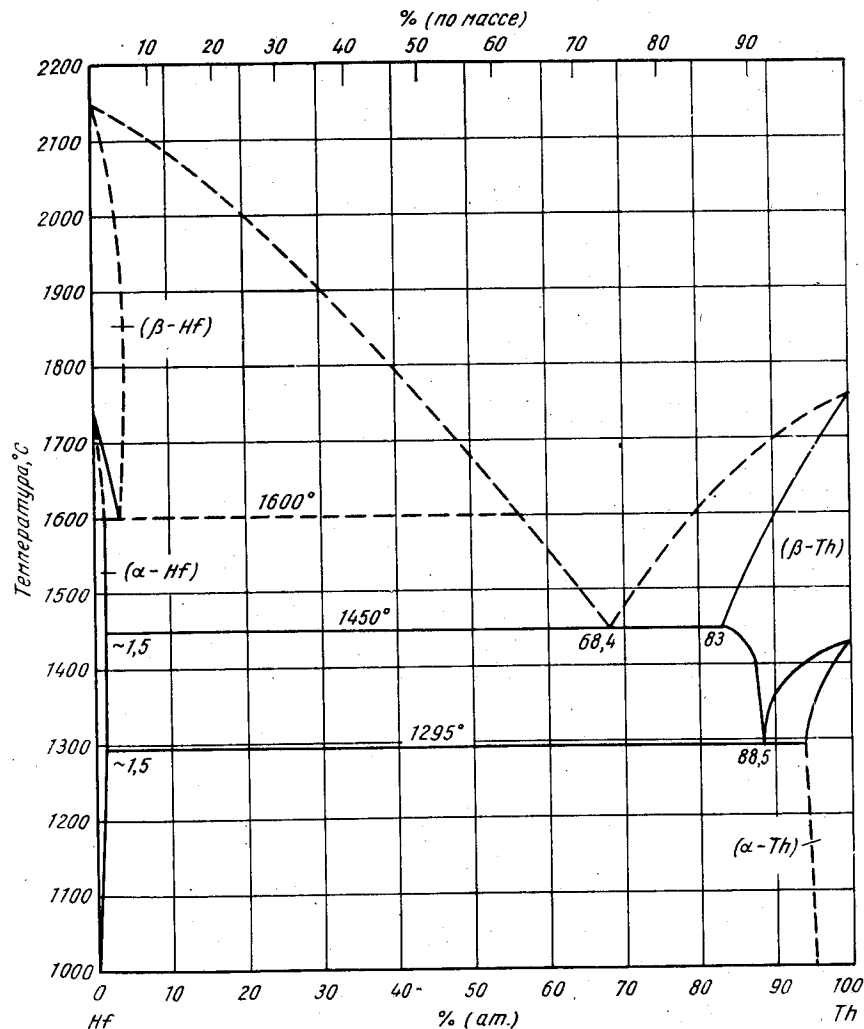


Рис. 258. Hf—Th

Исходными материалами при плавке являлись 99,94%-ный Hf и 99,9%-ный Th [1]. Th понижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения Hf до температуры трехфазной реакции: $(\beta\text{-Hf}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Hf}) + \text{Ж}$ (1600°C). $(\beta\text{-Th})$ и $(\alpha\text{-Hf})$ образуют эвтектику при 68,4% (ат.) [74,3% (по массе)] Hf и 1450°C . Hf понижает температуру превращения Th до эвтектондной, 1295°C 88,5% (ат.) [91,1% (по массе)] Th. Судя по измерению периодов решетки, растворимость Th в $\alpha\text{-Hf}$ при комнатной температуре невелика, а растворимость Hf в $\alpha\text{-Th}$ в этих условиях $\sim 3,9\%$ (ат.) [$\sim 5\%$ (по массе)].

1. Gibson E. D. a. o. Trans. ASM, 1958. v. 50, p. 348—369.

0,5715
T,4285

Hf—Ti. Гафний—титан *

В жидком и твердом состояниях Hf и Ti образуют непрерывный ряд твердых растворов [1, 2]. Диаграмма на рис. 259 построена по данным работы [1], в которой солидус и ликвидус определялись оптическим наблюдением образцов при

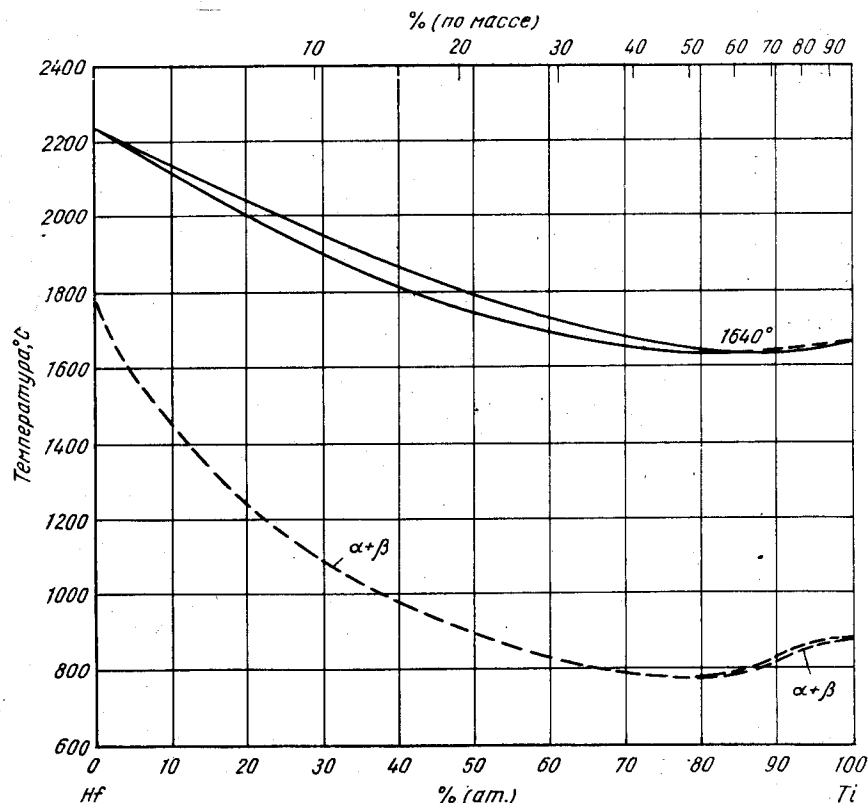


Рис. 259. Hf—Ti

нагреве в градиентной печи. Температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения определена дифференциальным термическим анализом. Данные оптического наблюдения за расплавлением образцов (ликвидус и солидус) и металлографического анализа

98

($\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение) использованы для построения диаграммы состояния в работе [2]. Предложенная диаграмма в основном согласуется с рис. 259, однако точное сравнение невозможно из-за малого масштаба, в котором построена диаграмма в работе [2]. В обеих работах недостаточно экспериментальных данных для точного построения ($\alpha + \beta$)-области. В работе [3] температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения сплавов, богатых Ti, определена на ~ 50 град выше, чем в работе [1].

1. Hayes E. T., Deardorff D. K. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—345, August, 1957; см. The Metallurgy of Hafnium, eds. D. E. Thomas, E. T. Hayes U. S. Atomic Energy Commission, 1960, p. 205—206.
2. Тылкина М. А. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2320—2322.
3. Ingram A. G. a. o. WADC Tech. Rept. 59—595, pt 11, August, 1961, 119 p.

T,8751
0,1249

Hf—U. Гафний—уран

Диаграмма (рис. 260) построена по данным металлографического исследования и определения электросопротивления и температуры плавления сплавов, выплавленных из 99,84%-ного Hf и 99,9%-ного U. Солидус точно не определен, показано лишь, что при увеличении содержания Hf температура плавно повышается без максимумов. На этом основании высказано предположение [1] о полной взаимной растворимости $\beta\text{-Hf}$ и $\gamma\text{-U}$. Этому противоречили наблюдавшиеся в сплавах шаровидные включения второй фазы, однако было показано, что эти включения представляют собой стабилизированный примесями $\alpha\text{-Hf}$. Аналогичная картина наблюдается в системе U—Zr [2].

При добавке U температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения понижается до $1125 \pm 25^\circ\text{C}$. При этой температуре и 45% (ат.) U расположен эвтектиод. Металлографическим исследованием образцов, подвергнутых градиентному нагреву, обнаружена эвтектондная реакция при $733 \pm 2^\circ\text{C}$ и 95,5% (ат.) U [1]. При обычном изотермическом нагреве [3] температура эвтектондного превращения найдена равной $740 \pm 4^\circ\text{C}$.

Как показали металлографический и термический анализы, Hf повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения U до перитектондной, $676 \pm 3^\circ\text{C}$. Состав перитектоида не установлен, но, очевидно, меньше 0,5% (ат.) Hf.

1. Peterson D. T., Beerntsen D. J. Trans. ASM, 1960, v. 52, p. 763—777.
2. Saller H. A. a. o. Proc. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2d, Philadelphia, 1957, Advances in Nuclear Engineering, v. 11, p. 228; Pergamon Press, N. Y., 1957; см. [1]. Trans. ASM, 1960, v. 52, p. 777—780.
3. Dwight A. C. Дискуссия по работе [1], Trans. ASM, 1960, v. 52, p. 777—780.

0,5447
T,4553

Hf—V. Гафний—ванадий *

В работах [1, 2] сообщается, что в системе существует только одно соединение HfV_2 . Вместе с тем эти работы не согласуются в оценке характера фазовых равновесий. При повторном определении периода г. ц. к. решетки (тип MgCu_2) HfV_2 , приготовленного из материалов высокой частоты, получено значение $7,400 \text{ \AA}$ [3].

Согласно работе [1], литая эвтектическая структура наблюдается по обе стороны от состава HfV_2 , что указывает на конгруэнтное плавление соединения. Методом изучения начала плавления определена точка плавления HfV_2 выше 2000°C . Температура эвтектики со стороны, богатой V, составляет примерно 1600°C , а эвтектика со стороны, богатой Hf, лежит при $1550 \pm 15^\circ$ и между 53—72% (ат.) Hf. Растворимость Hf в V составляет: 2,1—2,4; 1,2—1,5 и $< 0,6\%$ (ат.) при соответственно 1500, 1200 и 1000°C .

Как сообщается в работе [2], HfV_2 образуется по перитектической реакции при 1490°C . Эта температура согласуется со значением 1500°C , приведенным

7*

99

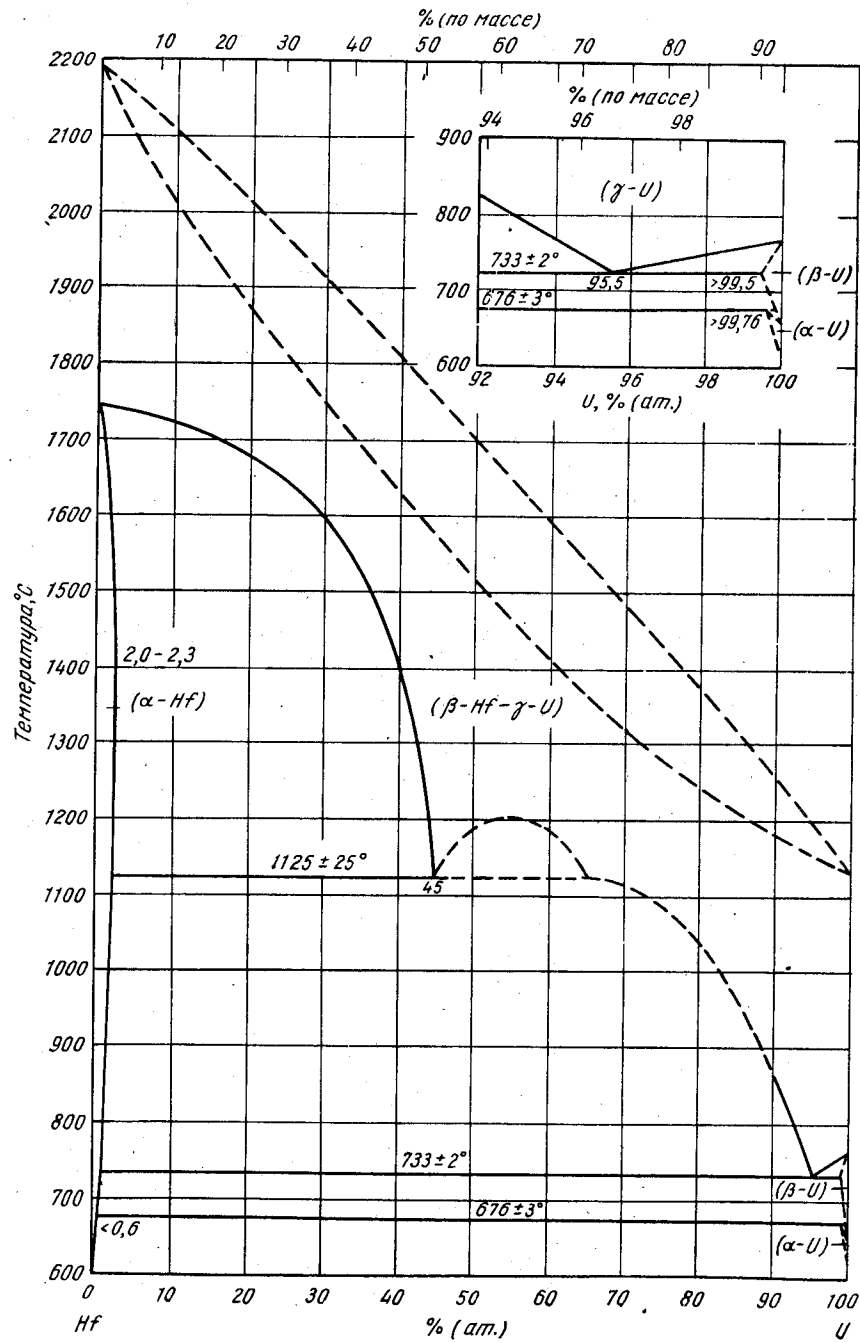


Рис. 260. Hf—U

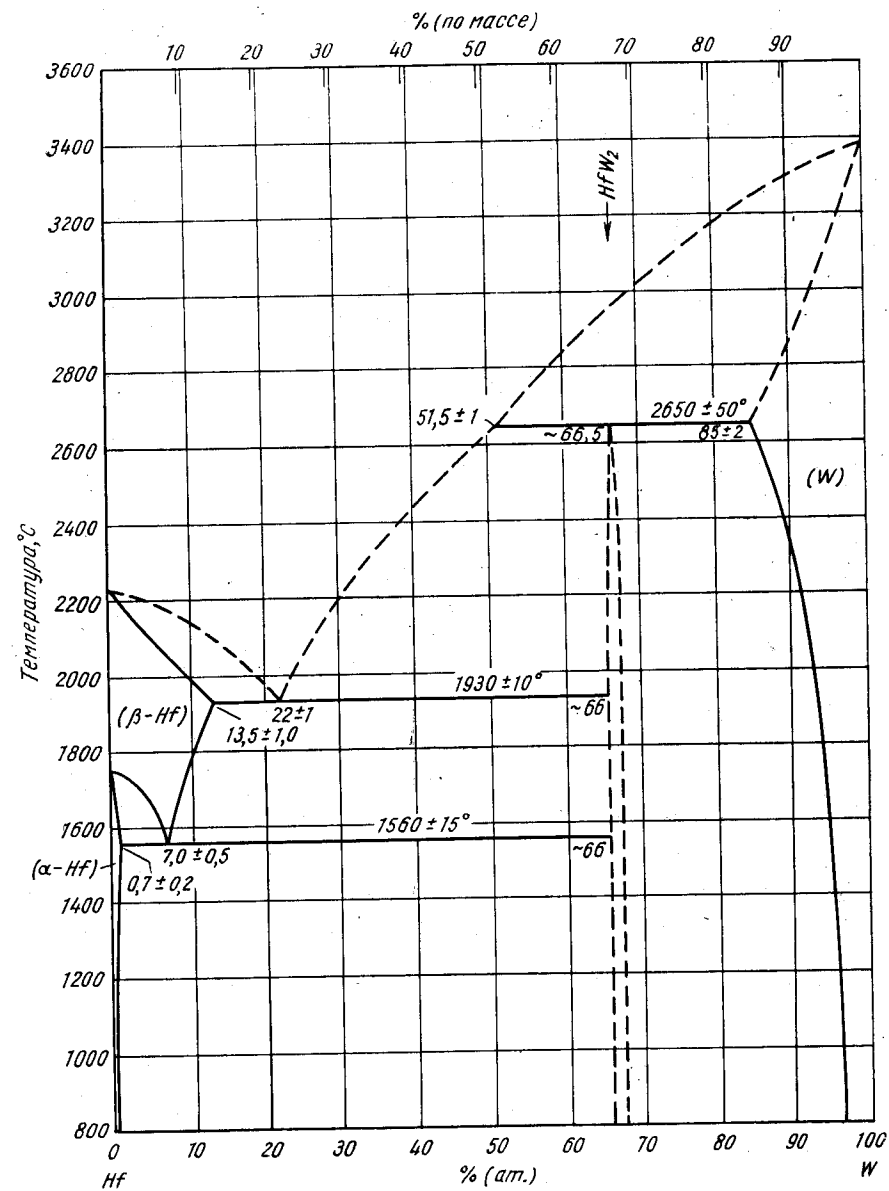


Рис. 261. Hf—W

М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [1]). HfV_2 образует эвтектику с β -Hf при 43,5% (ат.) [18% (по массе)] V и 1450° С. Температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения Hf понижается до эвтектондной, 1155° С, при 16,9—19,6% (ат.) [6±0,5% (по массе)] V. Предельная растворимость V в α -Hf при эвтектондной температуре составляет 1,0—4,7% (ат.) [0,3—1,4% (по массе)].

1. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69 p.; Komjathy S. J. Less—Common Metals, 1961, v. 3, p. 468—488.
2. Kato H., Copeland M. I. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—887 (QPR 13), 1961, p. 3; Kato H. a. o. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—839 (QPR 11), 1961, p. 23.
3. Elliott R. P. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 321—329.

1,9872
0,0128

Hf—W. Гафний—вольфрам *

Система исследована в двух работах [1, 2]. В обеих использован Hf чистой 97,7% (2,2% Zr). Обнаружено только одно соединение HfW_2 , которое образуется по перитектической реакции. HfW_2 и твердый раствор на основе β -Hf вступают в эвтектическое взаимодействие. Предельные концентрации твердых растворов и инвариантные температуры согласуются лишь до определенной степени. Диаграмма состояния (рис. 261) построена по данным более тщательной работы [1]. Температура превращения Hf принята равной $1750 \pm 20^\circ$ С [3]. В работе [2] для инвариантных реакций определены следующие параметры: эвтектика Ж [39% (ат.) W] \rightleftharpoons β -Hf [11,5 ± 1% (ат.) W] + HfW_2 при $1980 \pm 30^\circ$ С, перитектика Ж [63% (ат.) W] + (W) [94% (ат.) W] \rightleftharpoons HfW_2 при $2540 \pm 50^\circ$ С и эвтектонд (β -Hf) [9,5 ± 1% (ат.) W] \rightleftharpoons (α -Hf) + HfW_2 при $\sim 1730^\circ$ С. В обеих работах указано, что HfW_2 имеет небольшую область гомогенности.

Подтверждено, что HfW_2 имеет г. ц. к. решетку типа $MgCu_2$ с периодом 7,591 А (использован Hf высокой чистоты) [4], 7,599 А [1], 7,593 А [2].

1. Giessen B. C. a. o. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 60—64.
2. Braun H., Rudy E. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 360—363
3. Deardorff D. K., Kato H. Trans. AIME, 1963, v. 227, p. 264—265 [1].
4. Elliott R. P. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 321—329.

0,3026
1,6874

Hf—Y. Гафний—иттрий

Диаграмма на рис. 262 построена по неопубликованным данным [1]. В системе отсутствуют промежуточные соединения. Подробности эксперимента неизвестны.

1. Lundin C. E., Klodt D. Неопубликованные данные, см. в сб. «Редкоземельные металлы» под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

0,2918
1,7082

Hf—Zr. Гафний—цирконий *

На рис. 263 приведена диаграмма, построенная по данным работы [1]. Температуры ликвидуса и солидуса определены оптическим методом. Превращения в твердом состоянии изучены с помощью дифференциального термического анализа. Неясно, действительно ли температурный интервал области ($\alpha + \beta$) так узок, что его невозможно измерить, или сама техника эксперимента позволяет определить только нижнюю или верхнюю границу?

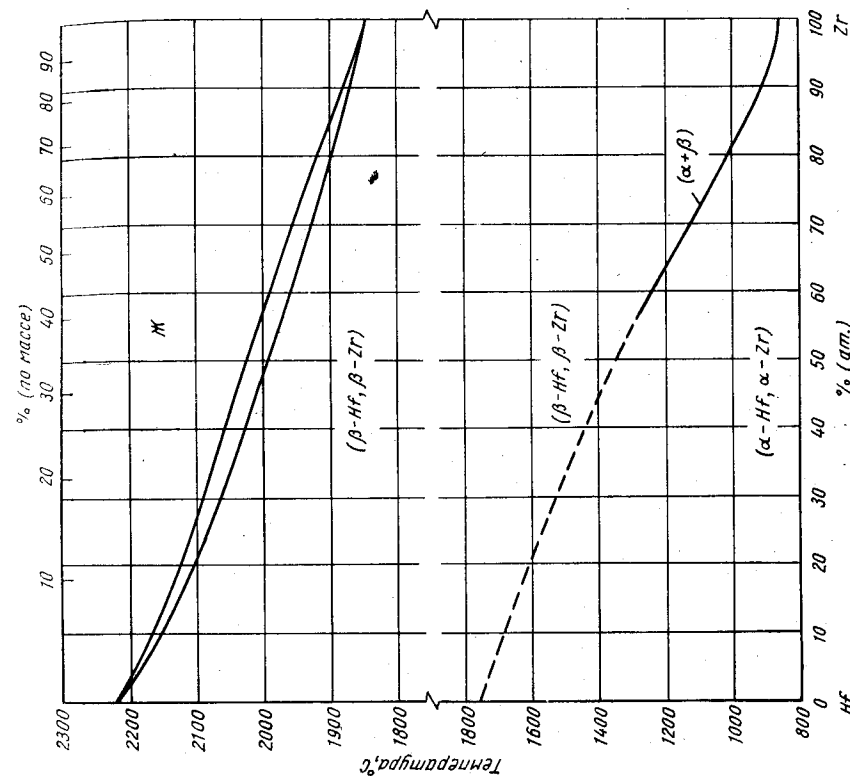


Рис. 263. Hf—Zr

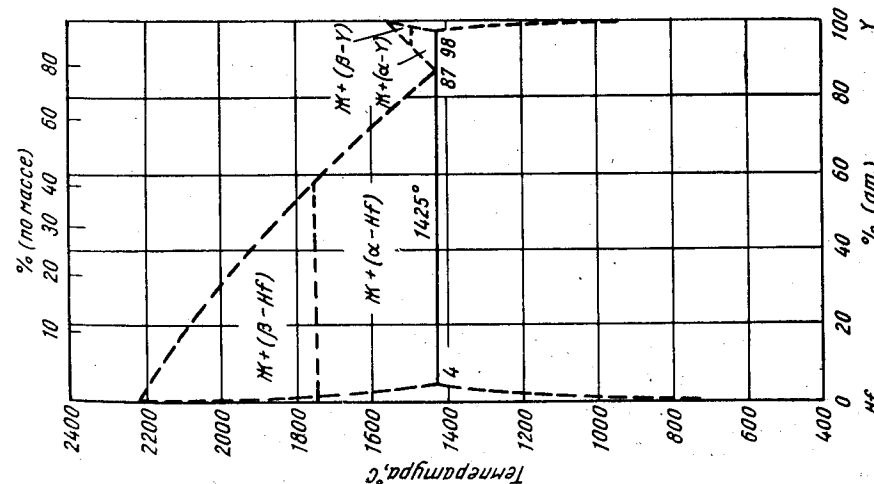


Рис. 262. Hf—Y

1. Hayes E. T., Deardorff D. K. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—345, 1957. Deardorff D. K. а. о. В кн. «The Metallurgy of Hafnium», eds. D. E. Thomas E. T. Hayer, U. S. Atomic Energy Commission, 1960, p. 191—210.

0,2426
Г,7574

Hg—In. Ртуть—индий *

Известны две большие работы, посвященные исследованию системы [1, 2]. Диаграмма на рис. 264 построена по работе [2], в которой проведен термический анализ 59 сплавов, приготовленных из Hg двойной перегонки и 99,999%-ного In.

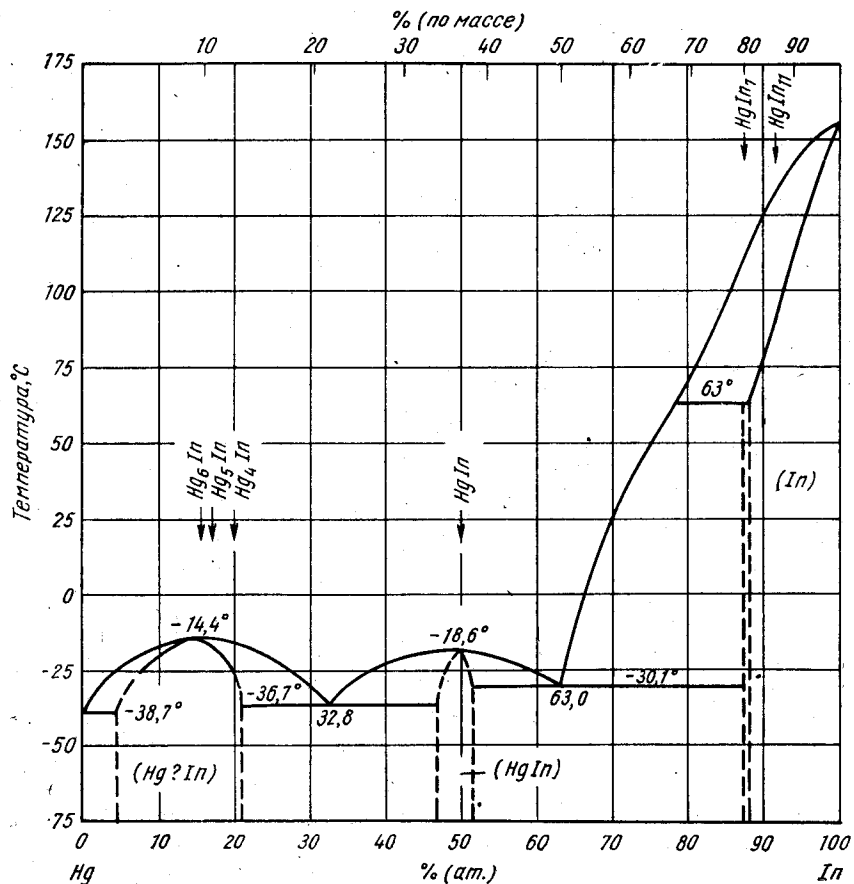


Рис. 264. Hg—In

Диаграмма в работе [1] выглядит практически так же, лишь все температуры плавления на 2—5 град ниже. В этой работе не исследованы области гомогенности соединений, богатых Hg, и растворимость Hg в In в твердом состоянии. Соединениям приписаны составы Hg_6In , Hg_5In и $HgIn_{11}$. Определен состав конгруэнтной точки [14,3% (ат.) In], который предполагает формулу богатого

104

ртутью соединения Hg_6In [2]. По другим данным, состав этого соединения соответствует формуле Hg_4In [3].

Построенный в работах [1, 2] ликвидус в интервале 60—100% (ат.) In согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [2]). Растворимость Hg в In при комнатной температуре равна 55% (по массе) [4], что согласуется с данными работ [1, 2]. В работе [2] и по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [2]) приводятся сходные данные по растворимости Hg в In в твердом состоянии.

1. Ito H. а. о. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1951, v. B15, p. 383—384.
2. Козин Л. Ф., Тананаева Н. Н. ЖНХ, 1961, т. 7, с. 909—912.
3. Hildebrand J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1913, v. 35, p. 501; см. Valentin S. Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 442—449.
4. Liebl G. Dissertation, Technische Hochschule Zurich, 1956; см. Sprengler H. Metall, 1958, Bd 12, S. 105, 113.

0,7102
Г,2898

Hg—K. Ртуть—калий *

K_5Hg_7 имеет ромбическую решетку; $a = 10,06 \text{ \AA}$, $b = 19,45 \text{ \AA}$, $c = 8,34 \text{ \AA}$, пространственная группа $Pbcm$, 4 формульные единицы на элементарную ячейку [1].

Ранее было известно соединение KHg (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [17]). В результате того, что обнаружено соединение K_5Hg_7 , возникла необходимость пересмотра принятой диаграммы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 450), тем более что результаты более ранних работ (см. там же [7, 9]) подтверждают некоторую неопределенность в этом интервале концентраций.

1. Duwell E. J., Baenziger N. C. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 476—479.

0,1596
Г,8404

Hg—La. Ртуть—лантан *

Определены периоды решетки $LaHg$, $LaHg_2$, $LaHg_3$ и $LaHg_4$ [1]. Приведенные значения согласуются с данными, полученными тем же автором ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1]). Исключение составляют периоды решетки $LaHg_3$ и $LaHg_4$, которые оказались кратными определенным ранее.

$LaHg$ имеет кубическую решетку типа $CsCl$, $a = 3,845 \text{ \AA}$; решетка $LaHg_2$ гексагональная типа $A1B_2$, $a = 4,958 \text{ \AA}$, $c = 3,640 \text{ \AA}$; $LaHg_3$ имеет гексагональную решетку типа $MgCd_3$, $a = 6,822 \text{ \AA}$, $c = 4,960 \text{ \AA}$. Период о. ц. к. решетки $LaHg_3$ равен $10,990 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40 Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.

0,5625
Г,4375

Hg—Mn. Ртуть—марганец *

Рентгеновским исследованием монокристалла определена пространственная группа тетрагонального соединения Mn_2Hg_5 — $P4/mbm$ [1]. Структура этого соединения аналогична структуре соединений $Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ и $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$. Тип и период решетки определялись этим же автором ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [11]). В результате более тщательного исследования [2]

105

получено значение $a = 9,758 \text{ \AA}$, $c = 2,998 \text{ \AA}$ и точно определены положения атомов.

Ниже 198° K соединение MnHg антиферромагнитно [3]. При низких температурах оно сохраняет кубическую решетку, периоды которой линейно изменяются с изменением температуры ниже 300° K .

1. De Wet J. F. Nature, 1957, v. 180, p. 1412—1413.
2. De Wet J. F. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 733—738.
3. Nakagawa Y., Hori T. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 1470.

1,1559
2,8441

Hg—N. Ртуть—азот

Известны соединения Hg_3N_2 и HgN_2 [1]. Первое из них получено при взаимодействии Hg с NH_3 , а второе — химическим разложением.

1. Бусев А. Ученые записки Ленинградского Гос. пед. института, 1940, т. 29, с. 303; см. Вол Л. Е. Структура и свойства двойных металлических систем, Физматгиз, 1959, т. 1, с. 129.

0,9407
1,0593

Hg—Na. Ртуть—натрий *

Предполагается [1], что период c кристаллической решетки NaHg_2 вдвое больше, чем сообщалось ранее. Это предположение основано на результатах недавнего нового исследования кристаллической структуры BiIn_2 [1]. Никаких экспериментов, подтверждающих это, не проводили. Предположение основано на сходстве кристаллических структур и химических свойств.

1. Макаров Е. С. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 5—9.

0,1432
1,8568

Hg—Nd. Ртуть—неодим *

Растворимость Nd в жидкой ртути определялась химическим анализом насыщенных растворов [1]. Получены следующие результаты:

Температура, $^\circ\text{C}$	356	300	250	200	150	100	50
Растворимость, % (ат.)	0,881	0,581	0,372	0,217	0,111	0,048	0,016

Приведенные значения рассчитаны методом наименьших квадратов.

Известны четыре соединения NdHg , NdHg_2 , NdHg_3 и NdHg_4 [2]. NdHg имеет кубическую решетку типа CsCl , $a = 3,780 \text{ \AA}$ [2, 3]. Решетка NdHg_2 гексагональная, типа AlB_2 ; $a = 4,899 \text{ \AA}$, $c = 3,530 \text{ \AA}$ [2]. NdHg_3 имеет гексагональную решетку типа MgCd_3 ; $a = 6,695 \text{ \AA}$, $c = 4,929 \text{ \AA}$ [2]. Решетка NdHg_4 о. ц. к. типа γ -латуни (?), $a = 10,867 \text{ \AA}$ [2].

1. Messing A. F., Dean O. C. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2871, 1960, 21 p.
2. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.
3. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,5398
1,4662

Hg—Ni. Ртуть—никель *

В работе [1] определялась растворимость Ni в Hg в замкнутой системе в интервале $100\text{—}300^\circ \text{ C}$. Излом на кривой растворимости (рис. 265) при 280° C соответствует обнаруженному ранее перитектическому распаду NiHg_4 .

1. Toner D. F. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2839, 1959, p. 187—191.

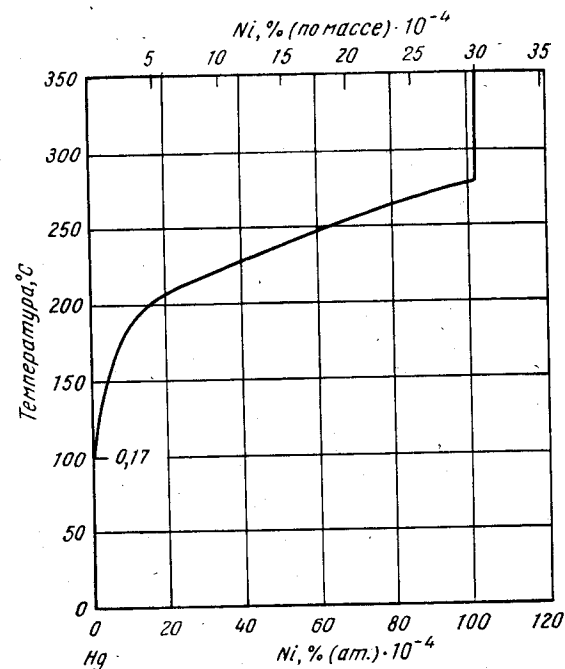


Рис. 265. Hg—Ni*

1,0969
2,9031

Hg—O. Ртуть—кислород

Сообщается о существовании окислов HgO и HgO_2 . Оба окисла полиморфны. HgO_2 существует в кубической α -модификации ($a = 4,736 \pm 0,005 \text{ \AA}$) или в ромбической (псевдотетрагональной) β -модификации ($a = 6,080 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $b = 6,010 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $c = 4,800 \pm 0,010 \text{ \AA}$) [1].

HgO существует в гексагональной модификации ($a = 3,577 \text{ \AA}$, $c = 8,681 \text{ \AA}$ [2] или $a = 3,571 \text{ \AA}$, $c = 8,667 \text{ \AA}$ [3]) и ромбической ($a = 6,612_1 \text{ \AA}$, $b = 5,520_1 \text{ \AA}$, $c = 3,521_3 \text{ \AA}$ [4, 5] или $a = 6,592 \text{ \AA}$, $b = 5,504 \text{ \AA}$, $c = 3,513 \text{ \AA}$ [3]). Стабильна ромбическая модификация [3].

В работах [1, 4] приведены данные по структурам окислов и положению атомов в элементарных ячейках.

1. Vannerberg N. G. Arkiv Kemi, 1959, v. 13, p. 515—521.
2. Aurivillius K., Carlson I. B. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1069.
3. Laruelle M. P. Compt. Rend., 1955, v. 241, p. 802—805.
4. Aurivillius K. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 685—686.
5. Aurivillius K. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 852—866.

0,2742
1,7258

Hg—Pd. Ртуть—палладий *

В интервале концентрации Pd от 86,2 до 100% (ат.) Hg растворяется в Pd; период решетки Pd при этом увеличивается от 3,888 до 3,945 А [1]. При содержании Pd менее 86,2% (ат.) в сплаве появляется фаза PdHg, имеющая о. ц. тетрагональную решетку; $a = 3,026$ А, $c = 3,702$ А.

1. Terada K., Cagle F. W. (Jr.) Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1299.

1,9801
0,0199

Hg—Po. Ртуть—полоний

Методами микрометаллургии получено соединение HgPo, которое имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 6,250 \pm 0,003$ А [1].

1. Wittman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

0,1534
1,8466

Hg—Pr. Ртуть—празеодим *

PrHg имеет кубическую решетку типа CsCl с периодом 3,799 А. Решетка PrHg₂ гексагональная типа AlB₂; $a = 4,918$ А, $c = 3,539$ А. PrHg₃ имеет гексагональную решетку типа MgCd₃; $a = 6,724$, $c = 4,937$ А. PrHg₄ имеет о. ц. к. решетку, $a = 10,895$ А [1].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure. Appl. 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 1960, v. 29, p. 62—69, The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.

0,0118
1,9882

Hg—Pt. Ртуть—платина *

Сплав с 75% (ат.) Pt после отжига при 500° С имел однофазную структуру твердого раствора на основе Pt. Период решетки сплава $a = 3,92$ А практически не отличался от периода решетки нелегированной Pt. Отмеченная независимость периода решетки Pt от содержания Hg ставит под сомнение определенную ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1]) рентгенографическим методом границу растворимости Hg в Pt. Из-за близости факторов атомного рассеяния Pt и Hg не удалось установить, испытывает ли соединение Pt₃Hg упорядочение.

1. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.

1,9240
0,0760

Hg—Pu. Ртуть—плутоний *

В работах [1, 2] изучен характер фазовых равновесий в сплавах, богатых Hg (рис. 266). Известно два соединения: PuHg₄ и PuHg₃, оба изоструктурны соответствующим соединениям системы Pu—U [1]. Растворимость Pu в жидкой Hg определялась в интервале 21—325° С [3]. Получены следующие значения: 0,0131; 0,0255; 0,0625; 0,190; 0,496 и 0,561% (ат.) Pu при соответственно 21, 50, 100, 200, 300 и 325° С. В работе [4] для растворимости при комнатной температуре

указано значение, близкое к приведенным выше данным: 2,2 г/л или 0,0137% (ат.) Pu.

PuHg₃ имеет гексагональную решетку, на элементарную ячейку которой приходится половина формульной единицы [1]. PuHg₄ имеет «псевдо-о. ц. к.» решетку [1], $a = 3,61 \pm 0,001$ А [5].

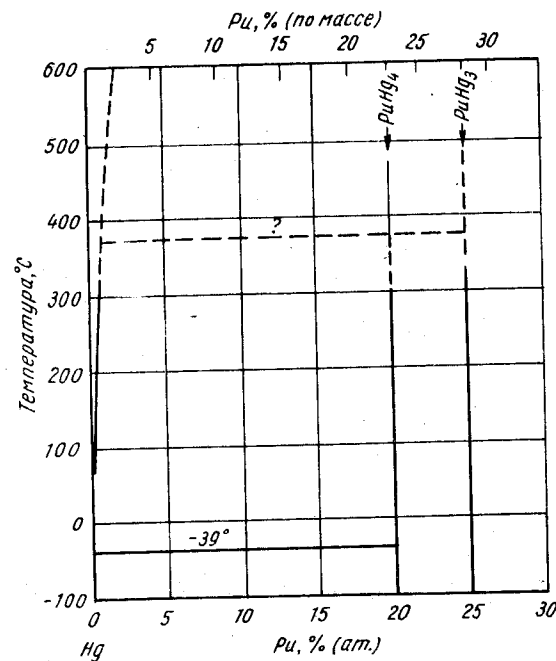


Рис. 266. Hg—Pu

1. Schonfeld F. W. a. o. В книге «Metallurgy and Fuels», Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959, v. 2, ser. V, p. 579—599.
2. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», A. S. Coffinberry, W. N. Miner eds. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
3. Bowersox D. F., Leary A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 9, p. 108—112.
4. White A. G. At. Energy Res. Estab. Gt. Brit., Rept. AEREC/R—1458, 1954, см. [3].
5. Ellinger F. H. В книге «The Metal Plutonium», A. S. Coffinberry, W. D. Miner, eds University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 281—308.

0,2168
1,7832

Hg—Sb. Ртуть—сурьма *

По данным полярографического и потенциометрического анализов, растворимость Sb в Hg составляет $2,4 \cdot 10^{-4}$ г-атом/л [$3,55 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)] [1], что согласуется с неопубликованными данными [2] и примерно в десять раз превышает значения, приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]).

1. Zebueva A. E., Kozlovsky M. T. Collection Czech. Chem., Commun, 1960, v. 25, p. 3188—3194.
2. Liebl J. Dissertation, Munich, 1956.

0,4049
1,5951

Hg—Se. Ртуть—селен *

Чистый HgSe стабилен до 500° С; выше этой температуры соединение сублимирует без диссоциации [1]. Обнаружено [2], однако, что при давлении ртути примерно 90 атм HgSe плавится при 793° С.

Согласуется с приведенным значением сообщение, что температура плавления HgSe составляет 798° С [3].

1. Елпатьевская О. Д. и др. ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2154—2156.
2. Усачев П. В. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 2771—2772.
3. Strauss A. J. Lincoln Laboratory, MIT, Lexington, Mass.; частное сообщение, Mason D. R., Okane D. F. International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Academic Press Inc., N. Y., 1961, p. 1026—1031.

0,1251
1,8749

Hg—Sm. Ртуть—самарий

Определенная химическим анализом насыщенных растворов растворимость Sm в жидкой Hg составляет [1] (приведенные данные рассчитаны методом наименьших квадратов):

Температура, °С	356	300	250	200	150	100	50
Растворимость, % (ат.)	0,781	0,593	0,362	0,224	0,123	0,071	0,022

Известны четыре соединения: SmHg, SmHg₂, SmHg₃ и SmHg₄ [2]. SmHg имеет кубическую решетку типа CsCl, $a = 3,744_5$ А [2, 3]. Решетка SmHg₂ гексагональная типа AlB₂; $a = 4,853$ А, $c = 3,520$ А [2]. SmHg₃ имеет гексагональную решетку типа MgCd₃; $a = 6,632$ А, $c = 4,909$ А [2]. SmHg₄ имеет о. ц. к. решетку γ -латуни (?), $a = 10,820$ А [2].

1. Messing A. F., Dean O. C. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2871; 1960, 21 p.
2. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds Natl. Phys., Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, № 9, v. 1, Paper 3R 11p.
3. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Linceri, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,2279
1,7721

Hg—Sn. Ртуть—олово *

Диаграммы (рис. 267 и 268) предложены в работе [1], в которой методом измерения растворимости серого (α) и белого (β) Sn в Hg определяли стабильный и метастабильный ликвидус системы в температурном интервале от 0 до $-32,2^\circ$ С. На рис. 268 сплошной линией показан ликвидус стабильной системы (серое Sn), а пунктиром — метастабильной [HgSn₁₂ (γ)]. Предложенный вариант согласуется с данными работы [2], по которым при температурах выше -10° С из раствора на основе Hg кристаллизуется только HgSn₁₂, а выше 1° С Hg интенсивно взаимодействует с серым Sn с образованием HgSn₁₂. Дилатометрическим методом определена температура невариантного взаимодействия $\gamma \rightleftharpoons \text{Hg} + \alpha\text{-Sn}$, равная $-8,15 \pm 0,1^\circ$ С [3], что довольно близко к определенной в работе [1]: $-7,5^\circ$ С. Растворимость Hg в Sn при $-8,15^\circ$ С составляет от $>0,1$ до $<6\%$ (ат.) Hg

1. Van Lent P. H. Acta Met., 1961, v. 9, p. 125—128.
2. Ewald A. W., Tufte O. N. J. Appl. Phys., 1958, v. 29, p. 10007; см. [1].
3. Smith R. W. Canad. J. Phys., 1959, v. 37, p. 1079—1084.

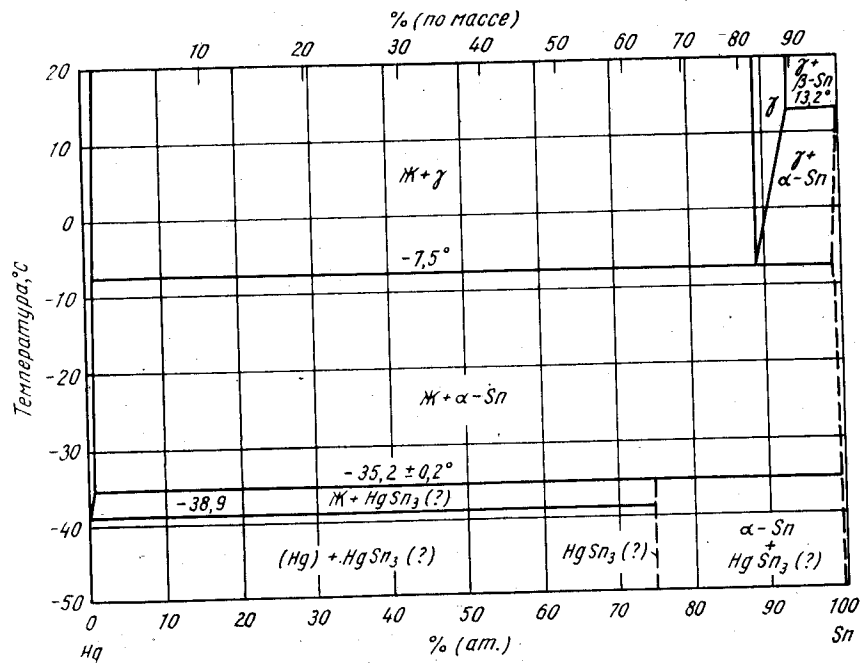


Рис. 267. Hg—Sn
(см. также рис. 268)

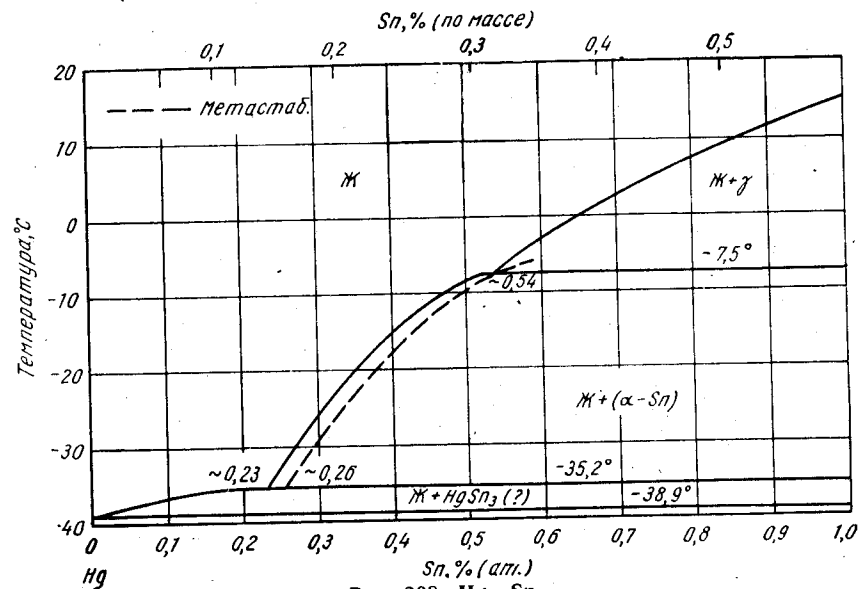


Рис. 268. Hg—Sn
(см. также рис. 267)

Hg—Te. Ртуть—теллур *

Температура плавления Hg—Te при внешнем давлении составляет 600° С [1] или 667° С [2]. Для температуры плавления HgTe приводится также значение 670° С [3], однако при этом ничего не говорится об условиях эксперимента. В работе [1] определен период решетки HgTe, равный 6,460 Å, и подтверждено, что соединение имеет структуру цинковой обманки (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2]).

1. Lawson W. P. a. o. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 9, p. 325—329.
2. Усачев П. В. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 2771—2772.
3. Strauss A. J. Lincoln Laboratory, MIT, Lexington, Mass.; Частное сообщение, Mason D. R. and D. F. O'Kane. International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Academic Press, Inc., N. Y., 1960, p. 1026—1031.

Hg—Th. Ртуть—торий *

Подтверждено существование гексагонального ThHg₃ [1, 2]. Авторы сообщают, что область гомогенности соединения очень узка, что не согласуется с данными предыдущих работ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]). Периоды решетки ThHg₃ составляют: $a = 3,364 \text{ Å}$, $c = 4,907 \text{ Å}$ [1] или $a = 3,361 \text{ Å}$, $c = 4,905 \text{ Å}$ [2].

В работе [2] методом электросопротивления, а также рентгеновским и термическим анализами изучена система во всем интервале концентраций. Построенная диаграмма приведена на рис. 269. Сплавы готовили и отжигали в запаянных стеклянных ампулах. Кроме ThHg₃, обнаружена г. ц. к. фаза ThHg, распадающаяся по эвтектичной реакции $\text{ThHg} \rightleftharpoons \text{ThHg}_3 + (\text{Th})$ при температуре, лежащей в интервале 400—600° С. Период решетки ThHg равен 4,80 Å [2]. Сплавы, богатые ртутью, кристаллизуются по перитектической реакции $\text{Ж} + \text{ThHg}_3 \rightleftharpoons (\text{Hg})$ при —32° С. Постоянство периодов решетки Th свидетельствует о незначительной растворимости Hg в Th [2]. ThHg₃ и ThHg разлагаются в динамическом вакууме, но стабильны до 1000° С в небольшой замкнутой системе [2].

Измерением электросопротивления образцов, приведенных в равновесие в масляной ванне, определена растворимость Th в жидкой Hg, составляющая 4,4% (ат.) [5% (по массе)] при 300° С [12]. При понижении температуры до перитектической растворимость становится незначительной. В работе [3] при химическом анализе равновесных образцов получены значения растворимости Th в Hg на два порядка меньше, чем в работе [2]. Растворимость при 300° С составляет 0,195% (ат.) [0,0226% (по массе)] Th [3]; см. вставку на рис. 269.

1. Ferro R. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 737—738.
2. Domagala R. F. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 393—395.
3. Messing A. F., Dean O. C. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2871, 1960, 21 p.

Hg—Tl. Ртуть—галлий *

Рентгенографически обнаружено упорядочение в жидком состоянии вблизи состава Hg₅Tl₂ [1]. Термодинамическими исследованиями показано, что упорядочение жидких сплавов наблюдается в интервале 27—32% (ат.) Tl.

1. Smallman R. E., Frost B. R. T. Acta Met., 1956, v. 4, p. 611—618.
2. Ward R. G., Wilson J. R. Nature, 1958, v. 182, p. 334—335.

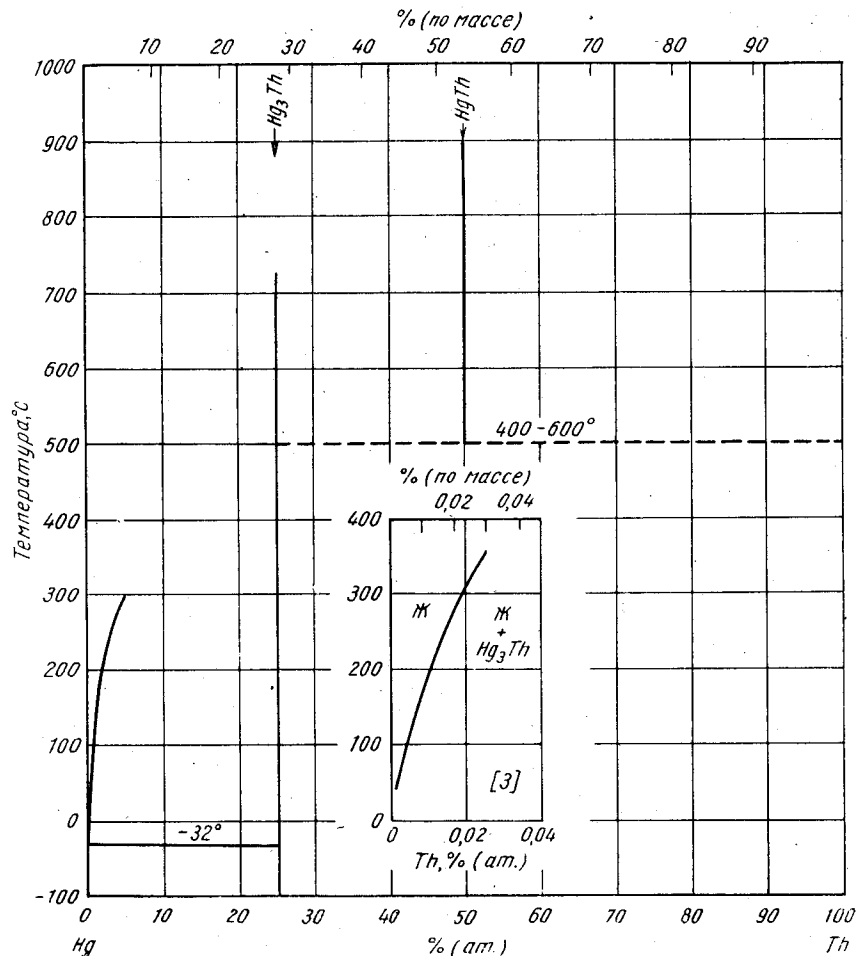


Рис. 269. Hg—Th

Hg—U. Ртуть—уран *

Химическим анализом насыщенных расплавов определена растворимость U в Hg вплоть до температуры кипения Hg [1] *:

Температура, °С	356	300	250	200	150	100	50
Растворимость, % (ат.)	0,958	0,606	0,352	0,182	0,0804	0,0286	0,00738

Эти данные согласуются с результатами, приведенными М. Хансеном и К. Андерко по работе [7], и не совпадают с данными другой работы (там же т. II, [1]).

* Данные рассчитаны по формуле, приведенной в работе [1] но эти данные не согласуются с формулой.

Температуры разложения UHg_4 , UHg_3 и UHg_2 равны соответственно 383, 417 и 436° С, а температура кипения Hg повышается при легировании ураном до 366° С, при которой происходит невариантная реакция $\text{UHg}_4 + \text{Hg (газ)} \rightleftharpoons \text{Hg (ж)}$ [2]. Отмечается [2], что диаграмма, приведенная М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7]), противоречит правилу фаз, так как согласно ей при 360—365° С в равновесии находятся четыре фазы. Автор работы [2] считает, что невариантная температура относится к указанной выше реакции. Высказанные замечания [2] представляют несомненную ценность, в то же время интерпретация данных М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [7]), как совпадающих с собственными результатами, необоснована, поскольку температура разложения (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [7]), совпадает с температурой, определенной в работе [1] (по тому же справочнику). В последней работе сплавы изучали в запаянных ампулах, что с большей вероятностью исключало перитектическую реакцию (при 365° С) с участием газообразной ртути, чем реакцию разложения UHg_4 .

На основании недавнего повторного исследования структуры ViIn_2 , высказано предположение о том, что период с решетки UHg_2 может быть вдвое больше определенного ранее [3]. Это предположение не проверено экспериментально и основано лишь на сходстве структуры и химических свойств соединений.

1. Messing A. F., Dean O. C. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2871, 21 p.
2. Forsberg H. C. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2885, 1960, 58 p.
3. Макаров Е. С. Кристаллография, 1958 т. 3, с. 5—9.

0,1841
Г, 8159

Hg—Xe. Ртуть—ксенон

Растворимость Xe в Hg при 1 ат, определенная методом меченых атомов [1], подчиняется зависимости $-\lg X = 0,2 + 2565/T$, где X — атомная доля Xe, а T , °К. Ошибка в вычислении может составить 200%.

1. Mitra C. Dissertation, Columbia University, 1959; Dissertation Abstr., 1961, v. 22, p. 100.

Г, 9335
0,0665

Ho—Ir. Гольмий—иридий

HoIr_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 , $a = 7,490 \text{ \AA}$ [1].

1. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,4773
Г, 5227

Ho—Mn. Гольмий—марганец

HoMn_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,50 \text{ \AA}$ [1], $a = 7,507 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]. HoMn_5 имеет ромбическую решетку, изоморфную с GdMn_5 , DyMn_5 и YmMn_5 , тип ее не установлен; $a = 7,10 \text{ \AA}$, $b = 4,36 \text{ \AA}$, $c = 3,09 \text{ \AA}$ [1].

1. Nassau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
2. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.

Г, 0711
Г, 9289

Ho—N. Гольмий—азот

HoN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl , $a = 4,87_4 \text{ \AA}$ [1].

1. Klemm W., Winkelmann G., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 87—90.

0,4485
Г, 5515

Ho—Ni. Гольмий—никель

HoNi_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,13 \text{ \AA}$ [1], $a = 7,136 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]. Решетка HoNi_5 гексагональная типа CaCu_5 ; $a = 4,88 \text{ \AA}$, $c = 3,96 \text{ \AA}$ [1]; $a = 4,872 \text{ \AA}$, $c = 3,966 \text{ \AA}$ [3]; $a = 4,871 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,966 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [4].

1. Naussau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
2. Wernick H. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.
3. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
4. Haszko S. E. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 763.

Г, 0131
Г, 9869

Ho—O. Гольмий—кислород

Ho_2O_3 имеет о. ц. к. решетку, изотипную с Mn_2O_3 (так называемая С-форма окислов редкоземельных металлов) [1—5]; $a = 10,607 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2, 3], $a = 10,6065 \text{ \AA}$ [4], Ho_2O_3 имеет одну модификацию [4, 5].

1. Zachariassen W. Norsk Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
2. Bommer H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 273—280.
3. Templeton D. H., Daeben C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5237—5239.
4. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, v. 64A, p. 309—316.
5. Warshaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.

Г, 9380
0,0620

Ho—Os. Гольмий—осмий

HoOs_2 имеет гексагональную решетку типа MgZn_2 [1]. Периоды решетки не приводятся.

1. Bozorth R. M. a. o. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595—1596.

0,7262
Г, 2738

Ho—P. Гольмий—фосфор

HoP имеет г. ц. к. решетку типа NaCl [1, 2], $a = 5,626$ [1].

1. Bruzzone G. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 208—213.
2. Landelli A., В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Klieber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

0,1903
Г, 8097

Ho—Pd. Гольмий—палладий

HoPd_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,064 \text{ \AA}$ [1].

1. Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76; Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

1,9269
0,0731

Ho—Pt. Гольмий—платина

Соединение HoPt₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃ с периодом 4,064 Å [1], 4,063 Å [2].

1. Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.
2. Dwight A. E. U. S. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

0,2048
1,7952

Ho—Rh. Гольмий—родий

HoRh₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂, $a = 7,426 \text{ Å}$ [1].

1. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,2125
1,7875

Ho—Ru. Гольмий—рутений

HoRu₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,244 \text{ Å}$, $c = 8,810 \text{ Å}$ [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.

0,7111
1,2889

Ho—S. Гольмий—сера

HoS имеет г. ц. к. решетку типа NaCl [1, 2], $a = 5,465 \text{ Å}$ [1].

1. Bruzzone G. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 208—213.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», E. V. Kleber, ed. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

0,1317
1,8683

Ho—Sb. Гольмий—сурьма

HoSb имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $6,129 \pm 0,002 \text{ Å}$ [1], $6,130 \text{ Å}$ [2, 3].

1. Brinxner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», V. E. Kleber, ed. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.
3. Bruzzone G. Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 208—313.

0,3198
1,6802

Ho—Se. Гольмий—селен

HoSe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 5,680 \text{ Å}$ [1].

1. Bruzzone G. Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 208—212.

0,7687
1,2313

Ho—Si. Гольмий—кремний

В спеченных материалах наряду с другими силицидами обнаружены следы соединения предположительно состава HoSi или Ho₂Si₃ [1, 2]. Судя по рентгенограмме, хотя ее и не удалось расшифровать полностью, новое соединение, по-видимому, аналогично гексагональным силицидам La, Ce, Pr, Nd, $a = 9,60 \text{ Å}$, $c = 7,07 \text{ Å}$ для «CeSi».

1. Grinthal R. D. См. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Binder I. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 43, p. 287—292.

0,1114
1,8886

Ho—Te. Гольмий—теллур

HoTe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $6,072 \pm 0,002 \text{ Å}$ [1], $6,049 \text{ Å}$ [2, 3].

1. Brinxner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
2. Bruzzone G. Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 208—213.
3. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», E. V. Kleber, ed. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

1,8406
0,1594

Ho—U. Гольмий—уран

Ho и U не смешиваются в жидком состоянии [1, 2]. Растворимость Ho в жидком U уменьшается от 0,11% (ат.) [0,075% (по массе)] при 1250° C до 0,036% (ат.) [0,025% (по массе)] при 1150° C [1]. По данным работы [2], растворимость Ho в U при 1200° C составляет 0,072% (ат.) [0,05% (по массе)]. Растворимость Ho в α-U < 0,02% (ат.) [3].

1. Wilhelm H. E. Nuclear Fuels Newsletter WASH-704, 1958; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI-1300, 1958, p. 30.
2. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.
3. Berndt H. A. U. S. At. Energy Comm. ANL-6516, 1961, p. 214—217.

0,2571
1,7429

Ho—Zr. Гольмий—цирконий

Металлографическим анализом сплавов дуговой плавки изучено влияние Ho на α→β-превращение Zr [1]. Точные результаты не удалось получить из-за присутствия примесных фаз. Ho повышает температуру превращения на ~40 град. Растворимость Ho в β-Zr составляет ~1,1% (ат.) [~2% (по массе)], а в α-Zr при перитектической температуре ~3,7% (ат.) [~6,5% (по массе)].

1. Uy J. C. a. o. Rensselaer Polytechnic Institute, Final Report on Contract AT (30-1)—2159, 1961; Lam D. J. Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute, 1960, 107 p.

1,7736
0,2264

In—Iг. Индий—иридий

Промежуточная фаза IrIn_3 находится в равновесии с богатым индием расплавом и соединением приблизительного состава Ir_2In_3 . IrIn_3 имеет тетрагональную структуру, химически близкую структуре CuAl_2 ; $a = 6,99 \text{ \AA}$, $c = 7,20 \text{ \AA}$.

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540; Schubert K. u. a., Naturwissenschaften, 1958, Bd. 45, S. 360—361.

0,1367
1,8633

In—Кг. Индий—криптон

Построена зависимость логарифма растворимости Кг в жидком In от обратной температуры [1], согласно которой растворимость изменяется от $1,56 \cdot 10^{-8}$ до $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$ на 1 см^3 соответственно при 1000 и 1300° С [$10,9 \cdot 10^{-10}$ и $3,9 \cdot 10^{-8}\%$ (ат.)].

1. Johnson G. W. Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 943—946.

1,9170
0,0830

In—La. Индий—лантан

LaIn_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,732 \text{ \AA}$ [1]. Сообщается [2], что La_2In также имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 5,07 \text{ \AA}$ [3]. Однако так как в работе [2] сделана ссылка на работу [1] как предшествующую, соединение La_2In , возможно, появилось вследствие типографской опечатки.

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., G. Brit., Proc. Symp., 1959, № 9, v. 1, Paper 3F, 11p.; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
3. Zachariasen W. H. Неопубликованные данные; см. [2].

1,2184
2,7816

In—Li. Индий—литий *

В работе [1] определены периоды решетки твердого раствора на основе In при комнатной температуре. На основании данных, полученных при измерении периода решетки семи сплавов, можно сделать вывод о том, что растворимость Li в In превышает 14% (ат.) (наиболее богатый индием сплав из числа исследованных).

1. Graham J., Raynor G. V. Phil. Mag., 1959, v. 2, p. 1354—1363.

0,6738
1,3262

In—Mg. Индий—магний *

При исследовании влияния Mg на период решетки In установлено, что предел растворимости Mg в In лежит в интервале 35—40% (ат.) Mg. Сплавы приготовили из 99,95%-ного Mg и 99,998%-ного In. Дифференциальным термическим анализом некоторых сплавов установлено, что твердый раствор на основе In образуется при перитектическом взаимодействии β -фазы с расплавом (рис. 270) [1].

118

В работе [2] определяли периоды решетки твердого раствора на основе Mg.

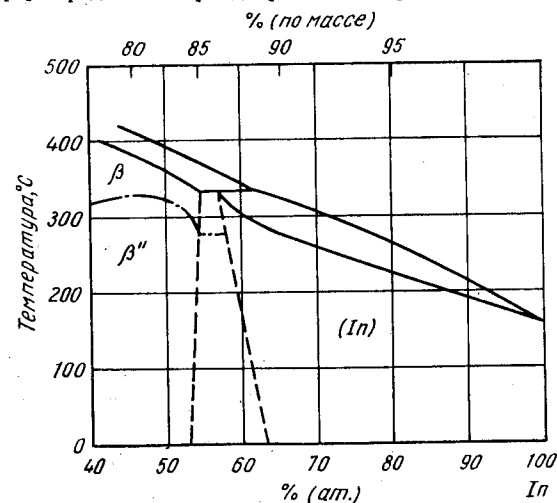


Рис. 270. In—Mg

1. Graham J., Raynor G. V. Phil. Mag., 1957, v. 2, p. 1354—1363.
2. Hardie D., Parkins R. N. Phil. Mag., 1959, v. 4, p. 815—825.

0,9134
1,0866

In—N. Индий—азот *

InN нестабилен и распадается на In и N_2 при 677—680° С [1].

1. Juza R., Hahn H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1940, Bd 244, S. 133; см. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. I, с. 97.

1,9005
0,0995

In—Nd. Индий—неодим

NdIn_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,655 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp. 1955, v. 1, № 9, Paper 3F., 11 p.; Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,2912
1,7088

In—Ni. Индий—никель *

Определено изменение периода решетки Ni при увеличении содержания In от 0 до ~3% (ат.) [1].

1. Pearson W. B., Thompson L. T. Canad. J. Phys., 1958, v. 35, p. 349—357.

119

In—O. Индий—кислород

In_2O_3 , полученный сжиганием металла, имеет о. ц. к. решетку; $a = 10,105_8 \pm 0,0010 \text{ \AA}$ [1], $a = 10,12 \text{ \AA}$ [2]. In_2O_3 плавится при $1910 \pm 10^\circ \text{ C}$ [3].

1. Staritzky E. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 310—316.
2. Zachariassen W. Norsk Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
3. Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1961, v. A65, p. 429—434.

In—P. Индий—фосфор *

Диаграмма на рис. 271 построена по данным термического анализа [1, 2] и химического анализа равновесной смеси жидкость—пар [3], быстро охлажденной до комнатной температуры. В работе [1] исследованы девять сплавов, пять

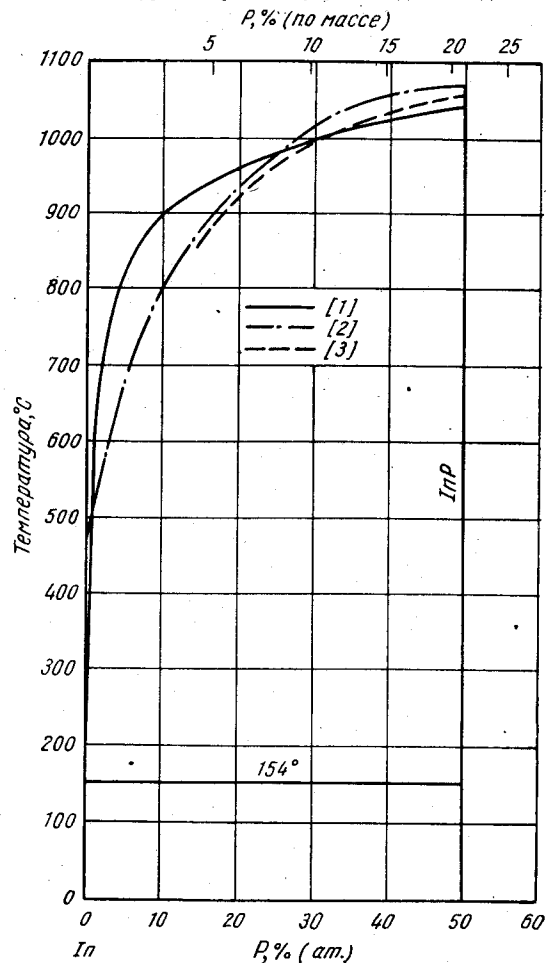


Рис. 271. In—P

из которых расположены в интервале 0—10% (ат.) P. В работе [2] исследованы четыре сплава, включая InP. Результаты всех трех работ указывают на то, что In и InP образуют простую эвтектическую систему. Температура эвтектики $153,6^\circ \text{ C}$ [1] и 154° C [2] (точка плавления In $156,4^\circ \text{ C}$). Экстраполяцией кривых ликвидуса показано, что состав эвтектики неотличим от состава нелегированного In. В работе [1] определяли периоды решетки твердых растворов на основе In и InP. Сделан вывод о том, что максимальная растворимость компонентов ниже предела чувствительности метода (несколько тысячных процента).

Точка плавления InP (1045° C) определена экстраполяцией от 45% (ат.) P [1]. Вместе с тем авторы [1] признают, что значение $1062 \pm 7^\circ \text{ C}$ [3], возможно, более точно. По данным работы [2], точка плавления InP 1070° C .

InP имеет г. ц. к. решетку типа цинковой обманки; $a = 5,88 \text{ \AA}$ [2], $a = 5,86875 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ [4].

1. Shafer M., Weiser K. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1424—1426.
2. Köster W., Ulrich W. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 365—367.
3. Van den Boomgaard J., Schol K. Philips Res. Rept., 1957, v. 12, p. 127—140.
4. Giesecke G., Pfister H. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 369—371.

In—Pb. Индий—свинец *

Проведено повторное определение ликвидуса и солидуса системы [1]. Ликвидус в основном совпадает с приведенным М. Хансеном и К. Андерко. Салидус изучен в интервале 75—100% (по массе) Pb. Приведены точки на кривой: 67,6; 74,4; 83,3 и 91,3% (ат.) Pb соответственно при 225, 250, 275 и 300° C [1]. Перитектические реакции происходят при $158,9$ и $171,6^\circ \text{ C}$ [2]. Состав жидкости, участвующей в этой реакции: соответственно 6,25% (ат.) [10,75% (по массе)] Pb и 18,7% (ат.) [29,4% (по массе)] Pb [1].

Равновесная концентрация между твердым раствором на основе In и α -фазой (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [14]) подтверждена в работе [3].

1. Oelsen W., Zühlke P. Неопубликованные данные; см. S. Valentin. Z. Metallkunde, 1958, Bd. 49, S. 375.
2. Valentin S. Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 442—449.
3. Raynor G. V., Graham J. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 161—173.

In—Pd. Индий—палладий *

Приведенная на рис. 272 диаграмма построена по данным микроскопического, термического и рентгеновского анализов [1]. Чистота исходных компонентов более 99,9%. К сожалению, ценность работы снижается из-за того, что не приводятся ни экспериментальные точки, ни составы сплавов. Число и состав фаз, обнаруженных в работе [1], совпадают с приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]).

Растворимость Pd в In менее 0,1% (ат.). Твердый раствор на основе In образует эвтектику с PdIn_3 при 155° C и концентрации, близкой к 100% In.

Наибольший интервал гомогенности имеет PdIn [48—61,5% (ат.) Pd]. Максимальная температура плавления PdIn не совпадает со стехиометрическим составом.

Pd_2In , гомогенный в интервале 63,5—67,2% (ат.) Pd, испытывает при высоких температурах полиморфное превращение, протекающее по перитектоидной—эвтектоидной реакциям. Как показал рентгеновский анализ, низкотемпературная модификация имеет узкий интервал гомогенности.

Образующееся по перитектической реакции соединение Pd_3In гомогенно при высоких температурах в интервале 73,5—75,2% (ат.) Pd. При 1066° C интервал

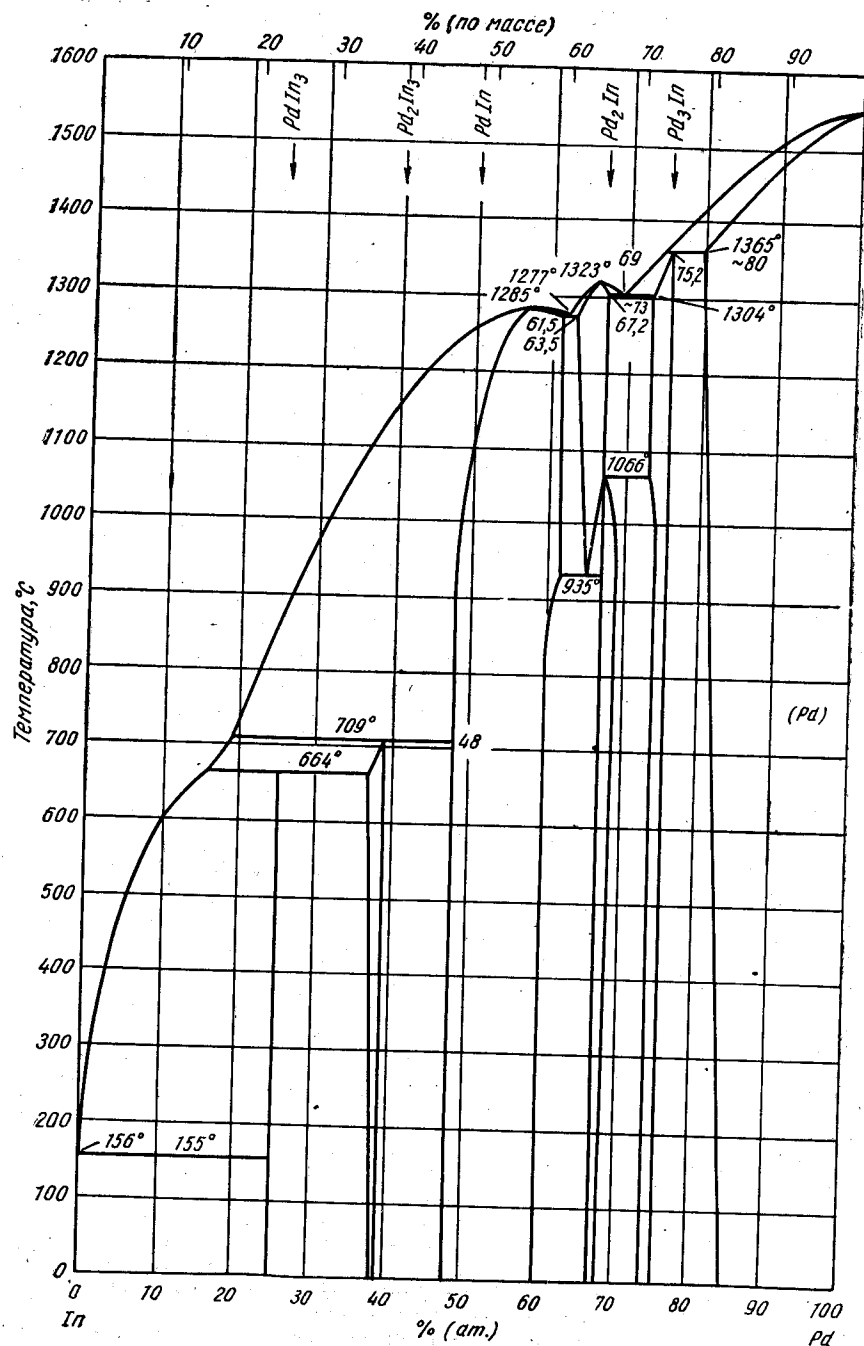


Рис. 272. In—Pd

гомогенности резко сужается до 1% (ат.). Для температуры перитектической реакции в работе [1] приведено два значения: 1360 и 1365° С.

Твердый раствор на основе Pd простирается до 20—21% (ат.) In при температуре окончания кристаллизации и до 17—18% (ат.) In при 600° С.

PdIn сохраняет упорядоченную структуру вплоть до температуры плавления [1]. По данным предварительного рентгеновского исследования [1], Pd₂In (низкотемпературная модификация?) имеет г. ц. тетрагональную решетку. Согласно работе [2], решетка Pd₂In ромбическая типа Ni₂Si; $a = 8,22 \text{ \AA}$, $b = 5,60 \text{ \AA}$, $c = 4,21 \text{ \AA}$. Авторы отмечают, что линии Pd₂In на рентгенограмме были несколько размытыми (возможно, вследствие полиморфизма, о котором авторы ничего не знали).

Обнаруженное в работах [1, 3] соединение Pd₅In₃ имеет ромбическую решетку типа Rh₅Ge₃; $a = 11,02 \text{ \AA}$, $b = 5,60$, $c = 4,24 \text{ \AA}$. Этот состав лежит в пределах однофазной области PdIn, определенной в работе [1].

1. Knight J. R., Phys. D. W. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 292—303.
2. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540.
3. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

$T, 9108$
 $0,0892$

In—Pr. Индий—празеодим

Диаграмма, приведенная на рис. 273, построена по данным термического анализа сплавов, приготовленных из 99,95%-ного In и 99,5%-ного Pr. Для температуры плавления Pr в этой работе дается значение 912° С (при общепринятом $935 \pm 5^\circ \text{ C}$); отмечается также некоторое взаимодействие расплава с материалом тигля. Высказано предположение [3], что в результате взаимодействия с материалом тигля все температуры ликвидуса [1] оказались заниженными. Судя по остановке на кривой охлаждения, PrIn испытывает при 1091° С полиморфное превращение [1].

PrIn₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃, $a = 4,670, \text{ \AA}$ [3]. Pr₃In имеет г. ц. к. решетку типа Cu, $a = 4,93 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. Atti Accad., Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1947, v. 2, p. 327—334.
2. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40.
3. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

$T, 7692$
 $0,2308$

In—Pt. Индий—платина *

Сплав состава Pt₃In имеет тетрагональную решетку типа L6₀; $a = 3,93 \text{ \AA}$, $c = 3,87 \text{ \AA}$ [1]. С Pt₃In сосуществует другая фаза. Решетка ее неизвестна.

1. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.

$T, 6761$
 $0,3289$

In—Pu. Индий—плутоний *

Компоненты полностью взаимно растворимы в жидком состоянии, и по крайней мере в δ -Pu растворяется заметное количество In [1]. Соединение PuIn₃ имеет частично упорядоченную структуру типа AuCu₃, $a = 4,607 \pm 0,001 \text{ \AA}$; подтверждено также, что аналогичную структуру имеет Pu₃In, $a = 4,702 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [2].

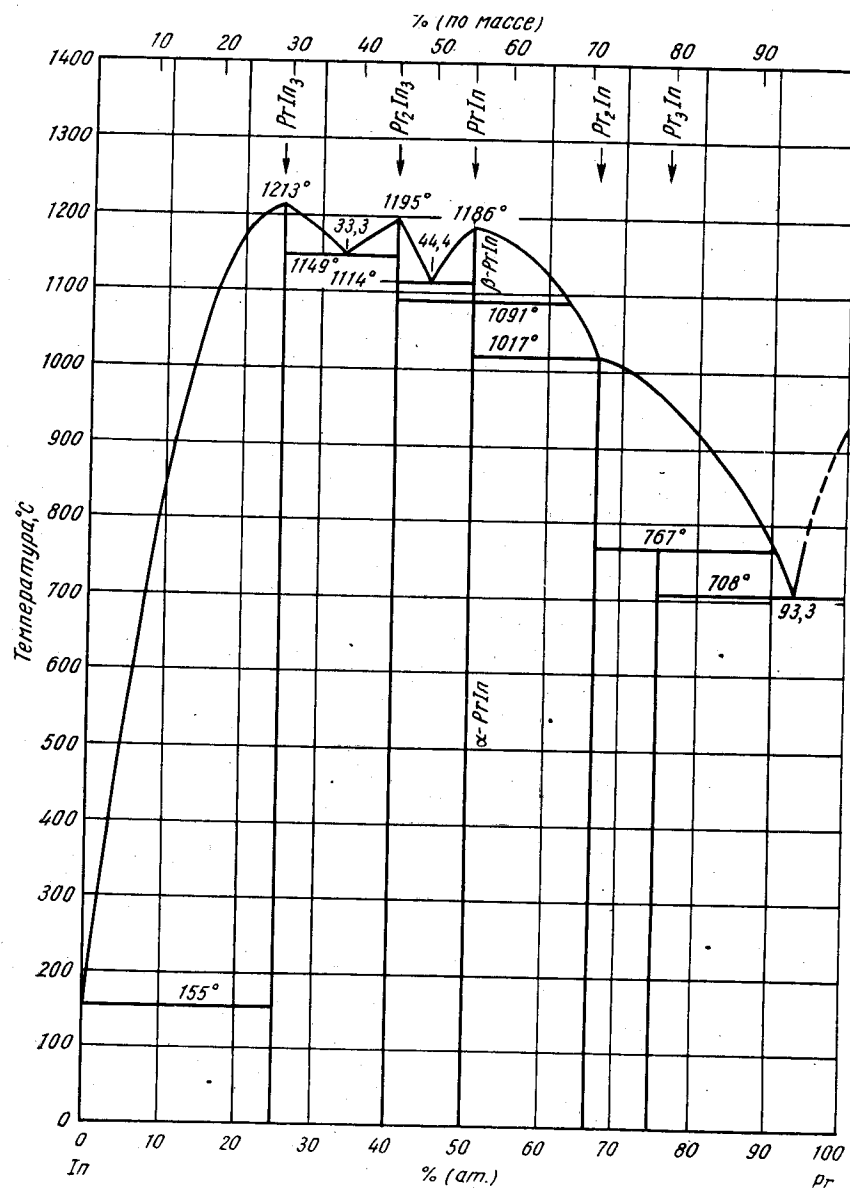


Рис. 273. In—Pr

1. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», A. S. Coffinberry, W. N. Miner eds. University of Chicago, Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Бочвар А. А. и др. Ядерное горючее и материалы. Вторая международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Атомиздат, 1959, с. 376—395.

0,0473
1,9527

In—Rh. Индий—родий *

В интервале 200—500° С соединение $RhIn_3$ находится в равновесии с $RhIn$ и твердым раствором на основе In [1]. $RhIn_3$ имеет тетрагональную решетку, изотипную с $CoGa_3$; $a = 7,01 \text{ \AA}$, $c = 7,15 \text{ \AA}$ [1, 2].

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540.
2. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

0,5538
1,4462

In—S. Индий—сера *

Как показало рентгеновское исследование монокристаллов In_2S_3 , соединение испытывает превращение типа порядок—беспорядок [1]. Разупорядочение происходит при нагреве до температур, близких к точке плавления. Упорядоченная сверхструктура сохраняется некоторое время при низких температурах (2 ч при 25° С) [1]. Наличие сверхструктуры при низких температурах препятствует образованию $\alpha-In_2S_3$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 6]), если эта модификация не образовалась уже в результате низкотемпературного процесса получения соединения. Рентгеновским исследованием порошка $\beta-In_2S_3$ показано, что соединение не имеет структуры типа шпинели. Этот вывод подтвержден на монокристаллах [1], хотя структуру $\beta-In_2S_3$ можно рассматривать и как родственную шпинели. $\beta-In_2S_3$ — стабильная модификация In_2S_3 .

1. Huber M. Compt. Rend., 1961, v. 253, p. 471—473.
2. Rooymans C. J. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 11, p. 78.

1,9743
0,0257

In—Sb. Индий—сурьма *

Ликвидус в интервале 40—60% (ат.) Sb хорошо согласуется с диаграммой (см. М. Хансен и К. Андерко, рис. 470).

Для температуры плавления $InSb$ приводятся значения 540° С [1] и $525,2 \pm 0,3^\circ \text{ С}$ [2]. Повторные определения периода решетки $InSb$ (г. ц. к. типа цинковой обманки) дали следующие результаты: $a = 6,465 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [3] и $a = 6,47877 \pm 0,00005 \text{ \AA}$ [4].

В работе [5] приведена диаграмма состояния $InSb$ в координатах давление—температура в интервалах 0—50 кбар и 0—600° С. Минимум области жидкой фазы расположен при $\sim 330^\circ \text{ С}$ и 20 кбар.

Стабильная при высоких давлениях модификация существует в интервале температур от комнатной до точки плавления при давлениях выше 20—22 кбар. В осажденной из газовой фазы $InSb$ обнаружена метастабильная гексагональная модификация со структурой типа вюрцита [6, 7].

1. Глазов В. М., Петров Д. А. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, т. 4, с. 125—129.
2. Vednar J., Smirous K. Czech. J. Phys., 1955, v. 5, p. 546.
3. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. ЖТФ, 1955, т. 25, с. 1339—1341.

- Giesecke G., Pfister H. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 369—371.
- Jaуагамап А. а. о. Nature, 1961, v. 191, p. 1288—1290.
- Семилетов С. А., Розсвал, М. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 287—288.
- Палатник Л. С. и др. ФММ, 1951, т. 11, с. 229—235.

0,1624
1,8376

In—Se. Индий—селен*

Подтверждено существование соединений In_2Se_3 , InSe и In_2Se [1]. Температура полиморфного превращения In_2Se_3 — 196°C . Это значение получено как среднее из нескольких определений, выполненных различными методами [1]. В работе [2] для температуры превращения приводится значение 200°C .

На основании электронографического исследования сделан вывод о существовании по крайней мере четырех модификаций In_2Se_3 : стабильной при комнатной температуре α со структурой графита; β , стабильной выше 200°C , и γ (кубическая и моноклинная модификации), стабильной выше 500 — 600°C [3]. В работе [4] и у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [4]) высказано предположение, что α -модификация стабильна и выше 200°C . Однако это, по-видимому, ошибочно, так как в работах [2, 5] поддерживается мнение [3], что модификация α стабильна лишь до 200°C . Повторно определена температура плавления In_2Se_3 [6] — $888 \pm 3^\circ\text{C}$, что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). Судя по данным дифференциального термического анализа, In_2Se также испытывает полиморфное превращение при $120 \pm 2^\circ\text{C}$ [1].

Кристаллическая структура. Высокотемпературная модификация In_2Se_3 (β) имеет гексагональную решетку; $a = 4,01 \text{ \AA}$, $c = 19,24 \text{ \AA}$ [2]; $a = 4,00 \text{ \AA}$, $c = 19,0 \text{ \AA}$ [4]; $a = 7,11 \text{ \AA}$, $c = 19,3 \text{ \AA}$ [1]. Низкотемпературная α -модификация In_2Se_3 имеет решетку, дающую большое число дифракционных линий [4]. Согласно работе [8], для структуры характерно двухслойное гексагональное расположение атомов Se, пространственная группа $C_6^6-C_6^3$, на элементарную ячейку приходится 32 формульные единицы; $a = 16,00 \text{ \AA}$, $c = 19,24 \text{ \AA}$.

Осаждением из газовой фазы получена тонкая пленка InSe [9]. Соединение имело гексагональную решетку пространственной группы D_{6h}^4 ; $a = 4,05 \text{ \AA}$, $c = 16,93 \text{ \AA}$, а не ромбоэдрическую, как предполагалось ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]).

- Brice J. C. а. о. Brit. J. Appl. Phys., 1958, v. 9, p. 110—111.
- Miyazawa H., Sugaike S. J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, p. 312.
- Семилетов С. А. ФТТ, 1961, т. 3, с. 746—753.
- Hahn H., Frank G. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 533—534.
- Newman P. C., Redhill W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 299, S. 158; см. [3].
- Mason D. R., O'Kane D. F. International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Academic Press Inc., N. Y., 1961, p. 1026—1031.
- Семилетов С. А. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 704—710.
- Семилетов С. А. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 200—203.
- Семилетов С. А. Кристаллография, 1956, т. 3, с. 288—292.

0,6112
1,3888

In—Si. Индий—кремний*

Определенные методом взвешивания значения растворимости Si в In меньше приводимых ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]). Растворимость составляет 0,88; 1,98; 4,39; 9,92 и 50% (ат.) Si при соответственно 900, 1000, 1100, 1200 и 1317°C [1]. Рассчитано положение эвтектики: $2 \cdot 10^{-8}\%$ (ат.) Si и температура на $1 \cdot 10^{-7}$ град ниже точки плавления In [1]. Коэффициент распределе-

ния In в Si при температуре плавления Si составляет $k_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ [2]. Растворимость In в Si, рассчитанная с использованием коэффициента распределения, $5 \cdot 10^{-4}$, максимальная при 1337°C $4 \cdot 10^{-8}\%$ (ат.) In. При понижении температуры она постепенно уменьшается до $6 \cdot 10^{-6}\%$ (ат.) In при 627°C .

- Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
- Hall R. N. General Electric Research Lab. Rept. 58—RL—1874; см. Tribore F. A. Bell System Techn. J., 1960, v. 30, p. 205—233.
- Козловская В. М., Рубинштейн Р. Н. ФТТ, 1961, т. 3, с. 3354—3362.

1,8825
0,1175

In—Sm. Индий—самарий

SmIn_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,622 \text{ \AA}$ [1].

- Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Nat. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend, Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

1,9853
0,0147

In—Sn. Индий—олово*

Подтвержден [1] перитектический характер образования γ -фазы [75—85% (ат.) Sn] (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [9]). Можно считать, что в интервале концентраций 75—100% (ат.) Sn диаграмма состояния построена окончательно.

Подтверждена перитектическая температура, равная 205°C , и солидус γ -фазы [1]. Рентгеновским методом определена граница твердого раствора на основе Sn, проходящая через точки 94,1% (ат.) [94,3% (по массе)] Sn при 50°C и 94,0% (ат.) [94,2% (по массе)] Sn при 105°C [1]. В интервале температур 50— 150°C границы γ -фазы практически вертикальны: 89,4—89,5% (ат.) [89,7—89,8% (по массе)] Sn со стороны, богатой Sn, и 75,9—76,1% (ат.) [76,5—76,7% (по массе)] Sn со стороны, богатой In [1].

В ранней работе [2] граница γ -фазы со стороны Sn^* была определена равной ~86% (ат.) Sn. В работах [1, 2] изучались изменения периода решетки γ -фазы с изменением состава. Не получено также [2] никаких данных, которые бы указывали на то, что γ -фаза имеет более сложную структуру, чем г. ц. тетрагональная.

- Goulding C. W., Raynor G. V. J. Inst. Metals, 1956—1957, v. 85, p. 535—536; Дискуссия к М. Хансен и К. Андерко, т. II [9].
- Raynor G. V., Graham J. Research, 1957, v. 10, p. 369—371.

1,9539
0,0461

In—Te. Индий—теллур*

Недавно была повторно определена температура конгруэнтного плавления In_2Te_3 . Полученные значения (666°C [1] и $667 \pm 3^\circ\text{C}$ [2]) хорошо согласуются с температурой, принятой М. Хансеном и К. Андерко. Результаты дифференциального термического анализа, измерение теплопроводности и времени релаксации позволяют предполагать полиморфное превращение InTe при 167°C [3].

Многие данные указывают на полиморфизм In_2Te_3 [4—8]. Все авторы согласны, что высокотемпературная модификация имеет г. ц. к. решетку типа цинковой обманки; $a = 6,158 \text{ \AA}$ [5], $6,16 \text{ \AA}$ [7]. Нет единого мнения о структуре низкотемпературной фазы и температуре или температурном интервале превращения. По одним данным, оно происходит в интервале $520\text{--}620^\circ \text{C}$ [6], по другим — при $617 \pm 5^\circ \text{C}$ [8]. Авторы работ [6, 7] приняли кубическую структуру ($a = 18,50 \text{ \AA}$), что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [9]). Как показал расчет интенсивности, в структуре упорядочиваются катионные вакансии. Результаты исследования монокристаллов In_2Te_3 [8] показывают, что низкотемпературная модификация соединения имеет либо тетрагональную, либо ромбическую структуру. Этот вывод поддерживается в работе [5], авторы которой считают, что соединение имеет о. ц. тетрагональную решетку с симметрией $14mm$. Работа проведена на порошках.

1. Wooley J. C. a. o. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 199—201.
2. Mason D. R., O'Kane D. F. International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Academic Press Inc., N. Y., 1961, p. 1026—1031.
3. Wright H. C., Brice J. C. Nature, 1959, v. 183, p. 27—28.

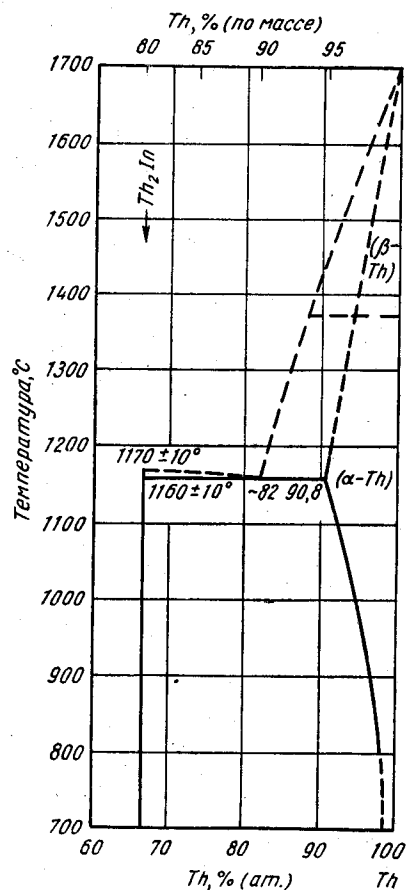


Рис. 274. In—Th

4. Wooley J. C. a. o. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 362—376.
5. Wooley J. C., Pamplin B. R. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 874—879.
6. Заславский А. И., Сергеева В. М. ФТТ, 1960, т. 2, с. 2872—2880.
7. Zuze V. P. a. o. International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Academic Press Inc., N. Y., 1961, p. 871—880.
8. Gasson D. B. a. o. International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Academic Press Inc., N. Y., 1961, p. 1032—1036.

In—Th. Индий—торий

Диаграмма состояния в интервале 66,7—100% Th (рис. 274) построена по данным рентгеновского и металлографического анализов [1]. Сплавы приготовили из электролитического Th и In высокой чистоты. Th_2In и твердый раствор на основе $\alpha\text{-Th}$ образуют эвтектику при $\sim 82\%$ (ат.) Th и $1160 \pm 10^\circ \text{C}$. Th_2In плавится при $1170 \pm 10^\circ \text{C}$. Растворимость In в Th определяли металлографически и по изменению периода решетки. Влияние In на $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение Th не изучали.

Растворимость Th в жидком In при 650°C не была обнаружена, а при 800 и 900°C она составляет соответственно 0,12% (ат.) [0,25% (по массе)] и

0,47% (ат.) [0,95% (по массе)] [2]. Th_2In имеет тетрагональную решетку типа CuAl_2 ; $a = 7,787 \text{ \AA}$, $c = 6,113 \text{ \AA}$ [1]. Кроме Th_2In , обнаружено два других соединения: ThIn_3 с кубической решеткой типа LiI_2 , $a = 4,695 \text{ \AA}$ [3] и ThIn_2 также с кубической решеткой, $a = 7,050 \text{ \AA}$ [4].

1. Murray J. R. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 314—320.
2. Hayes E. E., Gordon P. U. S. At. Energy Comm. TID—65, 1958, p. 130—141; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 112.
3. Ferro R. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 737—738.
4. Dwig A. E. Неопубликованные данные, 1957; см. Bauer A. A., Rough F. A., Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959. ser. V. v. 2, p. 612—620.

0,3794
1,6206

In—Ti. Индий—титан *

Диаграмма, приведенная на рис. 275, построена предположительно по данным работ [1, 2]. В основу ее положены результаты металлографического

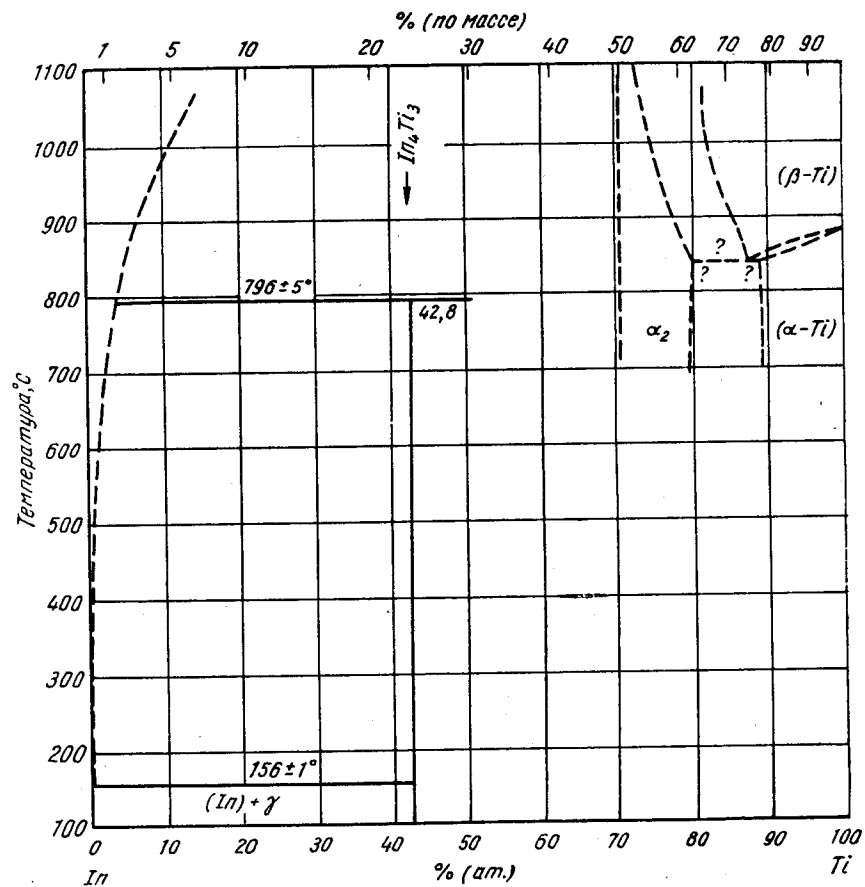


Рис. 275. In—Ti

исследования 13 сплавов, содержащих 4,0—26,2% (ат.) [9—46% (по массе)] In [1]. Сплавы отжигали при 750—1050° С с интервалом в 50 град. В работе [2] термическим и рентгеновским анализом сплавов с 0—50,7% (ат.) [0—30% (по массе)] Ti определены фазовые границы. Состав сплавов, богатых Ti, контролировался [1] по уменьшению массы слитков при дуговой плавке (до 10%). Точность определения границ составляла ±1,5% (ат.) In. Предполагается, что In понижает температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения Ti. Возможно, что предположение основано на анализе общей формы границ. И α - и β -твердые растворы находятся в равновесии с твердым раствором на основе Ti_3In , который имеет широкий интервал гомогенности.

В сплаве с ~33,8% (ат.) [55% (по массе)] In обнаружена фаза с кубической решеткой типа Cu_3Au ($L1_2$), $a = 4,22 \text{ \AA}$ [1]. Возможно, это соединение Ti_3In . Показано, что данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]) ошибочны, поскольку неправильно учитывались потери In.

Термическим анализом [2] установлено, что соединение In_4Ti_3 образуется по перитектической реакции при $796^\circ \text{C} \pm 5^\circ \text{C}$. Состав перитектической жидкости: 2,4—3,5% (ат.) [1,0—1,5% (по массе)] Ti. Температура кристаллизации богатых индием сплавов практически не отличается от температуры кристаллизации чистого In.

Кристаллическая структура. Ti_3In имеет гексагональную решетку типа Mg_3Cd ($D0_{19}$), при ~21% (ат.); $a = 5,89 \text{ \AA}$, $c = 4,76 \text{ \AA}$ [1]. При добавке In период c решетки α -Ti увеличивается, а период a , возможно, несколько уменьшается.

Решетка γ -фазы тетрагональная; $a = 10,094 \text{ \AA}$ и $c = 3,052 \text{ \AA}$ [2]. Основываясь на размерах элементарной ячейки и плотности ($6,42 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$), ей приписали состав In_4Ti_3 .

1. Anderko K. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 165—172.
2. Johnson R. G., Prosen R. J. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 397—398.

1,7493
0,2507

In—Ti. Индий—галлий *

Измерением электросопротивления при высоких давлениях установлено [1], что максимальная растворимость In в Ti составляет приблизительно 70% (вероятно, атомных). На кривой зависимости температурного коэффициента электросопротивления от состава при атмосферном давлении имеются минимумы при ~24 и ~60% (ат.) Ti, соответствующие предельной растворимости Ti в In и в α -фазе. Эти значения хорошо согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 474). В работе [2] указывается на необходимость некоторого изменения концентрации эвтектоида и положения крайних точек на перитектической горизонтали (171°C ?), однако авторы не приводят никаких данных. Границы двухфазной области $\alpha + (In)$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [18]) вновь приведены в работе [3].

1. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1955, v. 84, p. 5—11.
2. Smith J. F., Meyerhoff R. W. U. S. Energy Comm. ISC—351, 1961, p. 129—130.
3. Raynor G. V., Graham J. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 161—173.

1,6831
0,3169

In—U. Индий—уран *

В табл. 27 приведены значения растворимости U в жидком In [1].

ТАБЛИЦА 27. РАСТВОРИМОСТЬ U В ЖИДКОМ In

Температура, °С	Растворимость U в In	
	% (ат.)	% (по массе)
900	0,49	1,05
850	0,34	0,70
800	0,22	0,45
750	0,12	0,25
700	0,07	0,15
650	0,05	0,10
600	0,03	0,08

1. Hayes E. E., Gordon P. J. U. S. At. Energy Comm. TID—65, 1948, p. 130—141; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 32.

0,0999
1,9001

In—Zr. Индий—цирконий

Часть диаграммы со стороны Zr (рис. 276) построена в результате микроскопического анализа сплавов в интервале от 500 до 1300° С [1]. Сплавы выплавляли из 99,95%-ного Zr и 99,99%-ного In. Насыщенный твердый раствор на основе Zr находится в равновесии с твердым раствором на основе соединения Zr_3In . Температура аллотропического превращения Zr при добавке In повышается до перитектоидной ($1003 \pm 20^\circ \text{C}$). Изучено [2] влияние In на период решетки α -Zr. Показано, что период c увеличивается, а период a уменьшается. Граница однофазной области Zr_3In со стороны In точно не установлена. Для нее приводятся значения $>26,1\%$ (ат.) [1] и $>28,5\%$ (ат.) [3]. Zr_3In имеет неупорядоченную г. ц. к. структуру; $a = 4,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [1], $a = 4,461 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [3]. Высказано [3] предположение, что соединение имеет упорядоченную структуру типа Cu_3Au , однако подтвердить это не удалось из-за невысокого качества рентгенограмм и малой разницы в атомных факторах In и Zr.

1. Betterton J. O. (Jr.), Noyce W. K. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 340—342; Betterton J. O. (Jr.) a. o. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2344, 1957, 52 p.
2. Betterton J. O. (Jr.), Easton D. S. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2988, 1960, p. 107—110.
3. Anderko K. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 165—172.

0,1431
1,8569

In—La. Иридий—лантан

$LaIr_3$ имеет г. ц. к. решетку, изотипную с $MgCu_2$ [1, 2], $a = 7,686 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1] или $a = 7,688$ [2].

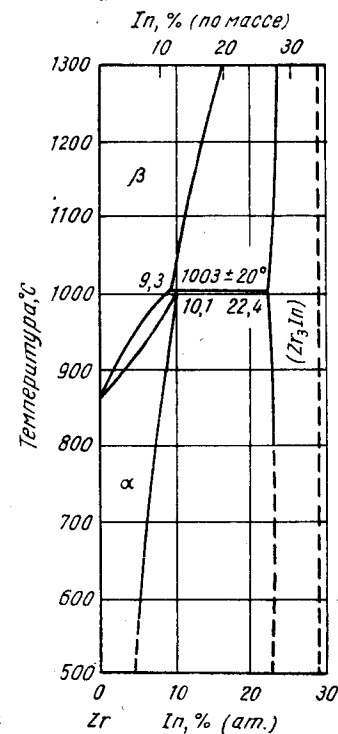


Рис. 276. In—Zr

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,3037
1,6963

Ir—Mo. Иридий—молибден *

Рентгеновским анализом подтверждено существование MoIr_3 со структурой β -W и г. к. фазы ϵ [1]. При содержании примерно 25% (ат.) Ir в литых образцах обнаружена также σ -фаза. Можно предполагать, что σ -фаза стабильна только при высоких температурах, а после отжига при 1600°C и ниже переходит в фазу со структурой β -W.

Решетка σ -фазы тетрагональная, $a = 9,64_8 \text{ \AA}$, $c = 4,96_8 \text{ \AA}$ [1]. Период решетки фазы типа β -W равен $4,974 \text{ \AA}$ [1]. Периоды решетки гексагональной ϵ -фазы составляют: $a = 2,993 \text{ \AA}$, $c = 4,388 \text{ \AA}$ [1]. Величина периода a значительно отличается от приведенной М. Хансеном и К. Андерко.

1. Knapp A. G. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.

1,1373
2,8627

Ir—N. Иридий—азот

Азот не растворяется в Ir, в системе не образуются нитриды [1].

1. Emich F. Monatsh. Chem., 1905, Bd 26, S. 1013, 1908, Bd 28, S. 1077—1085; Becker F. Über die Dissoziation der Oxide des Iridiums und der Platinum, Darmstadt, 1927; см. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959.

0,3177
1,6823

Ir—Nb. Иридий—ниобий *

В результате изучения шести сплавов [1] обнаружены три фазы: фаза типа β -W при 25% (ат.) Ir, указанная ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), σ -фаза при 37% (ат.) Ir и неидентифицированная фаза при 75% (ат.) Ir, появляющаяся после отжига при 1200°C . Литой сплав с 75% (ат.) Ir представлял собой твердый раствор на основе Ir. Сообщается [2] о существовании соединения NbIr_3 с решеткой типа Cu_3Au . Возможно, это неидентифицированная фаза, обнаруженная в работе [1]. Решетка сплава эквиатомного состава ни типа CsCl , ни о. ц. к. [3].

Период кубической фазы Nb_3Ir составляет $5,139 \text{ \AA}$ [1]. Решетка σ -фазы тетрагональная; $a = 9,88 (8) \text{ \AA}$, $c = 5,07 (2) \text{ \AA}$ [37% (ат.) Ir] [1]. Период кубической фазы NbIr_3 равен $3,893 \text{ \AA}$ [2].

1. Knapp A. G. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
2. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
3. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,1265
1,8735

Ir—Nd. Иридий—неодим

NdIr_2 имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu_2 , $a = 7,605 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

132

1,0817
2,9183

Ir—O. Иридий—кислород *

Равновесие изучалось методом газопереноса [1]. Установлено, что нагретые Ir и IrO_2 сублимируют в токе O_2 или смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$ с образованием газообразного IrO_3 , стабильного до 1700°C . IrO_2 получали нагреванием прокатанного листового Ir при 1130 — 1150°C в токе O_2 . IrO_2 конденсировался в суженной части трубы, где поддерживалась температура, лежащая в интервале стабильности IrO_3 . Область стабильности газообразного IrO_3 согласуется с данными работ [2, 3], включенных в литературный обзор работы [1].

1. Schaffer H., Heitland H. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1960, Bd 304, S. 249—265.
2. Holborn L. u. a. Wiss. Abhandl. Physik-Tech. Reichsansalt, 1904, Bd 4, S. 85.
3. Emich F. Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math-Naturw., Kl., Abt. 11b., 1905, Bd 114, S. 454; Monatsh Chem., 1905, Bd 26, S. 1011; 1908, Bd 29, S. 1077.

0,7948
1,2052

Ir—P. Иридий—фосфор *

Методом высокотемпературной металлографии исследован сплав с ~6% (ат.) P [1]. Обнаружена эвтектика, расположенная при 1262°C в области диаграммы со стороны Ir.

IrP_2 имеет моноклинную решетку, изоструктурную с RhP_2 ; $a = 5,745 \text{ \AA}$, $b = 5,790 \text{ \AA}$, $c = 5,850 \text{ \AA}$, $\beta = 111,60^\circ$ [2]. Фосфид IrP_3 имеет кубическую решетку, изоструктурную с RhP_3 и NiP_3 , $a = 8,015 \text{ \AA}$ [3].

1. Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.
2. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 451—453.
3. Rundqvist R. Nature, 1960, v. 185, p. 31—32.

0,2576
1,7424

Ir—Pd. Иридий—палладий

Металлографическим и рентгеновским методом исследовано 19 сплавов [1] и предложена диаграмма, приведенная на рис. 277. Максимум области несмешиваемости в твердом состоянии расположен при 1840°C и 50—55% (ат.) Pd. Выше этой температуры Ir и Pd полностью растворимы друг в друге. Солидус определен лишь на участке 75—100% (ат.) Pd до температуры 1700°C .

1. Raub E., Plate W. Z. Metallkunde, 1957, Bd 48, S. 444—447.

0,1369
1,8631

Ir—Pr. Иридий—празеодим

PrIr_2 имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu_2 , $a = 7,621 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,2785
1,7215

Ir—Ru. Иридий—рутений *

В предварительном сообщении о продолжающейся работе [1] указывается, что Ir и Ru образуют широкие области твердых растворов. Небольшая двухфазная область простирается от 37,5 до 50% (ат.) Ru. Возможно, что при ~55% (ат.) Ru происходит превращение в твердом состоянии.

1. Raub E. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 3—18.

133

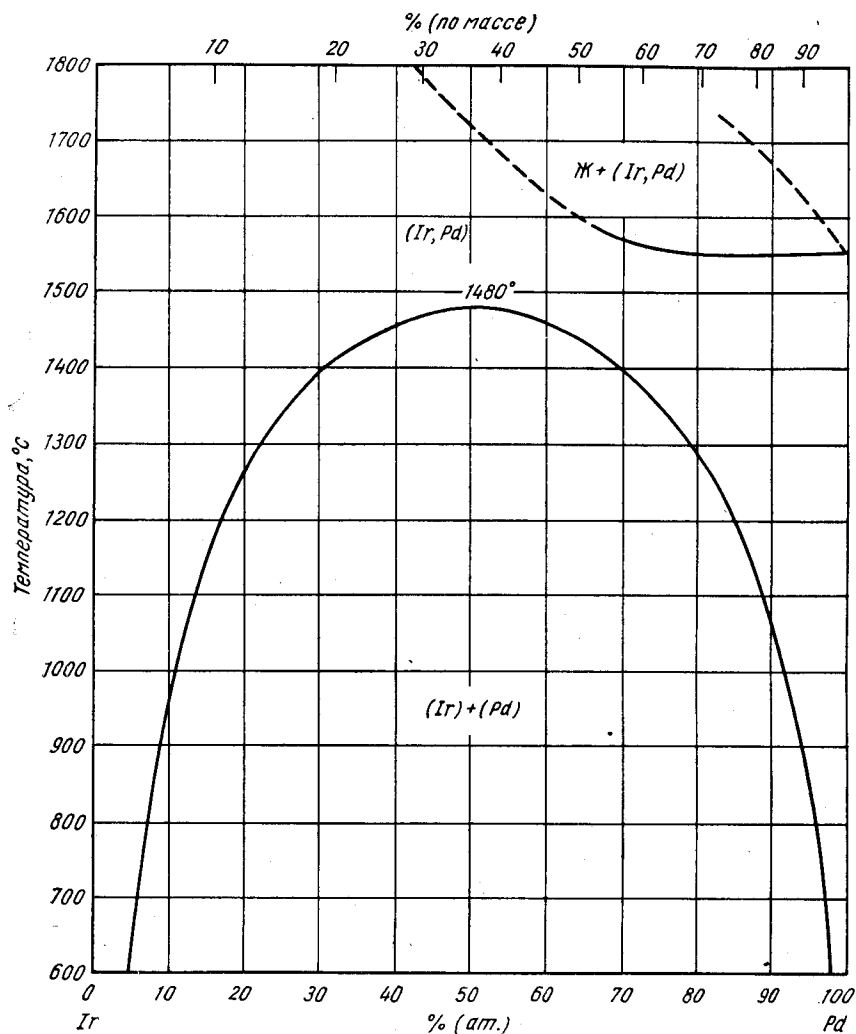


Рис. 277. Ir—Pd

0,1982
Г,8018

Ir—Sb. Иридий—сурьма

На рис. 278 приведена предположительная диаграмма состояния системы на участке 50—100% (ат.) Sb, построенная по данным термического, металлографического и рентгеновского анализов [1—4]. Сообщается [1, 2], что IrSb₃ образуется по перитектической реакции при ~900° С. Однако в проведенных позже высокотемпературных рентгеновских исследованиях [3, 4] не было обнаружено никаких превращений до 1000° С. Авторы указывают, что перитектика должна быть расположена между 1000 и 1200° С. Кривая ликвидуса построена по данным работы [1].

IrSb₃ имеет кубическую решетку типа CoAs₃ [4] с периодом 9,2495 Å [3, 4] и 9,248 ± 0,002 Å [1, 2, 5].

Решетка IrSb₂ моноклинная, изоморфная с CoSb₂; $a = 6,58 \pm 0,02$ Å, $b = 6,53 \pm 0,02$ Å, $c = 6,68 \pm 0,02$ Å, $\beta = 115,5^\circ$ [6]. IrSb имеет гексагональную решетку типа NiAs, $a = 3,978 \pm 0,001$ Å, $c = 5,521 \pm 0,002$ Å [7].

1. Кузьмин Р. Н. и др. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 48—50.
2. Журавлев Н. Н. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 553—562.
3. Kjekshus A. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 678—681.
4. Kjekshus A., Pedersen G. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1065—1070.
5. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 509—513.
6. Жданов Г. С., Кузьмин Р. Н. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 872—881.
7. Кузьмин Р. Н. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 366—367.

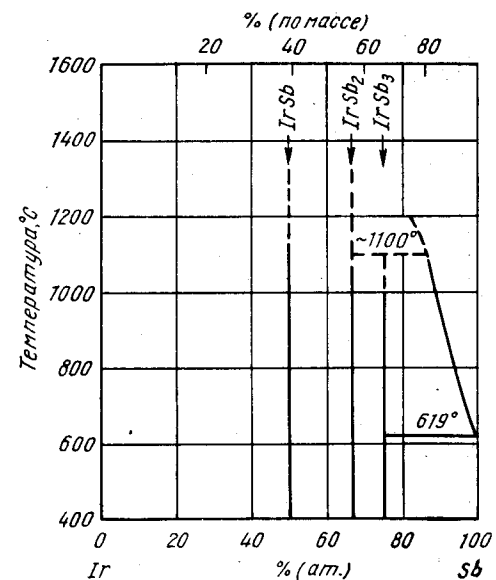


Рис. 278. Ir—Sb

0,6316
Г,3684

Ir—Sc. Иридий—скандий

ScIr₂ имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu₂ [1, 2], с периодом 7,348 ± 0,001 Å и 7,346 Å [2].

1. Coompton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,3884
Г,6116

Ir—Se. Иридий—селен *

IrSe₂ имеет ромбическую решетку типа C37 с 24 атомами в элементарной ячейке [1]; $a = 20,94$ Å, $b = 5,93$ Å, $c = 3,74$ Å. Высказано предположение, что диселенид не стехиометричен и имеет приблизительно состав IrSe_{1,9}.

1. Baricelli L. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 75—79.
2. Søvold L. Thesis, University of Oslo, 1954.

0,8372
Г,1628

Ir—Si. Иридий—кремний *

Известны семь соединений: Ir₃Si [1, 2], Ir₂Si [1, 2], Ir₃Si₂ [1, 2], IrSi [1, 3], Ir₂Si₃ [1], IrSi₂ [1] и IrSi₃ [1]. Все соединения, обнаруженные ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), совпадают с упомянутыми выше. При

9,5% (ат.) Si и 1470° С существует эвтектика. Ir_3Si_2 — высокотемпературная фаза и при 500—750° С распадается на Ir_2Si и IrSi [1].

Ir_3Si имеет о. ц. тетрагональную решетку типа U_3Si (родственную AuCu_3); $a = 5,22_2 \text{ \AA}$, $c = 7,95_4 \text{ \AA}$ [1, 2].

Ir_2Si имеет ромбическую решетку типа Ni_2Si ; $a = 7,615 \text{ \AA}$, $b = 5,28_4 \text{ \AA}$, $c = 3,98_0 \text{ \AA}$ [1, 2].

Ir_3Si_2 имеет гексагональную решетку типа Ni_3In ; $a = 3,96_3 \text{ \AA}$, $c = 5,12_0 \text{ \AA}$ [1, 2], что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]).

IrSi имеет ромбическую решетку типа MnP [1, 3]; $a = 5,558 \pm 0,005$, $b = 3,211 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,273 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [3].

IrSi_3 имеет гексагональную решетку ($a = 4,35_0 \text{ \AA}$, $c = 6,61_0 \text{ \AA}$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [1].

Структуры Ir_2Si_3 и IrSi_2 неизвестны.

1. Bhan S., Schubert K. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 327—339.
2. Schuber K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 303.
3. Korst W. L. a. o. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1541—1543.
4. Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.

0,1066
1,8934

Ir—Sm. Иридий—самарий

SmIr_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 [1]. Периоды решетки не приводятся.

1. Bozorth R. M. a. o. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595—1596.

0,3431
1,6569

Ir—Sr. Иридий—стронций

Система Ir—Sr исследована металлографическим и рентгеновскими методами [1]. Обнаружена плавящаяся конгруэнтно фаза SrIr_2 . Между SrIr_2 и Ir имеются, по-видимому, минимум еще две фазы. Образуются они либо по перитектической реакции, либо в результате превращения в твердом состоянии. Одна из этих фаз, возможно, SrIr_3 . При нагреве смеси порошков состава SrIr_3 при 1250° С продукт реакции представляет собой соединение SrIr_2 , окруженное порошком Ir. При 1350° SrIr_2 взаимодействует с Ir, возможным продуктом реакции является SrIr_3 . Давление паров Sr над SrIr_3 так велико, что кварцевые ампулы, в которых проводят нагрев, раздуваются и лопаются. Соединение SrIr_5 не существует.

Соединение SrIr_2 обладает сверхпроводимостью. Критическая температура 5,7° К [2].

Кристаллическая структура. SrIr_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,849 \text{ \AA}$ [1], $a = 7,700 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [3]. Предполагается, что SrIr_3 и вторая неизвестная фаза имеют г. ц. к. решетки.

1. Naumann T., Книермейер М. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd 290, S. 191—204.
2. Matthias B. T., Corenzwit E. Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 1558.
3. Wood E. A., Compton V. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 429—433.

0,0283
1,9717

Ir—Ta. Иридий—тантал

Обнаружена тетрагональная σ -фаза [1, 2]. Металлографическим анализом установлено, что в интервале примерно от 75 до 85% (ат.) Ta существует однофазная область [1]. Это согласуется с данными работ [2, 3], по которым сплав

с 75% (ат.) Ta имеет однофазную структуру σ -фазы. Периоды решетки ее: $a = 9,938 \text{ \AA}$, $c = 5,172 \text{ \AA}$ [1]; $a = 9,93_3 \text{ \AA}$, $c = 5,17_0 \text{ \AA}$ [2].

В литых сплавах эквиатомного состава после отжига при 1000° С в течение 7 дней обнаружена новая фаза [2]. Сплав состава TaIr_3 имеет г. ц. к. структуру. В работе [4] предполагается присутствие в сплаве сверхструктуры типа Cu_3Au (кубическая, но не г. ц. к.). Авторы не наблюдали сверхструктурных линий на рентгенограммах, однако они считают, что эти линии должны быть слабыми из-за незначительной разницы в атомных факторах. Периоды решетки TaIr_3 : $a = 3,861 \text{ \AA}$ [2], $a = 3,889 \text{ \AA}$ [4].

1. Nevitt M. V., Downey J. W. Trans. AIME, 1957, v. 209, p. 1072
2. Knapp A. G. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
3. Geller S. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1502—1504.
4. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.

0,0826
1,9174

Ir—Tb. Иридий—тербий

TbIr_2 имеет г. ц. к. решетку типа MnCu_2 [1]. Периоды ее в работе не приведены.

1. Bozorth R. M. a. o. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595—1596.

0,1799
1,8201

Ir—Te. Иридий—теллур *

Рентгеновским методом изучено девять металлокерамических сплавов [1]. Обнаружено два соединения: IrTe_2 и Ir_3Te_8 . IrTe_2 находится в равновесии с Ir, а Ir_3Te_8 — с Te. Решетка IrTe_2 гексагональная типа $\text{Cd}(\text{OH})_2$; $a = 3,930 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 5,393 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1]. Ir_3Te_8 имеет дефектную кубическую решетку типа пирита, $a = 6,414 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Ранее [2] было идентифицировано соединение IrTe_{2+x} со структурой типа пирита, $a = 6,411 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

1. Hockings E. F., White J. G. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1042—1045.
2. Groeneveld Meijer W. O. J. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 646—657.

1,9201
0,0799

Ir—Th. Иридий—торий

Дуговой плавкой получены 1-2 слитки сплавов, содержащих до 33% (ат.) Ir [1]. Наиболее богатое торием соединение, Th_7Ir_3 , образует эвтектику с Th при $15 \pm 1\%$ (ат.) Ir и температуре $>1300^\circ \text{C}$ [1]. Th_7Ir_3 имеет гексагональную решетку типа Th_7Fe_3 ; $a = 10,076 \text{ \AA}$, $c = 6,296 \text{ \AA}$ [1]; $a = 10,06 \text{ \AA}$, $c = 6,290 \text{ \AA}$ [2].

ThIr_2 имеет кубическую решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,6615 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ [3], $a = 7,664 \text{ \AA}$ [2].

Решетка ThIr_5 гексагональная типа CaCu_5 ; $a = 5,315 \text{ \AA}$, $c = 4,288 \text{ \AA}$ [4].

1. Thomson J. R. Nature, 1961, v. 189, p. 217.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
3. Dwight A. E. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 337—338.
4. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.

Ir—Ti. Иридий—титан *

Диаграмма состояния на рис. 279 построена по данным термического, рентгеновского, дилатометрического и металлографического анализов, а также определения температур плавления и электросопротивления сплавов. Сплавы выплавляли в дуговой печи из электролитического Ti и Ir чистой 99,9% [1].

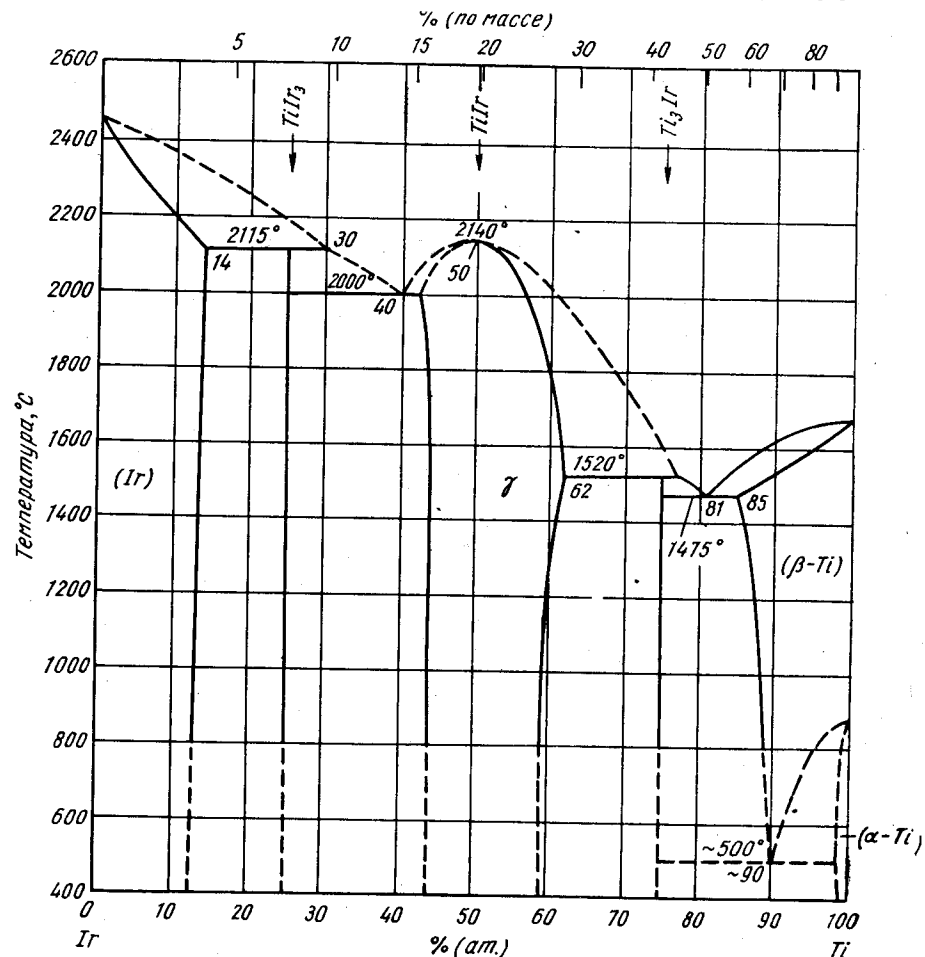


Рис. 279. Ir—Ti

В системе образуются три соединения: $TiIr_3$, $TiIr$, Ti_3Ir . $TiIr$ гомогенен в широком интервале концентраций. По данным дилатометрического и металлографического анализов [1], $(\beta-Ti)$ при $\sim 500^\circ C$ и 90% (ат.) Ti испытывает эвтектидный распад. Это превращение протекает чрезвычайно медленно.

$TiIr_3$ имеет кубическую решетку типа $AuCu_3$ с периодом 3,845 Å [2] и 3,85 Å [1]. $TiIr$ может быть индцирован в предположении моноклинной решетки; $a = 2,926$ Å, $c = 3,463$ Å, $\beta = 90,92^\circ$ [1]. Отдельные наблюдения свидетель-

ствуют в пользу тетрагональной решетки. Термическим анализом обнаружена реакция при $\sim 1750^\circ C$, связываемая с упорядочением или с бездиффузионным превращением. Ti_3Ir имеет кубическую решетку типа $\beta-W$ с периодом 5,007 Å [3]; $5,0101 \pm 0,0004$ Å [4]; 5,009 Å [5].

1. Croeni J. B. a. o. U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 6079, 1962, 15 p.
2. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
3. Geller S. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 885.
4. Nevitt M. V. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 350—355.
5. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, 130—133.

Ir—Tm. Иридий—тулий

$TmIr_2$ имеет г. ц. к. решетку типа $MgCu_2$ [1]. Периоды решетки не указаны.

1. Bozorth R. M. a. o. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595—1596.

Ir—U. Иридий—уран *

Обнаружено соединение UIr_3 с кубической решеткой типа $AuCu_3$, $a = 4,023$ Å. Максимальная растворимость Ir в твердом U составляет $\sim 2,4\%$ (ат.) [2% (по массе)] [2].

1. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.
2. Park J. J., Buzzard R. W. U. S. At. Energy Comm. TID—7526, pt. 1, 1957, p. 89—102.

Ir—V. Иридий—ванадий

В системе существует по крайней мере две промежуточные фазы: V_3Ir и VIr_3 . Первое имеет решетку типа $\beta-W$ [1, 3], а второе — кубическую решетку типа $AuCu_3$ [3, 4]. На рентгенограммах эквиатомного сплава не удалось индцировать некоторые линии [3]. Предполагается, что они принадлежат неизвестной фазе (или фазам). При исследовании сверхпроводимости V_3Ir [5] обнаружено, что V_3Ir однофазен в некотором интервале концентраций. Сплав стехиометрического состава не обладает сверхпроводимостью, в то же время сплав с 33,3% (ат.) Ir является сверхпроводником. V_3Ir находится в равновесии с твердым раствором на основе V [3].

Наиболее точное значение периода решетки V_3Ir $a = 4,7854 \pm 0,0006$ Å [2]. В сплаве с 33,3% (ат.) Ir $a = 4,794$ Å. Период решетки VIr_3 $a = 3,812$ Å [4].

1. Matthias B. T. a. o. Неопубликованная работа, 1955; Geller S. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 885.
2. Nevitt M. B. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 330—335.
3. Knapton A. G. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
4. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979
5. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

Ir—W. Иридий—вольфрам *

Рентгеновским методом исследованы выплавленные в дуговой печи сплавы с 15, 25, 30, 50 и 75% (ат.) Ir [1]. Обнаружены две промежуточные фазы: г. к. фаза в сплавах с 50 и 75% (ат.) Ir и σ -фаза в сплавах с 25 и 30% (ат.) Ir. Первая фаза

уже была идентифицирована ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). В литых сплавах σ -фаза находится в равновесии с твердым раствором на основе W. Возможно, что σ -фаза стабильна только при высоких температурах, а при 1800° С переходит в гексагональную. Однако в сплавах, отожженных при 1000° С в течение 7 дней, это превращение не было обнаружено [1].

σ -фаза имеет тетрагональную решетку; $a = 9,67_2$ А, $c = 5,01_0$ А. Периоды решеток гексагональной фазы: $a = 2,774$ А, $c = 4,468$ А при 50% (ат.) Ir и $a = 2,751$ А, $c = 4,398$ А при 75% (ат.) Ir.

1. Knapp A. G. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.

0,3368
1,6632

Ir—Y. Иридий—иттрий

YIr₂ имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu₂ [1, 2]. Период решетки соединения, измеренный на образцах одной плавки, изменяется от 7,500 до 7,520 А [1], что может свидетельствовать о существовании области гомогенности. Согласно работе [2], период решетки $a = 7,524$ А.

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,0457
1,9543

Ir—Yb. Иридий—иттербий

YbIr₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂ [1]. Периоды решетки не приведены.

1. Borth R. M. a. o. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595—1596.

0,3257
1,6743

Ir—Zr. Иридий—цирконий *

Металлографически исследованы сплавы в интервале 15—30% (ат.) Ir [1]. При 26% (ат.) Ir обнаружена узкая однофазная область. Новая фаза стабильна во всем исследованном интервале температур (900—1300° С). Как показал рентгеновский анализ, структура этой фазы не относится к типу Ti₂Ni, хотя в сплавах, загрязненных кислородом, обнаруживается фаза со структурой Ti₂Ni [1].

ZrIr₃ имеет кубическую решетку типа Cu₃Au, $a = 3,943$ А [2]. В эквивалентном сплаве не существует фазы со структурой типа CsCl [3]. ZrIr₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂, $a = 7,359$ А [4, 5].

1. Nevitt M. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.
2. Dwight A. E., Besh P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
3. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
4. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
5. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

0,4457
1,5543

K—N. Калий—азот

Обзор литературы по системе сделан в работе [1]. Известны два нитрида: K₃N и KN₃. Оба соединения могут быть получены синтезом элементов. K₃N плавится при 343° С и разлагается при 355° С. KN₃ плавится при 387° С. KN₃ имеет тетрагональную решетку, изотипную с KHF₂; $a = 6,106$ А, $c = 7,070$ А [2].

140

1. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 99.
2. Frevel L. K. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 779—782.

0,2305
1,7695

K—Na. Калий—натрий *

Система исследована методом определения электросопротивления [1]. Кривая ликвидуса в общем совпадает с предложенной ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4]), за исключением участка 80—90% (ат.) К, на котором новый ликвидус расположен на несколько градусов ниже. В отличие от более ранних работ обнаружена довольно значительная взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии [1]. В Na растворяется ~3% (ат.) К, а в К ~4,5% (ат.) Na. Тщательного определения солидуса не проводили. Термическим анализом определяли крайнюю точку неинвариантной горизонтали. Эта точка и отвечала предельной растворимости.

При $280,5 \pm 1^\circ$ К ($7,2 \pm 1^\circ$ С) происходит перитектическая реакция $\text{Ж} [\sim 40\% (\text{ат.}) \text{K} + (\text{Na}) [\sim 3\% (\text{ат.}) \text{K}] \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{K}$. Эвтектика $\text{Ж} [\sim 66,6\% (\text{ат.}) \text{K}] \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{K} + (\text{K}) [\sim 4,5\% (\text{ат.}) \text{Na}]$ расположена при $261 \pm 1^\circ$ К ($-12,3 \pm 1^\circ$ С). Подтверждены состав и структура Na₂K.

Изучен [2] вопрос о существовании в расплаве молекул промежуточного соединения (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [20—23]). Рентгеновский анализ показал, что расплав состоит из статистической смеси атомов.

1. MacDonald D. K. C. a. o. Canad. J. Phys. 1956, v. 34, p. 389—394.
2. Orton B. R. a. o. Acta Met., 1960, v. 8, p. 177—186.

0,3881
1,6119

K—O. Калий—кислород

KO₂ имеет тетрагональную решетку типа CaC₂; $a = 5,704 \pm 0,004$ А, $c = 6,699 \pm 0,005$ [1]; $a = 5,70$ А, $c = 6,75$ А [2] или $a = 5,70$ А, $c = 6,75$ А [3]. Выше 60—100° С происходит превращение. Высокотемпературная модификация имеет кубическую решетку, $a = 6,09 \pm 0,01$ А [4]. KO₂ плавится при 380° С [1]. K₂O₂ нестабилен и в присутствии O₂ переходит в KO₂ [5]. KO₃ также нестабилен [6]. K₂O имеет г. ц. к. решетку типа CaF₂, $a = 6,449$ А [7].

1. Abrahams S. C., Kalnajs J. Acta Cryst., 1955, v. 8, p. 503—506.
2. Касаточкин В., Котов В. ЖТФ, 1937, т. 7, с. 1468—1475.
3. Helms A., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 97.
4. Carter G. F. a. o. Acta Cryst., 1952, v. 5, p. 851.
5. Schechter W. H., Kleinberg J. J. Chem. Educ., 1947, v. 24, p. 302—303.
6. Казарновский И. А. и др. ДАН СССР, 1949, т. 64, с. 69—72.
7. Zint E. u. a. Z. Electrochem., 1934, Bd 40, S. 588; см. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Specings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1017.

0,1012
1,8988

K—P. Калий—фосфор

Соединение K₃P получено при взаимодействии паров белого P с расплавом K при 700° С [1]. Продукт реакции красного P и паров K имеет стехиометрический состав K₃P, однако не является самостоятельной фазой такого состава. K₃P имеет гексагональную решетку типа Na₃As; $a = 5,69_1$ А, $c = 10,05$ А.

1. Gnutzmann G. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 210—223.

141

К—РЬ. Калий—свинец *

Все исследовавшие эту систему отмечают серьезные затруднения, связанные с получением гомогенных сплавов. Диаграмма, приведенная М. Хансеном и К. Андерко, основана в первую очередь на данных работы, выполненной в 1908 г. Проведенное обширное исследование системы методом термического анализа показало, что предполагавшаяся ранее область несмешиваемости в жидком состоянии на самом деле не существует [1] (рис. 280). Подтвержден перитектиче-

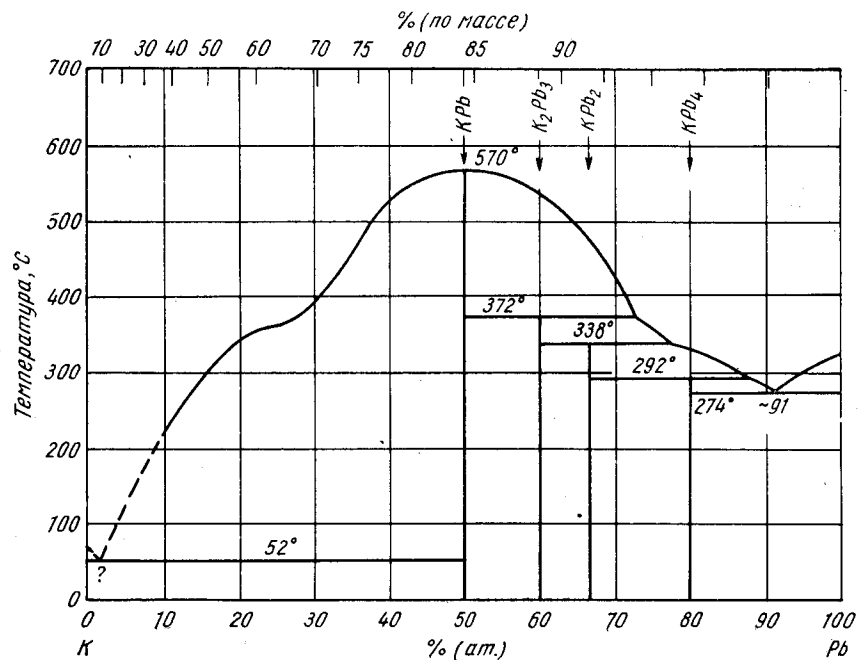


Рис. 280. К—РЬ

ский характер образования соединений КРЬ₂ и КРЬ₄. В то же время КРЬ кристаллизуется непосредственно из расплава при 570° С [1], а не образуется по перитектической реакции, как предполагалось ранее. Не подтверждено существование области несмешиваемости в жидком состоянии и фазы К₂РЬ. Обнаружено соединение К₂РЬ₃ [1].

К сожалению, в работе [1] не использован рентгеновский и металлографический анализы. По-видимому, это было связано с большими трудностями из-за высокой активности сплавов К. До опубликования диаграммы состояния [1] на основании тщательного термодинамического изучения жидких сплавов было сообщено об отсутствии области расслоения в жидком состоянии [2].

1. Шойхет Д. Н. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1616—1619.
2. Морачевский А. Г. ЖПХ, 1957, т. 30, с. 1239—1243.

К—Ри. Калий—плутоний

«Анализ результатов, полученных в ряде экспериментов по приготовлению сплавов, позволяет считать, что компоненты полностью не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях» [1].

1. Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959, Ser. V, v. 2, p. 579—599.

К—Sb. Калий—сурьма *

Термическим и рентгеновским анализами обнаружены соединения К₅Sb₄ и КSb₂ [1]. Ранее были известны соединения К₃Sb и КSb (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). К₅Sb₄ образуется при 507° С по перитектической реакции

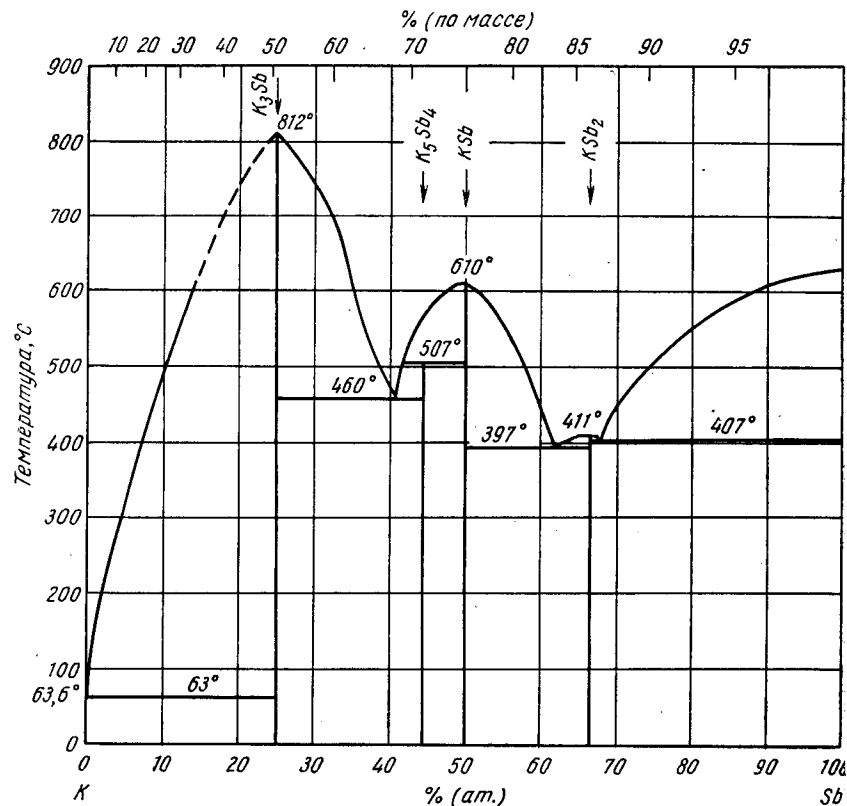


Рис. 281. К—Sb

между расплавом и КSb, а КSb₂ плавится конгруэнтно с плоским максимумом при 411° С. На рис. 281 приведена модификация диаграммы (см. М. Хансен и К. Андерко, рис. 481). На участке от 30 до 79% (ат.) Sb она построена с учетом

данных работы [1]. Нонвариантная реакция вблизи 100% K, по-видимому, эвтектическая. Данных о растворимости в твердом состоянии не приводится.

Кристаллическая структура. KSb имеет моноклинную решетку, изотипную с LiAs; $a = 7,18 \text{ \AA}$, $b = 6,97 \text{ \AA}$, $c = 13,40 \text{ \AA}$, $\beta = 115,1^\circ$ [2].

1. Dorn F. W., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 189—203.
2. Busmann E., Lohmeyer S. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 53—59.

0,1436
1,8564

K—Si. Калий—кремний *

КСi имеет кубическую структуру, изотипную с KGe, с 30 формульными единицами в элементарной ячейке [1]. Структура определена обработкой рентгенограмм методом анализа Фурье [2], $a = 12,62 \text{ \AA}$ [2, 3]. При разложении KSi в высоком вакууме при $\sim 500^\circ \text{C}$ образуется соединение KSi_6 [3]. Рентгенограммы порошка KSi очень сложны и сходны с рентгенограммами RbSi_6 , KGe_4 и RbGe_4 . Решетка KSi, возможно, кубическая, $a = 13,4 \text{ \AA}$.

1. Busmann E. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 82.
2. Busmann E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 313, S. 90—106.
3. Schäfer R., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 214—220.

1,6063
0,3937

Kr—Pb. Криптон—свинец

Радиоактивным анализом определена растворимость Kr в жидком Pb [1]. Растворимость по Оствальду (1 см^3 газа на 1 см^3 металла) является линейной функцией обратной температуры. Растворимость Kr, рассчитанная по данным работы [1] в предположении средней плотности жидкого Pb, составляет:

Температура, °C	1300	1200	1100	1000	900	800
Растворимость, % (ат.) 10^{-8}	46,3	21,3	9,25	3,52	1,11	0,286

1. Johnson G. W., Schuttleworth R. Phil. Mag., 1959, v. 4, p. 957—963.

1,8483
0,1517

Kr—Sn. Криптон—олово

Радиоактивным анализом определена растворимость Kr в жидком Sn [1]. Растворимость по Оствальду является линейной функцией обратной температуры. Растворимость, рассчитанная по данным работы [1] в предположении средней плотности жидкого Sn, составляет $6,22 \cdot 10^{-8}$; $2,27 \cdot 10^{-8}$ и $7,4 \cdot 10^{-9}$ (ат.) при соответственно 1300, 1200 и 1100°C .

1. Johnson G. W., Schuttleworth R. Phil. Mag., 1959, v. 4, p. 957—963.

1,8997
0,1003

La—Lu. Лантан—лютеций

Образцы с 20 и 45% (ат.) Lu имели гексагональную структуру La [1].

1. Anderson G. W. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 243—247.

144

0,7568
1,2432

La—Mg. Лантан—магний *

Вновь исследована часть диаграммы состояния со стороны Mg [1]. В работе использованы термический, микроскопический и рентгеновский анализы. Сплавы приготавливали из Mg высокой чистоты и 99,7%-ного La. Эвтектика расположена при 616°C и 2,4% (ат.) La.

Подтверждено, что богатое Mg соединение имеет формулу Mg_9La и образуется перитектически при 672°C .

Повторно определена растворимость La в Mg [1, 2]. По данным измерения периода решетки [1], она составляет 0,14; 0,09 и 0,07% (ат.) La соответственно при 616, 610 и 580°C . Микроскопическим анализом [2] определено значение $\sim 0,035\%$ (ат.) [0,2% (по массе)] La при 545°C .

Данные обеих работ хорошо согласуются с данными, приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [6, 7]), и противоречат данным, цитируемым там же (см. т. II, [5]). Согласно работе [3], богатая Mg эвтектика расположена при 571°C . Растворимость La при этой температуре 0,28% (ат.) [1,6% (по массе)]. При понижении температуры до комнатной она уменьшается до 0,05—0,09% (ат.) [0,3—0,5% (по массе)] La. Поскольку авторы не приводят экспериментальных данных и не указывают чистоту исходных материалов, ценность этих сообщений снижается, особенно при сравнении с работами [1], и данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3, 5]).

Вновь определены периоды решетки интерметаллических соединений. LaMg_3 имеет кубическую решетку типа BiF_3 , $a = 7,509 \text{ \AA}$ [4]. LaMg_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 , $a = 8,787 \text{ \AA}$ [4]. Период решетки LaMg (кубическая типа CsCl), $a = 3,963$ [4, 5].

1. Park J. J. WADC Tech. Rept. 57—504, 1957, 33 p.
2. Тихова Н. М., Афанасьева Г. А. Металловедение и обработка металлов, 1958, № 3, с. 38—41.
3. Новикова И. А. и др. См. Терехова В. Ф. и Савицкий Е. М. в сб. «Редкие металлы и сплавы». Металлургиздат, 1960, с. 189—201.
4. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.
5. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,1607
1,8393

La—Mo. Лантан—молибден

Система La—Mo аналогична системе Ce—Mo [1]. В последней системе нет интерметаллических соединений.

1. Daane A. H., Spedding F. H. См. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,9964
1,0036

La—N. Лантан—азот *

Подтверждено, что LaN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl; $a = 5,301 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1], $a = 5,285 \text{ \AA}$ [2]. Сообщается [3], что LaN , истинная стехиометрия которого неизвестна, имеет ромбическую решетку; $a = 5,32 \text{ \AA}$, $b = 5,30 \text{ \AA}$, $c = 5,25 \text{ \AA}$.

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 87—90.

10 Р. П. Эллиот, том II

145

2. Иверонова В. И. и др. Вестн. Московского Университета. Сер. физ. мат. и естеств. наук, 1961, т. 5, № 8, с. 37—60; см. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 106.
3. Grinthal R. D. См. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,1747
T, 8253

La—Nb. Лантан—ниобий

Часть системы от 0 до 40% (ат.) [50% (по массе) La изучена в работе [1] методами металлографического и рентгеноструктурного анализа, а также измерением твердости и электросопротивления образцов сплавов, выплавленных в дуговых печах с использованием металлов чистотой 99%. При содержании La более ~0,07—0,13% (ат.) [0,1—0,2% (по массе)] образовывались два жидких слоя, что указывало на нерастворимость компонентов в жидком состоянии; монотектическая температура определена равной $2400 \pm 20^\circ \text{C}$. Промежуточные фазы не образуются, Nb повышает температуру плавления La на 5—7 град. Растворимость La в Nb при комнатной температуре ~0,3% (ат.).

В работе [2] диаграмма, приведенная в [1], перестроена с учетом более точных значений температур плавления и полиморфного превращения La.

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1462—1463.
2. Гшнейднер К. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

T, 9834
0, 0166

La—Nd. Лантан—неодим

Диаграмма состояния (рис. 282) взята из работы [1]. Построена она по неопубликованным данным [2]. В жидком состоянии металлы полностью взаимно растворимы. γ -La и β -Nd образуют непрерывный ряд твердых растворов. Авторы показали, что твердый раствор (γ -La, β -Nd) превращается при понижении температуры в твердый раствор (β -La, α -Nd). Однако образование непрерывного ряда твердых растворов между β -La и α -Nd невозможно, так как компоненты имеют различную кристаллическую структуру [1]. На диаграмме (рис. 282) сделана попытка разрешить это противоречие и показан один из возможных вариантов фазового равновесия ниже 800°C . Все сплавы при низких температурах имеют гексагональную решетку [2], что свидетельствует в пользу предложенного варианта диаграммы [1]. Кроме того, такой же характер равновесия наблюдается и в системах La—Gd и La—Y [1].

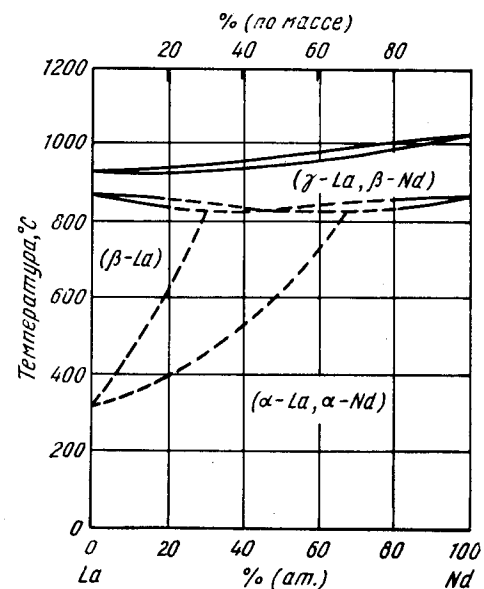


Рис. 282. La—Nd

1. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Даане А. Н., Spedding F. H. U. S. At. Energy Comm. ISC—530, 1954.

0,3742
T, 6258

La—Ni. Лантан—никель *

Подтверждена гексагональная структура LaNi_5 типа CaCu_5 [1—3]; $a = 5,013 \text{ \AA}$, $c = 3,984 \text{ \AA}$ [1]; $a = 5,016 \text{ \AA}$, $c = 3,982 \text{ \AA}$ [2]. Попытки получить г. ц. к. LaNi_2 оказались безуспешными [3, 4].

1. Wernick J. H., Geller S. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 662—665.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
3. Nassau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
4. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 259—260.

0,9386
T, 0614

La—O. Лантан—кислород *

Эквиатомная композиция представляет собой смесь твердого раствора на основе La и хорошо известного окисла La_2O_3 [1]. Кислород не влияет на $\beta \rightarrow \gamma$ -превращение в La [1]. При изучении гидридов обнаружен окисел LaO , имеющий г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 5,249 \text{ \AA}$ [2]. Однако в свете данных работы [1] существование LaO окончательно не доказано.

La_2O_3 существует в одной модификации [3—5]. Окисел имеет гексагональную решетку типа A и является прототипом подобных структур. Утверждается [6, 7], однако, что до 500°C существуют две модификации La_2O_3 : гексагональная типа A и о. ц. к. типа C. Следует предпочесть данные работ [3—5], учитывая успехи в технике разделения редкоземельных элементов, достигнутые со времени опубликования работ [6, 7]. Период о. ц. к. решетки La_2O_3 типа C будет $a = 11,38 \text{ \AA}$ [6].

1. Даане А. Н., Spedding F. H. См. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Korst W. L., Warf C. Abstracts of Papers for 129th Meeting American Chemical Society, April, 1956, 4Q.
3. Blum S. L., Maguire E. A. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1960, v. 39, p. 310—312.
4. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, v. A64, p. 309—316.
5. Warshaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.
6. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1947, v. 77, p. 312—318.
7. Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.

T, 8635
0,1365

La—Os. Лантан—осмий

LaOs_2 имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu_2 , $a = 7,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1] или $a = 7,736 \text{ \AA}$ [2].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

T, 8263
0,1737

La—Pb. Лантан—свинец *

Подтверждено, что LaPb_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 $a = 4,903 \text{ \AA}$ [1].

1. I a n d e l l i A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,1158
1,8842

La—Pd. Лантан—палладий

Соединение LaPd_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,235 \text{ \AA}$ [1].

1. D w i g h t A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76; D w i g h t A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

1,8522
0,1478

La—Pt. Лантан—платина

LaPt_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 [1, 2]. Судя по тому, что в образцах одной плашки период решетки соединения меняется от 7,763 до 7,774 Å , соединение имеет заметную область растворимости в твердом состоянии [1]. Согласно работе [2], период решетки соединения равен 7,755 Å . LaPt_3 имеет гексагональную решетку типа CaCu_5 ; $a = 5,386 \text{ \AA}$, $c = 4,376 \text{ \AA}$ [2].

1. C o m p t o n V. B., M a t t h i a s B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654,
2. D w i g h t A. E., N e v i t t M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; D w i g h t A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

1,7589
0,2411

La—Pu. Лантан—плутоний

По немногочисленным данным термического анализа была предположительно построена диаграмма [1] (рис. 283). Кроме того, была снята одна рентгенограмма сплава системы La—Pu. Температура плавления и температура $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения La равны соответственно 912 и 858° С. Области $\beta\text{-La} + \gamma\text{-La}$ и $\text{Ж} + \gamma\text{-La}$ очень узкие и трудно разрешимы. Растворимость Pu в $\beta\text{-La} \sim 16\%$ (ат.), а в $\gamma\text{-La} 20\%$ (ат.) [1]. На диаграмме, приведенной в работе [1], указаны значения 14 и 19,5% (ат.) Pu. Авторы не получили никаких данных, указывающих на существование области расслоения в жидком состоянии. В то же время в других работах [2, 3] такая область упоминается (в оригинальной статье отсутствуют данные по системе La—Pu; возможно, что Гшнейднер ссылается на устное сообщение). Нет единого мнения и о взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Сообщается [2], что компоненты растворяются друг в друге, а в работе [1] найдено, что растворимость La в Pu незначительна.

1. P o o l e D. M. a. o. В книге «Plutonium», 1960, Grison E. a. o. eds. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 267—280.
2. S c h o n f e l d F. W. В книге «The Metal Plutonium», Coffinberry A. S., Miner W. N., eds. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
3. C o f f i n b e r r y A. S. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 6, pp. 681—685; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

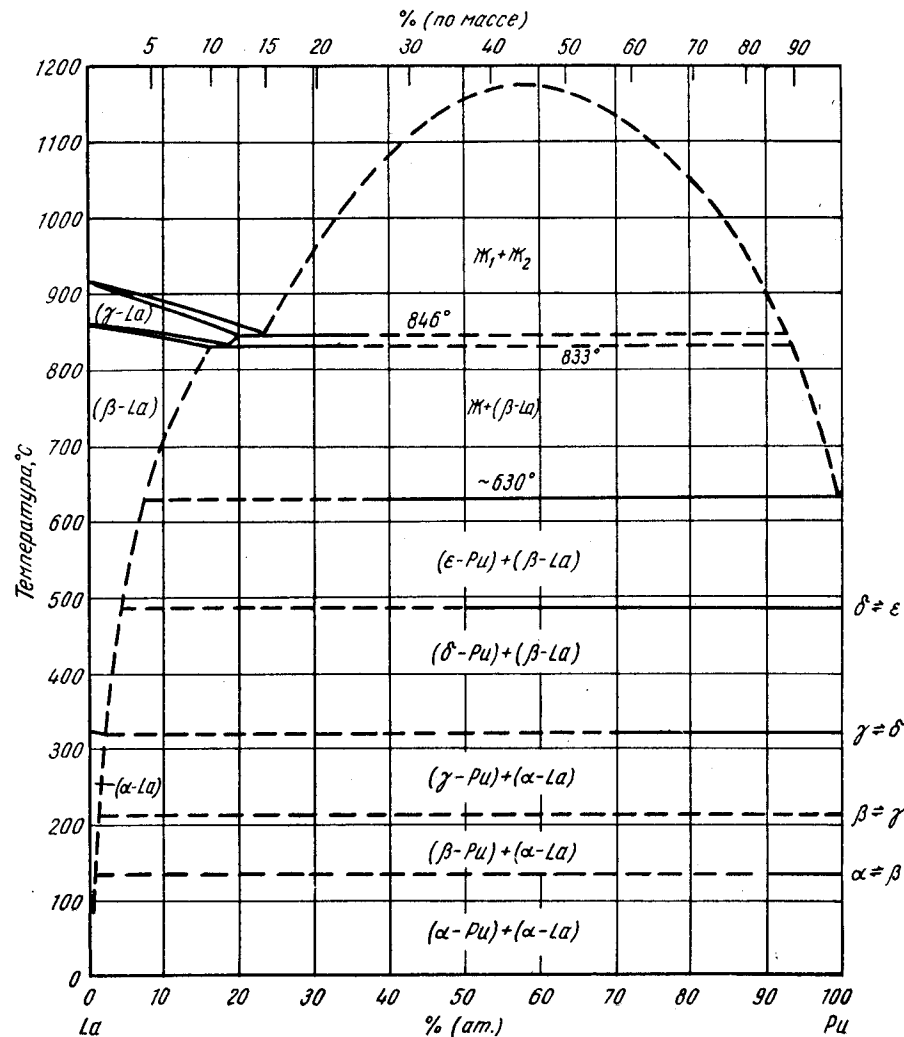


Рис. 283. La—Pu

0,1303
1,8697

La—Rh. Лантан—родий

LaRh_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,646 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1], $a = 7,647 \text{ \AA}$ [2].

1. C o m p t o n V. B., M a t t h i a s B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. D w i g h t A. E., N e v i t t M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; D w i g h t A. E. Trans. ASM, 1961, p. 53, p. 479—500.

0,1354
T,8646

La—Ru. Лантан—рутений

Сообщается о существовании в системе трех соединений. Одно из них, La_5Ru , образует эвтектику с La [1]. В монографии [2] на основании данных о системе Ce—Ru [1] высказывается сомнение относительно истинного состава соединения La_5Ru .

LaRu_2 имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu_2 ; $a = 7,702 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [3], $a = 7,701 \text{ \AA}$ [4].

1. Spedding F. H., Daane A. H. U. S. At. Energy Comm. ISC—643, 1955, ISC—530, 1954; см. [2].
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
3. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
4. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E., Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,6367
T,8633

La—S. Лантан—сера *

LaS_2 имеет кубическую решетку с 8 формульными единицами в элементарной ячейке, $a = 8,20 \text{ \AA}$ [1, 2]. Соединение плавится при 1650°C . Одновременно с плавлением происходит диссоциация [2].

La_2S_3 существует в двух модификациях: β , стабильная в интервале от 650 до $1300 \pm 100^\circ \text{C}$ [2, 3], и γ , стабильная от $1300 \pm 100^\circ \text{C}$ до температуры плавления, $2095 \pm 30^\circ \text{C}$ [2—5]. Структура $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ не установлена [3]. $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ имеет о. ц. к. решетку типа Th_3P_4 с вакансиями металлических ионов; $a = 8,731 \text{ \AA}$ [2, 3], $a = 8,706 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [6].

La_3S_4 имеет такую же решетку, что и $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов [3]. Частичным испарением La_2S_3 получено соединение в промежутке между La_2S_3 и La_3S_4 . Плавится оно в интервале $1800\text{—}2000^\circ \text{C}$ [7]. Точка плавления La_3S_4 2100°C [3]. La_3S_4 имеет о. ц. к. решетку типа Th_3P_4 , $a = 8,730 \text{ \AA}$ [3, 8].

LaS плавится при $\sim 2200^\circ \text{C}$ [4]. Решетка его г. ц. к. типа NaCl; $a = 5,854 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [9—11], $a = 5,788 \text{ \AA}$ [12].

1. Flahaut J. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1917—1920.
2. Picon M., Patrie M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 1769—1772.
3. Picon M. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 221—228.
4. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
5. Litz L. M. High Temperature Technology, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., 1959, p. 134, см. [4].
6. Fried S. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 771—775.
7. Зверева И. П. ДАН СССР, 1957, т. 113, с. 333.
8. Picon M., Flahaut J. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 2074—2076.
9. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», E. V. Klieber ed. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.
10. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
11. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—886.
12. Gaume-Mahn F. Bull. Soc. Chim. France, 1956, p. 1862—1867.

0,2453
T,7547

La—Se. Лантан—селен

Идентифицированы селениды La_2Se_3 и La_2Se_4 [1]. La_2Se_4 получен методом газопереноса. Соединение имеет область растворимости, простирающуюся до состава $\text{La}_2\text{Se}_{3,6}$, и находится в равновесии с La_2Se_3 [2]. La_2Se_4 имеет тетраго-

150

нальную решетку; $a = 8,49 \text{ \AA}$, $c = 8,56 \text{ \AA}$ (при стехиометрическом составе) и $a = 8,40 \text{ \AA}$, $c = 8,52 \text{ \AA}$ ($\text{La}_2\text{Se}_{3,6}$) [2].

В результате распада La_2Se_3 при $1200\text{—}1700^\circ \text{C}$ образуется ряд твердых растворов между La_2Se_3 и La_2Se_4 [3]. Твердый раствор имеет о. ц. к. решетку типа Th_3P_4 с вакансиями ионов La; $a = 9,055 \text{ \AA}$ (La_2Se_4) [3], $a = 9,05$ (La_2Se_3) [4].

LaSe может быть получен синтезом элементов [5] или восстановлением оксида алюминием в присутствии Se [6]. LaSe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl; $a = 6,063 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [5], $a = 6,060 \text{ \AA}$ [6].

1. Klemm W., Koszy A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd 233, S. 84—96.
2. Benacerraf A. a. o. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 1672—1675.
3. Benacerraf A., Guittard M. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2012—2014.
4. Miller J. F., Himes C. В книге «Rare Earth Research». E. V. Klieber ed. The Macmillan Company N. Y., 1961, p. 232—240.
5. Iandelli A. Hazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
6. Guittard M., Benacerraf A. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2589—2591.

0,6942
T,3058

La—Si. Лантан—кремний *

Подтверждена тетрагональная (типа ThSi_2) структура LaSi_2 ; $a = 4,31 \text{ \AA}$, $c = 13,80 \text{ \AA}$ [1]. На основании изучения реакции образования можно предположить, что температура плавления соединения $1580\text{—}1600^\circ \text{C}$ [2]. LaSi_2 плавится при 1500°C [3].

Соединение приблизительного состава La_5Si_3 имеет гексагональную решетку, изоморфную с подобными соединениями в системах Ce—Si, Pr—Si и Nd—Si; $a = 9,75 \text{ \AA}$, $c = 7,06 \text{ \AA}$ [4].

1. Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 616—619.
2. Нешпор В. С., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 993—1001.
3. Grinthal R. D. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 59—61.
4. Grinthal R. D. См. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,0683
T,9317

La—Sn. Лантан—олово *

La_2Sn имеет гексагональную решетку; $a = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 6,36 \text{ \AA}$ [1].

1. Grinthal R. WADC Tech. Rept 53—190, pt. VI, 1958, см. Редкоземельные металлы, под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

T,8853
0,1147

La—Ta. Лантан—тантал

В системе образуется широкая область расслоения в жидком состоянии, простирающаяся от Ta по крайней мере до 84% (ат.) [80% (по массе)] La [1]. Соединений в системе не обнаружено [1]. При плавке La в танталовом тигле содержание Ta в La $< 0,04\%$ (ат.) [0,05% (по массе)]. Взаимная растворимость в твердом состоянии очень мала, интерметаллидные фазы не образуются [2].

1. Love B. WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, p. 48, 50, 56, 68.
2. Spedding A. H., Daane A. H. см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

151

0,0369
T,9631

La—Te. Лантан—теллур

LaTe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 6,422 \pm 0,003$ А [1]. О. ц. к. решетка La_2Te_3 изоморфна с Ce_2Se_3 , $a = 9,62$ А [2].

1. I a n d e l l i A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
2. M i l l e r J. F., H i m e s R. C. В книге «Rare Earth Research», E. V. K l e b e r ed. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 232—240.

T,7770
0,2230

La—Th. Лантан—торий *

Определены периоды г. ц. к. решетки сплавов β -La— α -Th [1]. Полученные данные подтверждают, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов.

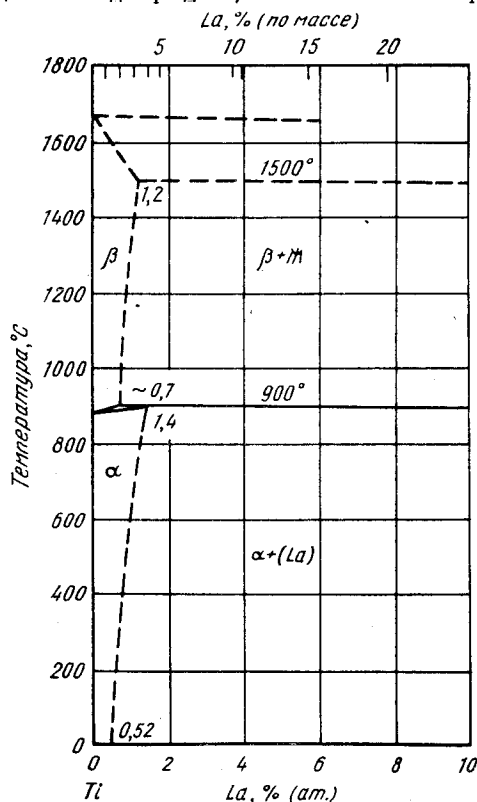


Рис. 284. La—Ti

меньше, чем указано в работах [1, 2]: 0,07—0,53% (ат.) La при 903°С и 0,07% (ат.) La при 772°С.

152

1. E v a n s D. S. a. o. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 121—128.

0,4624
T,5376

La—Ti. Лантан—титан *

Диаграмма (рис. 284) построена по данным термического и металлографического анализа [1] и впоследствии пересмотрена [2]. В работе использованы La чистотой 98% и Ti чистотой 99,96%. Горизонталь при 1500°С отвечает монотектической реакции $J_1 \rightleftharpoons J_2 + \beta$, поскольку в системе отсутствуют интерметаллические соединения [3] (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]).

Характер неинвариантной горизонтальной, связанной с плавлением La (905°С), не определялся.

Диаграмма, предложенная в работах [1, 2], подтверждена при исследовании сплавов, выплавленных из чистого Ti и 99,77%-ного La [4]. Обнаружено эвтектическое превращение при $903 \pm 8^\circ$ С. Взаимная растворимость, по данным работы [4],

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2609—2616.
2. Бурханов Г. С., Савицкий Е. М. Металлургия, металлведение и термическая обработка, 1959, № 6, с. 28.
3. Векс Р. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
4. L o v e B. WADC Tech. Rept. 57—666, pt 11, 1959; см. Г ш н е й д н е р К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

T,8323
0,1677

La—Tl. Лантан—таллий *

При изучении механических и физических свойств сплавов системы наблюдались соединения LaTl и La_2Tl [1].

LaTl имеет кубическую решетку типа CsCl; $a = 3,922$ А [2, 4], $a = 3,933$ А [3].

LaTl₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃, $a = 4,806$ А [3—5]. Это противоречит данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [4]), но совпадает со многими сведениями о бинарных системах редкоземельных элементов.

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 763—775.
2. I a n d e l l i A. Atti Congr. Intern. Chim. 10, Rome, 1938, v. 2, p. 688—694.
3. I a n d e l l i A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl. 16, Paris, 1957, Mem. Sedt. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40.
4. I a n d e l l i A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.
5. I a n d e l l i A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

T,7660
0,2340

La—U. Лантан—уран *

В работе [1] подтверждено существование области расслоения и химическим анализом определен состав жидкости (табл. 28).

ТАБЛИЦА 28. СОСТАВ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ La—U

Температура °С	Растворимость La в U		Растворимость U в La	
	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)
1250	—	—	1,02 ₂	0,60
1225	0,84	1,43	0,78 ₂	0,46
1200	0,81	1,38	0,82 ₂	0,49
1175	0,76	1,30	0,68 ₂	0,40
1150	0,77	1,31	0,58 ₂	0,35
1100	—	—	0,57 ₂	0,34
1050	—	—	0,42 ₂	0,25

1. H a e f l i n g J. F., D a a n e A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.

0,4956
T,5644

La—V. Лантан—ванадий

По данным работ [1, 2], в системе не образуются промежуточных фаз, существует обширная область расслоения расплава и V растворим в жидком La. Диаграмма (рис. 285) построена в работе [1] по данным металлографического и термического анализов. Сплавы выплавляли из 98,5%-ного La и 99,3%-ного V.

153

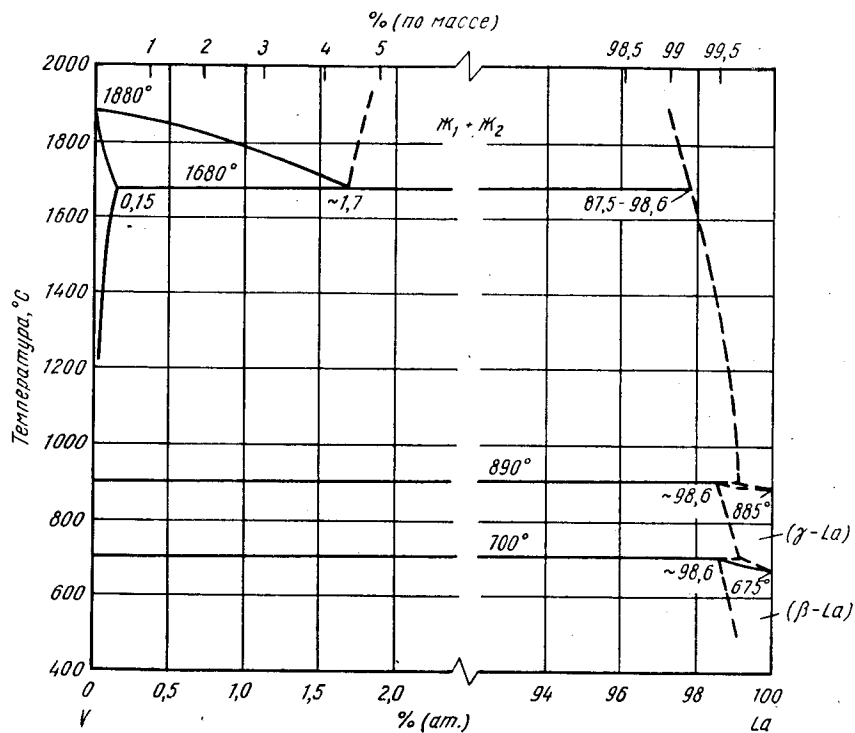


Рис. 285. La—V

1. Савицкий В. Е. М. и др. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова, АН СССР, 1960, № 5, с. 166—173.
2. Komjathy S. J. Less-Common Metals, 1961, v. 3, p. 468—488.

0,1938
1,8062

La—Y. Лантан—иттрий

Диаграмма состояния (рис. 286) построена по данным термического и рентгеновского анализов [1]. Ограниченно использован металлографический анализ для определения положения границ. Высокотемпературные модификации компонентов образуют непрерывный ряд твердых растворов β с о. ц. к. решеткой. При $\sim 860^\circ\text{C}$ β -фаза испытывает эвтектичный распад $\beta \rightleftharpoons (\alpha'-\text{La}) + (\alpha-\text{La})$, а при $\sim 895^\circ\text{C}$ участвует в перитектичной реакции $\beta + (\alpha-\text{Y}) \rightleftharpoons (\alpha-\text{La})$. При 725°C происходит перитектичная реакция $(\alpha-\text{La}) + (\alpha-\text{Y}) \rightleftharpoons \delta$. В сплаве с 52% (ат.) Y « δ »-фаза была индцирована в предположении г. к. решетки типа Sm; $a = 3,699 \pm 0,007$, $c = 26,70 \pm 0,05$ А. В работе [1] приводится зависимость периодов решетки нескольких сплавов La—Y от состава и температуры. Диаграмму следует считать предположительной, для ее уточнения необходимы дальнейшие исследования. Изучалась сверхпроводимость ряда сплавов La—Y [2].

1. Valletta R. M. Ph. D. Thesis, Iowa State University of Science and Technology, 1959, 88 p.
2. Anderson G. S. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 243—247.

154

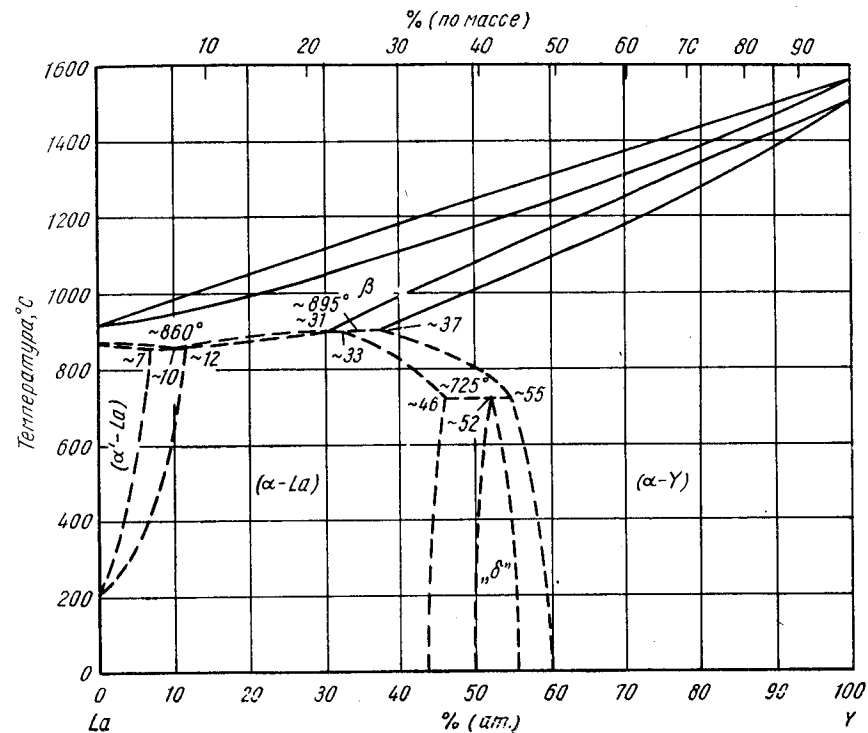


Рис. 286. La—Y

0,3273
1,8727

La—Zn. Лантан—цинк *

Более точно определен период кубической решетки LaZn типа CsCl: $a = 3,760$ А [1].

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,1826
1,8174

La—Zr. Лантан—цирконий

При предварительном металлографическом исследовании системы обнаружена область расслоения в жидком состоянии [1]. Взаимная растворимость компонентов ниже порога чувствительности применявшейся методики. Соединения в системе отсутствуют [2].

1. Векс R. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Даане А. Н., Спеддинг F. H. U. S. At. Energy Comm. ISC—530, 1954; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

155

1,4554
0,5446

Li—Mg. Литий—магний *

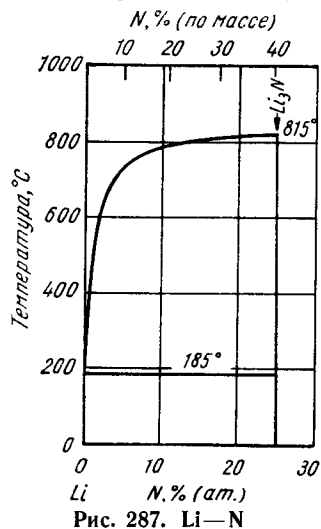
Проведено прецизионное определение периодов г. к. решетки твердых растворов, содержащих 1,03; 4,66; 9,93 и 14,03% (ат.) Li [1].

1. Hardie D., Parkins R. N. Phil. Mag., 1959, v. 4, p. 815—825.

2,8593
1,1407

Li—Mo. Литий — молибден

Определены приблизительно значения растворимости Mo в Li при 1000 и 1200°С [1]. Дистиллированный Li выдерживали при соответствующих температурах в тиглях из Mo в атмосфере Ar и охлаждали водой за менее чем 50 сек. Определенная таким образом растворимость составляет 0,0000072% (ат.) [0,001% (по массе)] Mo при 1000°С и 0,0022—0,0076% (ат.) [0,03—0,10% (по массе)] Mo при 1200°С. Химическим анализом [2] Li, выдержанного в тигле из Mo, определена растворимость Mo в Li при 675—925°С. Следует отметить большой разброс экспериментальных данных. Тем не менее общий характер изменения растворимости от 0,000037% (ат.) Mo при 675°С до 0,00011% (ат.) Mo при 925°С хорошо согласуется с данными работы [1].



1. Бычков Ю. Ф. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 531—536.
2. Leavenworth H. W., Cleary R. E. Acta Met., 1961, v. 9, p. 519—520.

Li—N. Литий—азот

Частичная диаграмма Li—Li₃N (рис. 287) построена по данным термического анализа сплавов, выплавленных на базе 97,84%-ного Li. Температура плавления Li₃N определена равной 815°С, а температура инвариантной реакции 185°С. При 185°С протекает перитектическая реакция, так как температура плавления Li равна 180,5°С. Растворимость N в жидком Li определялась химическим анализом равновесных расплавов [2]. Получены следующие значения [2]:

Температура, °С	450	400	350	300	250
Растворимость, % (ат.)	0,65	0,60	0,59	0,08	0,02
..... [% (по массе)]	[1,31]	[1,21]	[1,19]	[0,16]	[0,04]

Li₃N является прототипом гексагональной структуры; $a = 3,665 \text{ \AA}$, $c = 3,892 \text{ \AA}$ [3]. Ранее Li₃N приписывалась кубическая структура [4], однако позже автор [5] признал правильность результатов работы [3].

Нитрид LiN₃ может быть получен мокрой химической реакцией [6, 7]. Не подтверждена [8] возможность получения Li₃N при взаимодействии N₂ с Li₃N.

1. Большаков К. А. и др. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1959, № 4, с. 52—53.
2. Hoffman E. E. ASTM Spec. Tech. Publ. 272; Newer Metals, 1960, p. 195—206.
3. Zintl E., Brauer G. Z. Elektrochem., 1935, Bd 41, S. 102—107.

156

4. Brill R. Z. Krist., 1927, Bd 65, S. 94—99.
5. Brill R. Z. Elektrochem., 1935, Bd 41, S. 266.
6. Hofman-Bang N. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 581—582.
7. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. 1952, с. 35; см. [9].
8. Ария С. М., Прокофьева Е. А. Сб. статей по общей химии. Госхимиздат, 1953, т. 1, с. 9.
9. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1 с. 107.

1,4797
0,5203

Li—Na. Литий—натрий *

Методом термического анализа проведено повторное исследование системы [1]. Сплавы выплавливали из 99,95%-ного Li и 99,99%-ного Na [1]. Полученная диаграмма (рис. 288) совпадает с диаграммой, приведенной М. Хансеном и К. Ан-

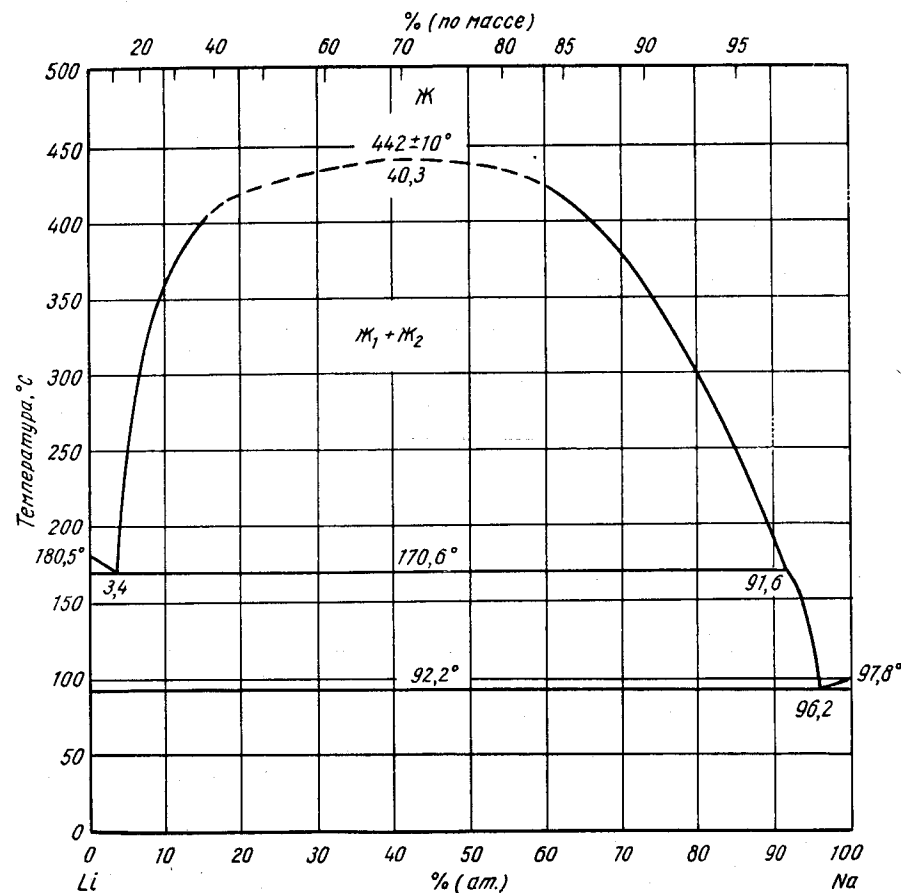


Рис. 288. Li—Na

157

дерко (см. т. II, рис. 496, а). Более точно определены фазовые границы и составы невариантных превращений. Максимум области расслоения [442 ± ± 10° С, 40,3% (ат.) Na] лежит выше определенного ранее.

1. Howland W. H., Epstein L. F. Advan. Chem. Ser., 1957, v. 19, p. 34—41.

2,8733
1,1267

Li—Nb. Литий—ниобий

Примерная растворимость Nb в Li при 1000° С определена в работе [1] после равновесной выдержки расплава свежечищенного Li в тигле из Nb в атмосфере Ar и последующего охлаждения за менее чем 50 сек в воде. В этих условиях растворимость Nb в Li составила <0,0000075% (ат.) [0,0001% (по массе)].

1. Бычков Ю. Ф. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 531—536.

1,0727
0,9273

Li—Ni. Литий—никель

В работах [1—3] определялась растворимость Ni в жидком Li. Проведен [1] химический анализ жидкого Li, профильтрованного через фильтр из нержавеющей стали. В полученные результаты необходимо ввести поправку на растворение Cr и Fe. Исследован расплав, выдерживавшийся в тиглях из Ni до достижения равновесия [2, 3]. Все результаты [1—3] приведены в табл. 29. Значения растворимости [1—3] при 650—700° С хорошо совпадают друг с другом. При более высоких температурах растворимость, по данным работы [2], существенно больше растворимости, определенной в работе [3].

ТАБЛИЦА 29. РАСТВОРИМОСТЬ NI В ЖИДКОМ LI

Температура °С	Работа [1]		Работа [2]		Работа [3]	
	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)
950	—	—	0,39	3,2	—	—
900	—	—	—	—	0,066	0,82
850	—	—	0,16	1,36	0,049	0,69
800	—	—	—	—	0,037	0,57
750	—	—	0,059	0,5	0,027	0,43
700	—	—	0,018	0,015	0,019	0,27
650	0,019	0,16	—	—	0,015	0,19
600	0,0095	0,080	—	—	—	—
500	0,0026	0,0220	—	—	—	—
200	0,00071	0,0060	—	—	—	—

1. Bagley K. Q., Montgomery U. K. At. Energy Authority, Ind. Group, Rept. IGR—TN/C—250, 1955, 7 p.

2. Бычков Ю. Ф. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 531—536.

3. Leavenworth H. W., Cleary R. E. Acta Met., 1961, v. 9, p. 519—520.

1,6372
0,3628

Li—O. Литий—кислород

Растворимость O в жидком Li составляет 0,065; 0,0374; 0,0205 и 0,0096% (ат.) соответственно при 400, 350, 300 и 250° С [1]. Известны три соединения: Li₂O, Li₂O₂ [2] и LiO₂ [3, 4]. Однако LiO₂, возможно, нестабилен, так как получить

его можно лишь в тщательно контролируемых условиях. Li₂O имеет г. ц. к. решетку типа CaF₂; $a = 4,628 \text{ \AA}$ [5], $a = 4,602 \text{ \AA}$ [6]. Li₂O₂ имеет тетрагональную решетку с 8 формульными единицами в элементарной ячейке; $a = 5,49 \text{ \AA}$, $c = 7,76 \text{ \AA}$ [7].

1. Hoffman E. E. ASTM Spec. Tech. Publ. 272; Newer Metals, 1960, p. 195—206; U. S. At. Energy Comm. ORNL—2894, 1960, p. 23, ORNL—2924 1960, p. 141—144.

2. Schechter W. H., Kleinberg J. J. Chem. Educ. 1947, v. 24, p. 302—303.

3. Schechter D., Kleinberg J. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3297—3300; Thompson J., Kleinberg J., J. Amer. Chem. Soc. 1951, v. 73, p. 1243—1245.

4. Вольнов И. И., Шатурина А. Н. ЖХХ, 1959, т. 5, с. 257—259.

5. Zintl E. u. a. Z. Elektrochem., 1934, Bd 40, S. 588.

6. Будников П. П., Тресвятский С. Г. ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 761, см. [8].

7. Feher F. Angew. Chem., 1938, Bd 51, S. 497.

8. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1017—1018.

1,3504
0,6496

Li—P. Литий—фосфор

Синтезом элементов можно получить LiP и Li₃P [1]. Li₃P имеет гексагональную решетку типа Ni₃As; $a = 4,273 \text{ \AA}$, $c = 7,594 \text{ \AA}$ [2].

1. Maak I., Rabenau A. Angew. Chem., 1960, Bd 72, S. 268.

2. Brauer G., Zintl E. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1937, Bd 37, S. 323; см. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 717.

2,5250
1,4750

Li—Pb. Литий—свинец *

Недавно проведена работа, посвященная определению стехиометрического состава и кристаллической структуры промежуточных фаз. Согласно работе [1], «истинной» формулой ранее обнаруженного соединения Li₅Pb₂ является Li₅Pb₃. Соединение имеет моноклинную решетку; $a = 8,240 \text{ \AA}$, $b = 4,757 \text{ \AA}$, $c = 11,03 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ 25'$.

Фаза β -LiPb имеет решетку типа CsCl [2]. Низкотемпературная модификация β' -LiPb имеет ромбоэдрическую решетку, $a = 3,542 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 30' \pm \pm 3'$.

В работе [3] обобщены данные о структуре интерметаллических соединений в системе (табл. 30). В случае, если данные табл. 30 противоречат данным М. Хан-

ТАБЛИЦА 30. СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ Li—Pb [3]

Соединение	Структура	Периоды решетки, А
Li ₂₂ Pb ₅ Li ₅ Pb ₂ Li ₅ Pb Li ₅ Pb ₃	Кубическая Гексагональная Кубическая Моноклинная	$a = 20,08$ $a = 4,751$, $c = 8,589$ $a = 6,687$ $a = 8,240$, $b = 4,757$, $c = 11,03$, $\beta = 104,5^\circ$ $a = 3,563$ (220° С) $a = 3,542$, $\alpha = 89,5^\circ$
β -LiPb β' -LiPb	Кубическая Ромбоэдрическая	

сена и К. Андерко (см. т. II), предпочтение следует отдать первым. Формула $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ более точно отвечает составу соединения, обозначавшемуся ранее формулой Li_4Pb . Эта фаза имеет г. ц. к. решетку, $a = 20,08 \text{ \AA}$. Точно так же формула Li_7Pb_2 предпочтительнее, чем $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 497).

1. Zalkin A. a. o. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1275—1277.
2. Zalkin A., Ramsey W. J. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1413—1415.
3. Zalkin A., Ramsey W. J. J. Phys. Chem. 1958, v. 62, p. 689—693.

2,8144
1,1856

Li—Pd. Литий—палладий

В исследовании, посвященном разработке легкоплавких припоев [1], обнаружено, что жидкий Pd растворяет 44,7% (ат.) [5% (по массе)] Li. Этот сплав плавится при «значительно более низкой» температуре, чем Pd. При затвердевании большая часть растворенного Li остается в твердом растворе.

1. Bredzs N., Schwartzbart H. Welding J. (N. Y.), 1961, v. 40, p. 123S—129S.

2,5508
1,4492

Li—Pt. Литий—платина *

В результате интенсивной экзотермической реакции между свободными от примесей Li и Pt, протекающей при 540°C в вакууме или в инертной атмосфере, образуется соединение LiPt_2 с г. ц. к. решеткой типа MgCu_2 , $a = 7,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$ [1].

1. Nash C. P. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 6203—6204.

2,4575
1,5425

Li—Pu. Литий—плутоний

«Микроструктурное исследование продуктов, образовавшихся при попытке получить сплавы, показывает, что компоненты не смешиваются друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии» [1].

1. Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959, ser. V, v. 2, p. 579—599.

1,3353
0,6647

Li—S. Литий—сера

Химическим путем получен Li_2S [1]. Сульфид присутствует в качестве примеси в стали [1]. Температура плавления Li_2S 975°C .

1. Juza R., Uphoff W. Z. Anorg. Allgem. Chem. 1956, Bd 287, S. 113—119.
2. Безкоровайный Н. М., Яковлев Е. И. Металлургия и металловедение чистых металлов. Сборник научных работ. 1960, № 2, с. 189—206.

1,3928
0,6072

Li—Si. Литий—кремний *

Диаграмма состояния на рис. 289 построена по данным термического анализа [1]. Сплавы выплавлялись из 99,24%-ного Si и Li чистотой более 99,0%. Промежуточная фаза Li_2Si плавится конгруэнтно при $752 \pm 5^\circ \text{C}$ [1]; $750 \pm$

$\pm 10^\circ \text{C}$ [2]. Фаза Li_2Si [1, 2] образуется по перитектической реакции при $633 \pm 5^\circ \text{C}$ [1], а не при $720 \pm 20^\circ \text{C}$ [2].

Растворимость Li в твердом Si составляет [2]:

Температура, $^\circ \text{C}$	1382	1333	1283	1185	987	790	592
Растворимость, % (ат.)	0,056	0,086	0,105	0,13	0,10	0,045	0,009

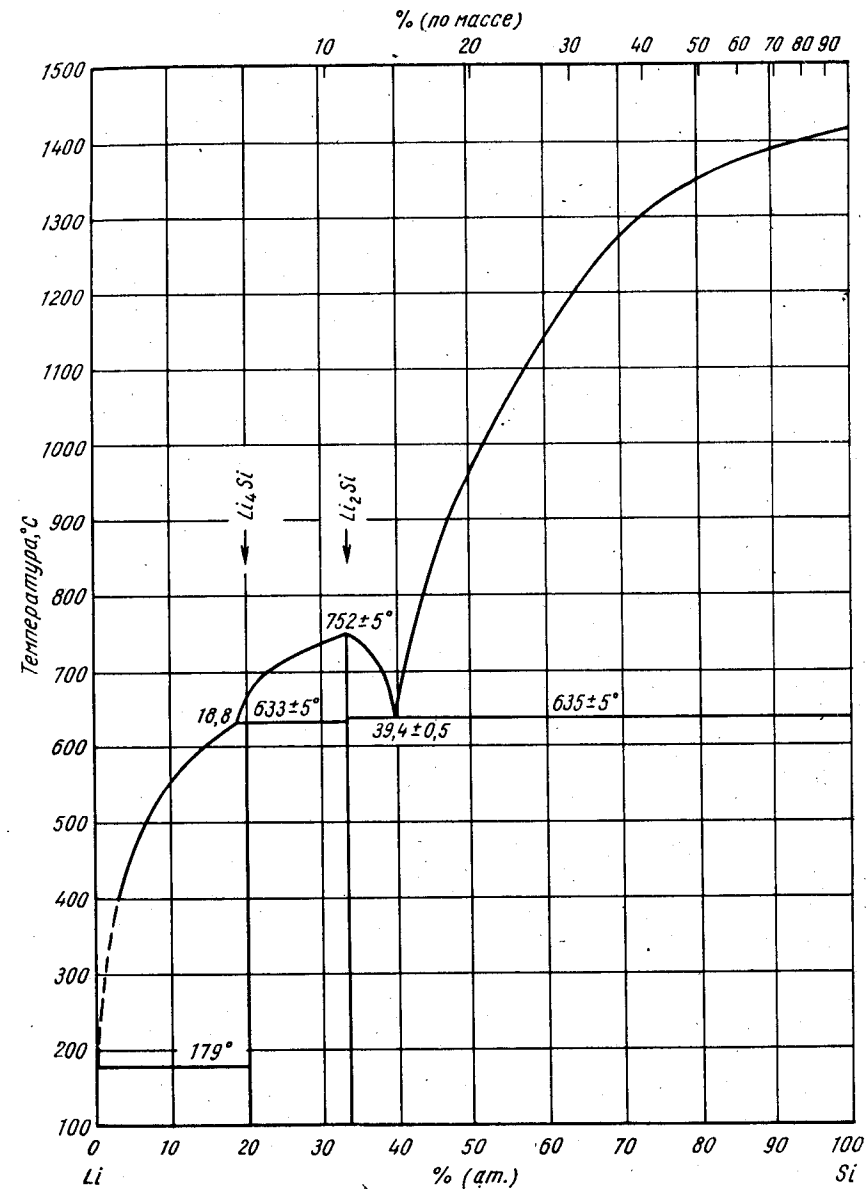


Рис. 289. Li—Si

Приведенные данные [2] в основном согласуются с результатами работы [3] и противоречат результатам работ [4, 5].

1. Bohm H. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 44—46.
2. Pell E. M. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 77—81.
3. Fuller C. S., Reiss H. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 318—319.
4. Reiss H. a. o. J. Chem. Phys. 1956, v. 25, p. 650—655.
5. Fuller C. S., Ditzenberger J. Z. Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 193.

2,8987
1,1013

Li—Sr. Литий—стронций

Диаграмма состояния (рис. 290) построена по данным термического и высокотемпературного рентгеновского анализов [1]. Сплавы выплавляли из Li чистой 99,86—99,88% и 99,87%-ного Sr [1]. Обнаружено четыре соединения: $Li_{23}Sr_6$,

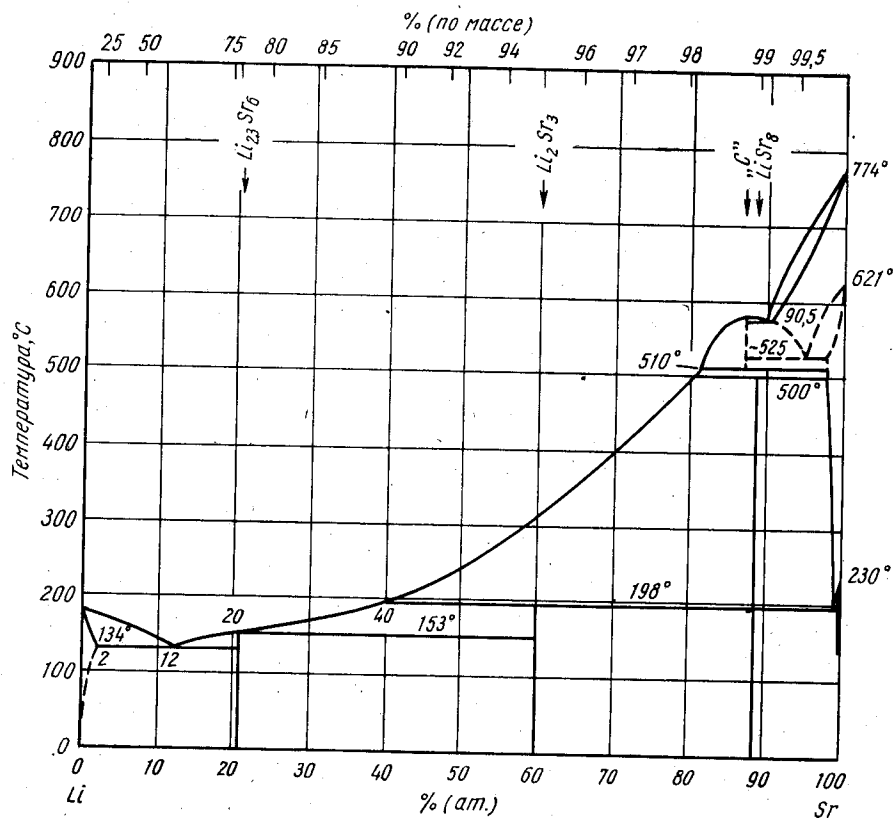


Рис. 290. Li—Sr

Li_2Sr_3 , $LiSr_8$ и высокотемпературное соединение, обозначенное «С». Никаких экспериментальных данных, подтверждающих диаграмму, в работе не приводится. $Li_{23}Sr_6$ имеет г. ц. к. решетку типа Th_6Mn_{23} , $a = 14,880$ Å. Решетка Li_2Sr_3 тетрагональная, пространственная группа $P4_2/mn$; $a = 9,842$ Å, $c = 8,761$ Å.

$LiSr_8$ существует в двух модификациях: низкотемпературной ромбической ($a = 6,0$ Å, $b = 7,0$ Å, $c = 7,7$ Å) и высокотемпературной г. к. ($a = 4,40$ Å, $c = 13,84$ Å).

1. Wang F. E.-Y. Dissertation, Syracuse University, 1960, 107 p.; Kanda F. A., King A. J. U. S. At. Energy Comm. TID—5691, 1960, p. 1—40.

1,1611
0,8389

Li—Ti. Литий—титан

Химическим анализом расплава, выдержанного в тиглях из Ti, определялась растворимость Ti в жидком Li при 725—925° С [1]. Построена температурная зависимость растворимости в координатах логарифм концентрации — обратная температура. Отмечается значительный разброс экспериментальных точек. Растворимость меняется от 0,00009% (ат.) Ti при 725° С до 0,0002% (ат.) Ti при 925° С.

Аналогичным методом для растворимости при 900° С получено значение 0,0020% (ат.) [0,014% (по массе)] [2], что хорошо согласуется с работой [1].

1. Leavenworth H. W., Cleary R. E. Acta Met., 1961, v. 9, p. 519—520.
2. Бычков Ю. Ф. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 531—536.

2,4647
1,5353

Li—U. Литий—уран

Изучена растворимость U в Li при 700—1000° С [1]. Дистиллированный Li выдерживали в тиглях из U в атмосфере и охлаждали водой в течение менее 50 сек. Определены точки ликвидуса:

Содержание U, % (ат.) [% (по массе)]	0,0015 (0,5)	0,00087 (0,03)	0,00018 (0,006)	0,000058 (0,002)
Температура, °С	1000	900	800	700

1. Бычков Ю. Ф. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 531—536.

2,8813
1,1187

Li—Zr. Литий—цирконий

Изучена растворимость Zr в Li при 700—1200° С [1]. Дистиллированный Li выдерживали в тиглях из Zr в атмосфере Ar. Получены следующие значения:

Растворимость, % (ат.) [% (по массе)]	0,023 (0,30)	0,0091 (0,12)	0,0023 (0,03)	0,00076 (0,01)	< 0,00076 < (0,01)
Температура, °С	1200	1100	1000	800	700

Этим результатам противоречат данные работы [2], в которой Li выдерживали 100 ч в капсулах из Zr в условиях вибрации. Растворимость, согласно этой работе, равна 0,00076% (ат.) [0,01% (по массе)] Zr при 480° С и около 0,076% (ат.) [1,0% (по массе)] Zr при 760° С.

1. Бычков Ю. Ф. и др., Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 531—536.
2. Anderson R. C., Stephan H. R. (at ORNL) U. S. At. Energy Comm. NEPA—1652, August, 1950.

0,5031
1,4969

Lu—Mn. Лютеций—марганец

$LuMn_2$ имеет гексагональную решетку типа $MgZn_2$; $a = 5,228$ Å, $c = 8,590$ Å [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

1,0969
2,9031

Lu—N. Лютеций—азот

Мононитрид LuN получен реакцией смеси порошка металла и KCl с NH₃ при 700°С [1]. Нитрид имеет г. ц. к. решетку, изотипную с NaCl, $a = 4,766 \pm 0,002$ А.

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 87—90.

0,4743
1,5257

Lu—Ni. Лютеций—никель

LuNi₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂, $a = 7,085$ А [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 259—260.

1,0389
2,9611

Lu—O. Лютеций—кислород

В работах [1—4] изучалась структура Lu₂O₃. Окисел имеет о. ц. к. решетку типа Mn₂O₃ с периодом $10,391 \pm 0,005$ [3] или $10,3907$ А [4]. В обоих случаях чистота материала составляла 99,9%. В работах [4, 5] показано, что Lu₂O₃ существует лишь в одной модификации, которая имеет решетку Mn₂O₃, так называемого типа С.

1. Zachariasen W. Norsk Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
2. Bommer H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 273—280.
3. Templeton D. H., Dauben C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5237—5239.
4. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, v. 64A, p. 2048—2051.
5. Warsaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.

1,9638
0,0362

Lu—Os. Лютеций—осмий

LuOs₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,254 \pm 0,002$ А, $c = 8,661 \pm 0,002$ А [1] или $a = 5,261$ А, $c = 8,670$ А [2].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.

0,2161
1,7839

Lu—Pd. Лютеций—палладий

LuPd₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃ $a = 4,027$ А [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

1,8592
0,1408

Lu—Pu. Лютеций—плутоний

Добавка $\geq 4,1 \pm 0,3\%$ (ат.) Lu позволяет зафиксировать закалкой δ-Пу при комнатной температуре.

1. Gschneidner K. A. (Jr.) а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. Gri-son O. а. о. Cleaver—Hume Press, Ltd., London, 1960, p. 124—142.

164

1,9731
0,0269

Lu—Re. Лютеций—рений

LuRe₃ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,335$ А, $c = 8,717$ А [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.

0,2306
1,7694

Lu—Rh. Лютеций—родий

LuRh имеет кубическую решетку типа CsCl, $a = 3,525$ А [1]. Решетка LuRh₂ г. ц. к. типа MgCu₂, $a = 7,412$ А [1].

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 259—260.

1,2357
0,7643

Lu—Ru. Лютеций—рутений

LuRu₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,204 \pm 0,002$ А, $c = 8,725 \pm 0,002$ А [1] или $a = 5,210$ А, $c = 8,722$ А [2].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.

1,7955
0,2045

Lu—Si. Лютеций—кремний

Lu₃Si₅ имеет гексагональную решетку, изотипную с Y₃Si₅ и силицидами других редкоземельных металлов; $a = 3,745 \pm 0,005$ А, $c = 4,042 \pm 0,005$ А [1]. Соединения LuSi₂ не существует. По данным рентгеновского и металлографического анализов, сплав с 66,7% (ат.) Si имеет двухфазную структуру Lu₃Si₅ + (Si).

1. Lundin C. E., В книге «Rare Earth Research», ed. Kleber E. V. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 306—313; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. X. Спеддинга, А. X. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

1,9856
0,0144

Lu—Ta. Лютеций—тантал

При плавке Lu в тигле из Ta в Lu растворяется ~1% (ат.) (по массе) Ta. В системе отсутствуют интерметаллические соединения. Растворимость Ta в твердом Lu «очень мала» [1].

1. Spedding F. H., Daane A. X. Metallurgy and Fuels, p. 413. Progr. in Nuclear Energy, ser. V, v. 1, Pergamon Press, N. Y., 1956; см. Г ш н е й д-нер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,8663
0,1337

Lu—U. Лютеций—уран

Растворимость Lu в жидком U при ~1200°С составляет 0,54% (ат.) [0,40% (по массе)] [1]. Эта величина получена химическим анализом расплава. При ~1150°С в U растворяется 0,27% (ат.) [0,2% (по массе)] Lu [2].

165

1. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.
2. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter, WASH-704, December, 1957; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 36.

0,5359
1,4641

Lu—V. Лютеций—ванадий

По данным предварительного металлографического анализа, в богатой V части диаграммы существует область расслоения. Система аналогична системе Y—V. Интерметаллические соединения отсутствуют [1].

1. Лундин К., Клодт Д. Неопубликованные данные; см. в сб. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

0,2830
1,7170

Lu—Zr. Лютеций—цирконий

Металлографически установлено, что Lu повышает температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения Zr до перитектоидной (932°С). Растворимость Lu в β - и α -Zr равна соответственно ~2,1% (ат.) [4% (по массе)] и ~4,9% (ат.) [9% (по массе)]. Присутствие примесной фазы в сплавах помешало получить более точные результаты.

1. Uy J. C. a. o. Rensselaer Polytechnic Institute, Final Report on U. S. At. Energy Comm. Contract AT (30—1)—2159, 1961.

1,6462
0,3538

Mg—Mn. Магний—марганец *

Вновь определена растворимость Mn в Mg в твердом и жидком состояниях [1]. Растворимость в жидком состоянии определялась термическим и химическим анализами насыщенных расплавов. Растворимость Mn в твердом Mg определяли металлографически и по изменению физических свойств при перемене состава сплавов. Сплавы приготавливали реакцией между дистиллированным Mg и соединениями Mn высокой чистоты. Экспериментальные данные в работе не приведены. Растворимость, по данным работы [1] (табл. 31), меньше, чем сообщалось ранее (см. М. Хансен и К. Андерко т. II, рис. 501).

ТАБЛИЦА 31. РАСТВОРИМОСТЬ Mn В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ Mg

Температура °С	Растворимость Mn в твердом и жидком Mg		Температура °С	Растворимость Mn в твердом и жидком Mg	
	% (ат.)	% (по массе)		% (ат.)	% (по массе)
850	2,23	4,9	653	0,98	2,2 (тверд.)
800	1,86	4,1	600	0,71	1,6
750	1,49	3,3	550	0,44	1,0
700	1,17	2,6	500	0,22	0,5
653	0,9	2,0 (жидк.)	400	0,09	0,2

Проведен рентгеновский анализ осадка, выделенного электролитически из сплава с 0,67% (ат.) [1,5% (по массе)] Mn [2]. Осадок представляет собой смесь β - и α -Mn, периоды решетки фаз такие же, как и у чистого металла. Отсюда де-

ляется вывод о том, что растворимость Mg в твердом Mn не может быть очень большой.

1. Петров Д. А. и др. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова, АН СССР, 1957, № 1, с. 142—143.
2. Дриц М. Е. и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 1959, № 10, с. 33—37.

0,2396
1,7604

Mg—N. Магний—азот *

Mg_3N_2 существует в трех модификациях: α , β и γ [1]. Температуры превращения 550 и 788°С. Mg_3N_2 с кубической решеткой типа Mn_2O_3 , вероятно, является низкотемпературной α -модификацией. Mg_3N_2 диссоциирует при ~1520°С [2].

В работах [3, 4] приведены данные о получении и свойствах азиды $Mg(N_3)_2$, взрывающегося при нагревании.

1. Moser H. Physik Z., 1936, Bd 37, S. 737; см. Kubachewski O., Evans E. L. Metallurgical Thermochemistry, 2d ed., John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1956, p. 314.
2. Mitchell D. W., Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2027—2031.
3. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургия, 1952, с. 138.
4. Wiberg E., Michaud H. Z. Naturforsch., 1954, Bd 9b., S. 501—502.

1,2268
0,7732

Mg—Nd. Магний—неодим

Диаграмма на рис. 291 построена по данным работ [1, 2]. Эвтектика $Mg + Mg_3Nd$ расположена при 1,7% (ат.) Nd и 546°С, а Mg_3Nd образуется по перитектической реакции при 640°С [1]. Измерением периодов решетки определено, что растворимость Nd в Mg составляет 0,10; 0,07 и <0,03% (ат.) соответственно при 546, 520 и 500°С [1]. Для приготовления сплавов в работе [1] использовали Mg высокой чистоты и 99,7%-ный Nd.

В работе [2] показано, что два соединения, образующиеся в богатых магнием сплавах, имеют составы Mg_3Nd и Mg_5Nd . Mg_3Nd растворяет некоторое количество Mg.

Проведено термическое и металлографическое исследование и измерение микротвердости сплавов Mg—Nd [3]. Применялся Nd чистотой 95%. Установленное в работе значение эвтектической концентрации (~5,6% (ат.) [26% (по массе)] Nd) не согласуется с данными работы [1], хотя значения температуры эвтектики (548°С [3]) довольно близки. Соединение, находящееся в равновесии с твердым раствором на основе Mg, имеет состав 10,1—20,2% (ат.) [40—60% (по массе)] Nd, что также совпадает с данными работы [1]. Растворимость Nd в Mg составляет 0,33% (ат.) при эвтектической температуре и 0,14% (ат.) при 200°С (метод микротвердости) [3]. Поскольку использованный в работе [3] Nd содержал примеси других редкоземельных элементов, следует считать, что полученные данные подтверждают предложенный тип диаграммы, при этом количественные характеристики не следует принимать во внимание.

В работе [4] приводятся значения эвтектической температуры 548—550°С и растворимости 0,17% (ат.) [1% (по массе)] Nd. Растворимость определяли по двум сплавам. Добавки Nd увеличивают период решетки твердого раствора на основе Mg [4].

Сообщается [2], что Mg_3Nd имеет две модификации, различающиеся по составу. Рентгенограммы отожженного β - Mg_3Nd совпадают с рентгенограммами

$Mg_{2,7}Pd$ аналогична структуре Al_5Co_2 , однако сплав состава Mg_5Pd_2 оказался двухфазным [1].

Эквиатомный сплав имеет двухфазную структуру. В интервале от ~46,2—47,5 до 58,3% (ат.) [79—80 до 86% (по массе)] Pd сплавы однофазны и имеют кубическую структуру типа CsCl, $a \approx 3,16$ А [1]. Не показано, как вторая фаза состава $MgPd$ связана с упомянутой выше фазой. Второе соединение « $MgPd$ » индиферентно в предположении тетрагональной решетки типа AuCu; $a = 3,03 \pm 0,01$ А, $c = 3,42 \pm 0,01$ А при 45% (ат.) Mg [2]. В той же работе период решетки фазы со структурой типа CsCl при 50% (ат.) Mg определен равным $3,17 \pm 0,01$ А [2]. По другим данным [3], $a = 3,12_0$ А.

На участке 75—100% (ат.) Pd выше 750° С существует однофазная область. Однако при 500° С сплавы указанных составов имеют двухфазную структуру $MgPd_3 + Pd$ [1]. $MgPd_3$ имеет г. ц. к. решетку, на элементарную ячейку которой приходится одна формульная единица, $a = 3,920$ А. Отсутствие сверхструктурных линий на рентгенограмме указывает на разупорядоченность структуры.

1. Ferro R. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 424—438.
2. Крипякевич П. И., Гладышевский Е. И. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 517—579.
3. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.

$\bar{1},0637$
0,9363

Mg—Po. Магний—полоний

Методами микрометаллургии получено соединение $MgPo$. Оно имеет г. к. решетку типа NiAs, $a = 4,345 \pm 0,010$ А, $c = 7,077 \pm 0,020$ А.

1. Wittman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

$\bar{1},2370$
0,7630

Mg—Pr. Магний—празеодим *

Диаграмма состояния в области, богатой Mg, исследована методами термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1]. Сплавы выплавляли из Mg высокой чистоты и 99,7%-ного Pr. Наиболее богато Mg соединение $PrMg_9$. При 573° С и 1,7% (ат.) Pr оно образует эвтектику с твердым раствором на основе Mg. Температура эвтектики равна 630° С.*

Растворимость Pr в Mg определяли по изменению периода решетки. Получены следующие значения: 0,09; 0,07 и <0,03% (ат.) Pr соответственно при 573, 540 и 510° С, что хорошо согласуется с данными металлографического анализа [2]: 0,07—0,087% (ат.) [0,4—0,5% (по массе)] Pr при 565° С.

Были определены периоды решетки интерметаллических соединений системы. $PrMg_3$ имеет кубическую решетку типа BiF_3 , $a = 7,430$ А [3]. Решетка $PrMg_2$ г. ц. к. типа $MgCu_2$, $a = 8,689$ А [3], решетка $PrMg$ кубическая типа CsCl, $a = 3,885$ А [3, 4].

1. Park J. J., Wuman L. L. WADC Tech. Rept, 57—504, 1957, 33 p.
2. Тихова Н. М., Афанасьева Л. А. Металловедение и обработка металлов, 1958, № 3, с. 38—41.
3. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.
4. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

* В оригинале ошибка, речь, по-видимому, идет о температуре перитектической реакции образования Mg_9Pr . Прим. ред.

Mg—Pt. Магний—платина *

$\bar{1},0954$
0,9046

В работе [1] проведен химический, рентгеновский и металлографический анализы и определена плотность сплавов с 0—30% (ат.) Pt. Обнаружены две промежуточные фазы и эвтектика [~7,6% (ат.) Pt и 575° С]. Одна из фаз приблизительного состава Mg_6Pt имеет г. ц. к. решетку, изотипную с Mg_9Pd , $a = 20,11$ А. Другая, состава Mg_3Pt , имеет гексагональную решетку типа Na_3As , $a = 4,577$ А, $c = 8,322$ А. $MgPt$ имеет кубическую решетку типа B20, изоструктурную с $PdGa$ и $PtGa$, $a = 4,86_3$ А [2]. Вблизи состава 75% (ат.) Pt, кроме твердого раствора на основе Pt, обнаружена упорядоченная г. ц. тетрагональная фаза типа $L6_0$; $a = 3,88$ А, $c = 3,72$ А [2].

1. Ferro R., Rambaldi G. J. Less—Common Metals, 1960, v. 2, p. 383—391.
2. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.

$\bar{1},0021$
0,9979

Mg—Pu. Магний—плутоний *

Диаграмма, представленная на рис. 292, построена в работе [1]. Сплавы закаливали от температур, лежащих выше области несмешиваемости, и подвергали длительному отжигу. Довольно точно установлено положение эвтектики

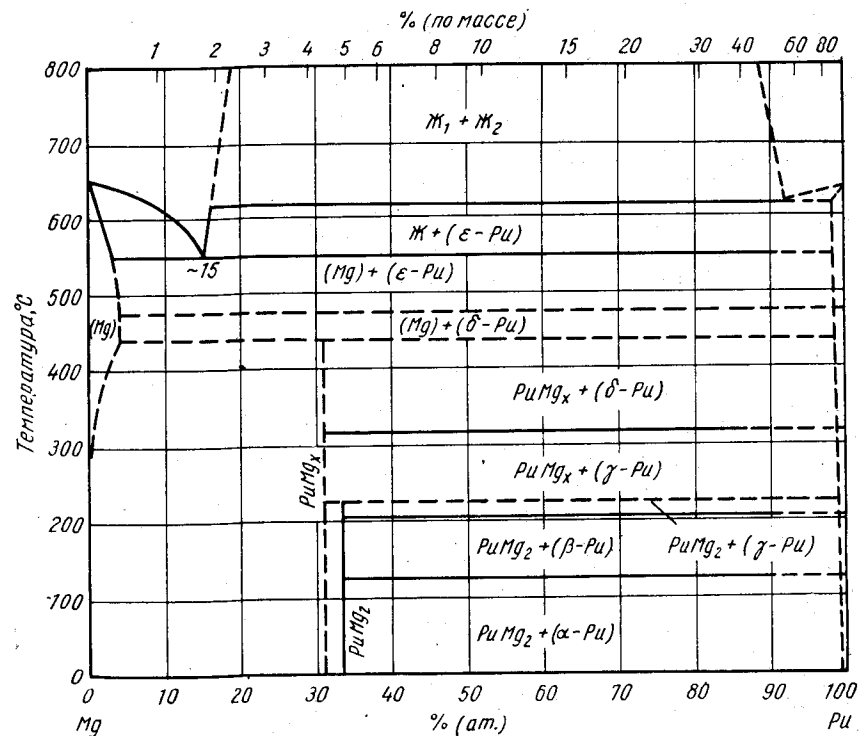


Рис. 292. Mg—Pu

и монотектики. Известны два соединения: $PuMg_2$ и $PuMg_x$ ($x \approx 2$). Оба образуются по перитектоидной реакции. $PuMg_2$ имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 с периодом $7,34 \pm 0,01$ А. Решетка $PuMg_x$ гексагональная; $a = 13,8 \pm 0,1$ А, $c = 9,7 \pm 0,01$ А [1, 2]. Таким образом, $PuMg_2$ и $PuMg_x$ соответствуют соединениям Pu_2Mg и $PuMg_2$, обнаруженным ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Температуры инвариантных реакций, связанных с аллотропическими превращениями Pu, указаны на рис. 292, согласно работе [3]. В работе [1] ничего не сказано о том, что изучалось влияние Mg на аллотропические превращения Pu. Просто одни горизонталы показаны пунктиром, а другие сплошными линиями. Не показан δ' -Pu.

1. Schonfeld F. W. а. о. В книге «Metallurgy and Fuels», chap. 10—10, Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959, ser. V, v. 2, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», Coffinberry A. S. W. N. Miner (eds). University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Ellinger F. H. Там же, p. 281—308.
3. Jette E. R. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 365—368.

1,3735
0,6265

Mg—Rh. Магний—родий

$MgRh$ имеет кубическую решетку типа $CsCl$, $a = 3,099 \pm 0,002$ А [1]. По данным рентгеновского анализа, $MgRh$ находится в равновесии с твердым раствором на основе Rh.

Промежуточная фаза состава 71,5—74,7% (ат.) Mg имеет гексагональную решетку типа Al_2Co_3 ; $a = 8,554$ А, $c = 8,028$ А (Mg_5Rh_2) или $a = 8,515$ А, $c = 8,016$ А при 74,7% (ат.) Mg [2].

1. Compton V. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 446.
2. Ferro R. Atti Accad. Nazl. Linceri Rend. Classe Sci. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 70—73.

1,8799
0,1201

Mg—S. Магний—сера *

Проведено прецизионное измерение периода г. ц. к. решетки MgS типа $NaCl$ [1], $a = 5,2034 \pm 0,0003$ А при 21° С.

1. Güntert O. J.; Faessler A. Z. Krist., 1956, Bd 107, S. 357—361.

1,7331
0,2669

Mg—Sc. Магний—скандий

Mg и Sc хорошо растворяются друг в друге [1].

1. Даан А. Частное сообщение; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,9374
0,0628

Mg—Si. Магний—кремний *

Растворимость Si в Mg при эвтектической температуре равна 0,0027% (ат.). Это значение получено в результате химического анализа сплава, приготовленного из Mg и Si зонной плавки. Приведенная величина хорошо согласуется с опубликованной ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [7]).

1. Yuc A. S. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 870—871.

172

1,2089
0,7911

Mg—Sm. Магний—самарий

$SmMg$ имеет кубическую решетку типа $CsCl$, $a = 3,810$ А [1, 2], $SmMg_2$ имеет г. ц. к. решетку типа $MgCu_2$, $a = 3,810$ А [1]. $SmMg_3$ имеет кубическую решетку типа BiF_3 , $a = 7,327$ А [1].

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, № 9, v. 1, Paper 3F, 11 p.
2. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

1,3115
0,6885

Mg—Sn. Магний—олово *

Определены периоды решетки твердого раствора на основе Mg [1]. Mg_2Sn имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 , $a = 6,7630$ А при 26° С [2]. Соединение получено из 99,97%-ного Mg и 99,997%-ного Sn.

В напыленной пленке обнаружено метастабильное соединение Mg и Si [3]. Решетка его ромбическая; $a = 15,23$ А, $b = 8,90$ А, $c = 13,10$ А. При составе, обогащенном Mg по сравнению с Mg_2Sn , соединение устойчиво до ~150° С. При содержании Mg меньше, чем в Mg_2Sn , оно устойчиво до 315° С.

1. Hardie D., Parkins R. N. Phil. Mag., 1959, v. 4, p. 815—825.
2. Blunt R. F. а. о. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 663—666.
3. Suganuma R. J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 685—686.

1,4433
0,5567

Mg—Sr. Магний—стронций *

Соединение, обозначавшееся ранее Mg_9Sr (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2]), идентифицировано как $Mg_{17}Sr_2$ [1]. Структура его гексагональная, типа Th_2Ni_{17} ; $a = 10,533 \pm 0,007$ А, $c = 10,341 \pm 0,007$ А.

Соединению Mg_4Sr (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2]) приписана формула $Mg_{23}Sr_6$ [2]. Соединение имеет г. ц. к. решетку типа Th_8Mn_{23} , $a = 14,91$ А.

1. Гладышевский Е. И. и др. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 267—268.
2. Гладышевский Е. И. и др. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 769—770.

1,0202
0,9798

Mg—Th.

Магний—торий *

Вновь исследована система в интервалах 0—20 [1] и 0—10% (ат.) Th [2]. Диаграмма на рис. 293 построена по данным микроскопического и рентгеновского исследований [1]. Сплавы вы-

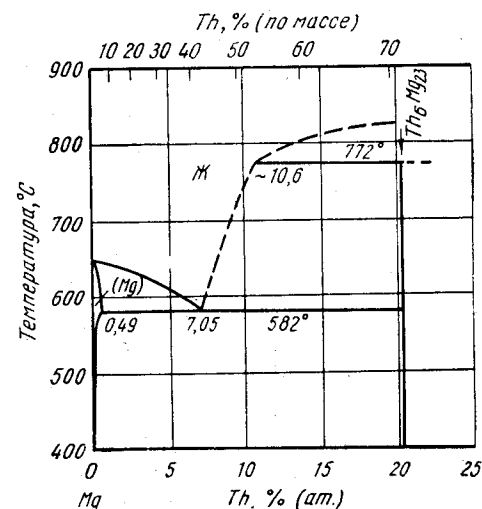


Рис. 293. Mg—Th

плавляли из [99,95%-ного Mg и 98%-ного Th. В работе [2] использованы микроскопический анализ и измерение твердости. Эвтектика, по данным работы [2], расположена при 580° С и 6,5% (ат.) [40% (по массе)] Th; растворимость Th в Mg при этой температуре равна ~0,55% (ат.) [5% (по массе)]. За исключением эвтектической концентрации, эти данные хорошо согласуются с диаграммой на рис. 293. Однако результаты обеих работ [1, 2] значительно отличаются от полученных ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1], рис. 510). Растворимость Th в Mg при 300° С равна 0,05% (ат.) [0,5% (по массе)].

Методом количественной металлографии состав соединения, образующегося по перитектической реакции, определен как ThMg₅ [1]. Используя опубликованные в работе [1] данные об интенсивности дифракционных линий, авторы работы [3] установили, что это соединение изоморфно с Th₆Mn₂₃. Перегибы на кривой охлаждения [1] согласуются с предложенной стехиометрией Th₂₃Mg₆. Так это соединение и показано на рис. 293.

Соединение, богатое магнием, имеет г. ц. к. решетку типа Th₆Mg₂₃, $a = 12,27$ А [1]. Предположительно оно имеет состав Th₆Mg₂₃ и структуру типа Th₆Mn₂₃ [3].

1. Yamamoto A. S., Rostoker W. Trans ASM, 1958, v. 50, p. 1090—1105.
2. Дриц М. Е. и др. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 8, с. 93—96.
3. Гладышевский и др. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 769—770.

1,7056
0,2944

Mg—Ti. Магний—титан *

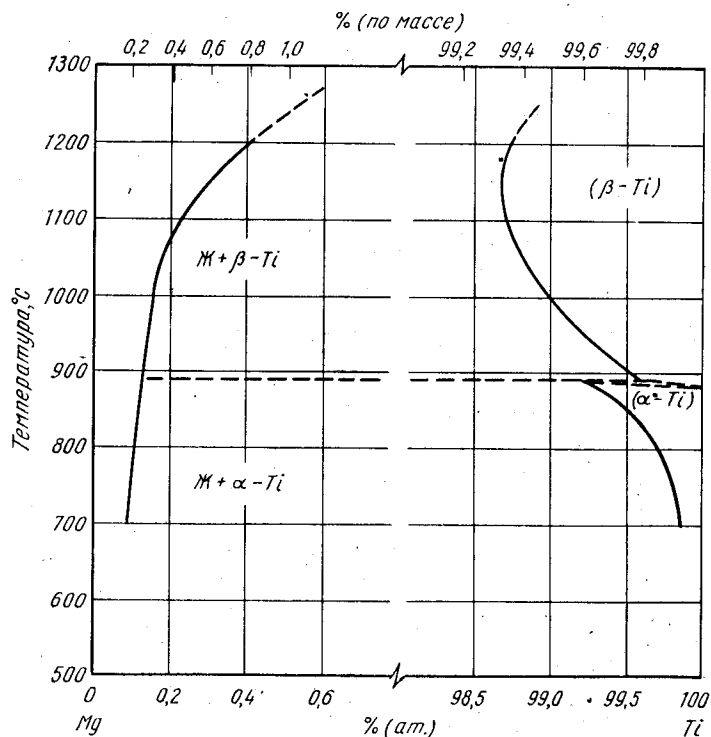


Рис. 294. Mg—Ti

Методами металлографического, рентгеновского, электронографического и химического анализов изучалась взаимная растворимость компонентов при температурах до 1200° С. Сплавы приготавливали в герметичной титановой камере, в которую загружали Mg или смесь Mg и Ti [1]. На рис. 294 приведена построенная в этой работе диаграмма.

В системе отсутствуют промежуточные соединения. Растворимость Ti в Mg, по данным работы [1], выше, чем сообщалось ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 2]). Авторы [1] не уверены, что им удалось привести сплавы в равновесное состояние при определении растворимости Mg в Ti. Полученные ими значения растворимости меньше определенных ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]). Mg повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения Ti до ~890° С. При этой температуре происходит перитектическая реакция [1].

1. O binata I. u. a. Metall, 1959, Bd 13, S. 392—397.

1,0092
0,9908

Mg—U. Магний—уран *

Растворимость U в Mg равна 0,0002% (ат.) [0,002% (по массе)] при 650° С и 0,017% (ат.) [0,17% (по массе)] при 1132° С.

1. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter WASH—704, December, 1957, p. 2—4; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 37.

1,4370
0,5630

Mg—Y. Магний—иттрий *

Диаграмма (рис. 295) построена по данным работы [1], за исключением кривой растворимости Y в Mg. Для построения последней использованы данные работы [2]. В работе [1] применяли металлографический, термический и рентгеновский анализы. Сплавы выплавляли из 99,5%-ного Y и 99,97%-ного Mg. Данные работы [2], относящиеся к растворимости Y в Mg, а также к кривым ликвидуса и солидуса, предпочтительнее, поскольку работа была посвящена тщательному исследованию только этого участка диаграммы. Исходные компоненты имели чистоту более 99,9%. Методами термического и металлографического анализов исследовали закаленные и отожженные сплавы. Предельная растворимость Y в Mg составляет 2,6% (ат.), что предположительно подтверждено в работе [3].

Согласно работе [1], Mg стабилизирует высокотемпературную модификацию Y. Она устойчива до очень низких температур и испытывает эвтектическое превращение при 775° С и 68,9% (ат.) Y. Высокотемпературная о. ц. к. модификация β -Y может быть зафиксирована при комнатной температуре.

В работе [4] исследована часть диаграммы со стороны Mg. Однако чистота использованного Y составляла всего 98,3%. По этой причине полученные результаты не включены в диаграмму. В работе подтверждено существование эвтектики между Mg и соединением, образующимся по перитектической реакции (возможно, Mg₃Y). Эвтектическая точка расположена при 620 ± 5° С и 12,4% (ат.) [34% (по массе)] Y [4].

Mg₁₇Y₃ имеет о. ц. к. решетку с периодом 11,27 [1] или 11,25 А [5]. Однако в работе [4] этой фазе приписан состав Mg₃Y и кубическая решетка, $a = 3,76$ А. Вторая промежуточная фаза Mg₅Y₂ может быть индифицирована в предположении ромбической решетки; $a = 5,9$ А, $b = 11,0$ А, $c = 9,8$ А [1] или гексагональной решетки, $a = 6,05$ А, $c = 9,82$ А [5]. Предполагается, что Mg₅Y₂ гомогенен в интервале ~83—87% (ат.) [58—65% (по массе)] Mg. Третье соединение MgY имеет кубическую решетку типа CsCl [5], $a = 3,80$ А [1].

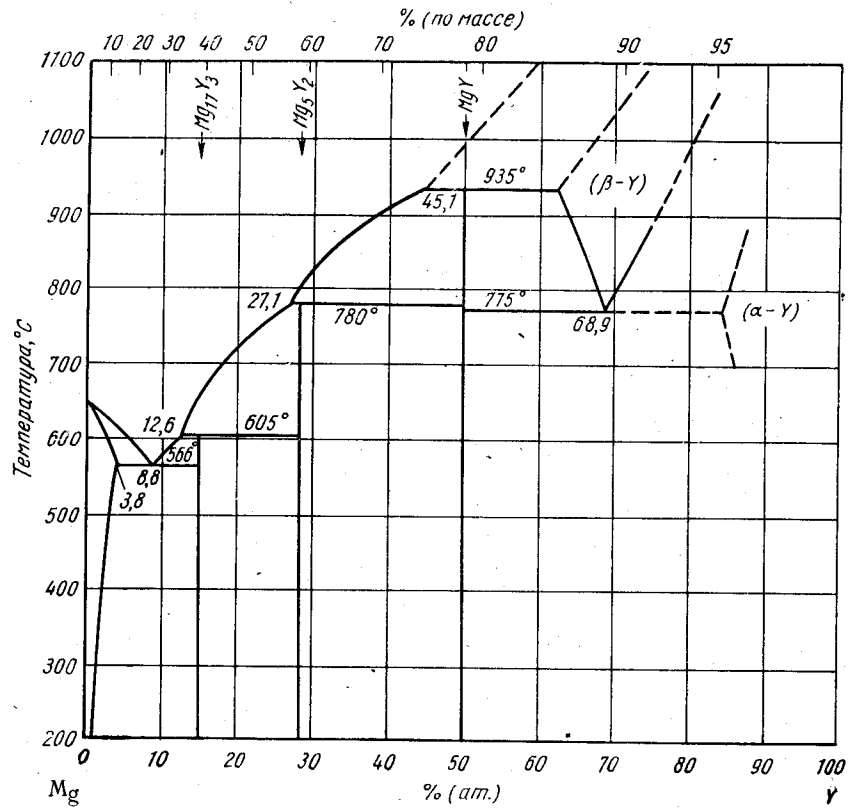


Рис. 295. Mg—Y

1. Gibson E. D., Carlson O. N. Trans. ASM, 1960, v. 52, p. 1084—1096.
2. Mizer D., Clark J. B. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 207—208.
3. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Цветные металлы, 1959, № 1, с. 48—53.
4. Терехова В. Ф. и др. ЖНХ, 1960, т. 6, с. 235—236.
5. Smith J. F., Bailey D. M. U. S. At. Energy Comm. ISC—351, 1961, p. 70.

1,5705
0,4295

Mg—Zn. Магний—цинк *

Диаграмма на рис. 296 построена по данным тщательного рентгеновского, металлографического и термического исследований сплавов, содержащих 0—66,7% (ат.) Zn [1]. Однако авторы называют построенную ими диаграмму «фазовой диаграммой», а не «равновесной диаграммой состояния». Для приготовления сплавов использовали спектрально чистые Mg и Zn. На участке от 66,7 до 100% (ат.) Zn диаграмма построена по данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1, 2, 27, 28]). Mg и Zn образуют пять промежуточных фаз. В работе [1] приводятся таблицы межплоскостных расстояний для Mg_2Zn_3 , $MgZn$ и Mg_2Zn_3 , однако структуры этих фаз не определены. Температура инвариантных реакций и

положение линий солидуса и ликвидуса определены термическим и дифференциальным термическим анализами.
Растворимость Zn в твердом Mg составляет [1]:

t, °C	Zn, % (ат.)	t, °C	Zn, % (ат.)
600	1,0	339	2,4
567	1,28	325	2,2
550	1,3	300	1,75
500	1,7	250	1,25
450	1,95	200	1,0
400	2,25	150	0,8
380	2,4	100	0,7

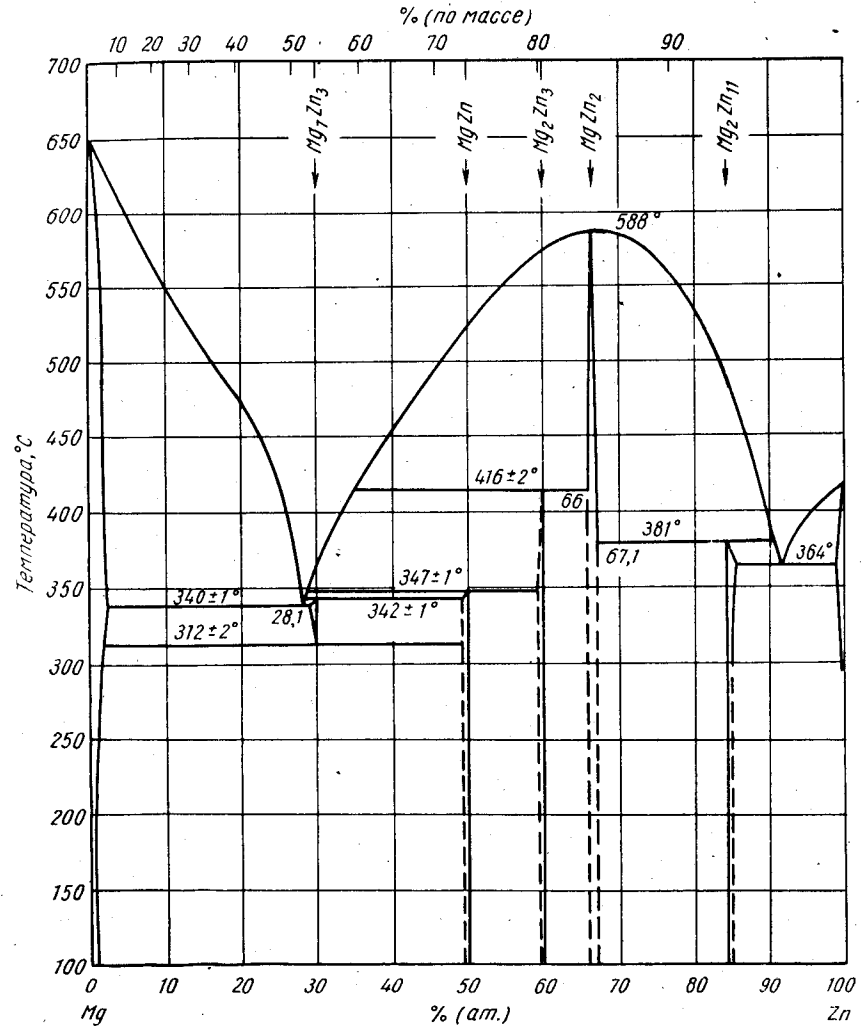


Рис. 296. Mg—Zn

В работе [2] проведено прецизионное определение периодов решетки твердого раствора на основе Mg.

1. Park J. J., Wyman L. L. WADC Tech. Rept. 57—504, October, 1957.
2. Hardie D., Parkins R. N. Phil. Mag., 1959, v. 4, p. 815—825.

1,4259
0,5741

Mg—Zr. Магний—цирконий *

По данным измерения твердости, микроскопического и рентгеновского анализов спеченных (в твердой фазе и с оплавлением) образцов в интервале 28,6—38,4% (ат.) [60—70% (по массе)] Zr существует область твердого раствора на основе промежуточного соединения [1].

1. Taschow H. J., Sauerwald F. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 307, S. 123—136.

1,7578
0,2422

Mn—Mo. Марганец—молибден *

Проведено термическое, металлографическое и рентгеновское исследования трех сплавов [1]. Полученные результаты противоречат данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [2]). Растворимость Mo в δ -Mn выше, чем в γ -Mn (рис. 297). Предельная растворимость Mo в γ -Mn при температуре перитектоидной реакции γ -Mn + δ -Mn \rightleftharpoons β -Mn составляет 0,6% (ат.); δ -Mn и β -Mn находятся в равновесии с σ -фазой.

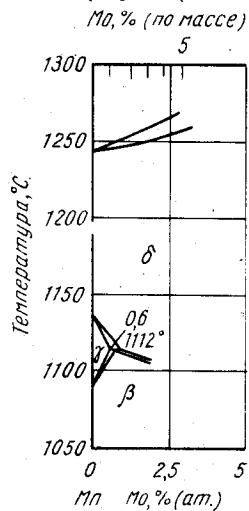


Рис. 297. Mn—Mo

1. Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.

0,5934
1,4066

Mn—N. Марганец—азот *

Согласно работам [1, 2], область твердого раствора на основе γ -Mn показана на диаграмме (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 517) неправильно. При 800° С существует двухфазная область. Данные о положении фазовых границ сведены в табл. 32.

При 1000° С γ , ϵ и γ' образуют непрерывный ряд твердых растворов [1]. Все три фазы имеют г. ц. к. решетку, γ' -ферромагнитная модификация. Эвтектидная реакция (γ -Mn) \rightleftharpoons (α -Mn) + ϵ происходит при 600—800° С [1]. Изучено влияние состава на период решетки [1].

ТАБЛИЦА 32. ФАЗОВЫЕ ГРАНИЦЫ В СИСТЕМЕ Mn—N [1]

t, °C	γ	γ'	ϵ	ξ	η
1000	3,8—9,8	9,8—15,0	15,0—20,7	24,4—?	—
820 *	6,7—8,8	—	—	—	—
800	5,3—9,1	—	15,6—20,7	24,4—?	—
600	—	—	16,7—20,7	27,5—34,7	—
400	—	—	19,5—20,0	28,8—34,7	38,0—44,6

* По данным работы [2].

В работах [3, 4] определена растворимость N в жидком Mn: 1,54; 2,8; 1 и 2,2% (ат.) при соответственно 1510, 1275 [3], 1800 и 1380° С [4]. Для температурной зависимости растворимости предложены формулы: $lg \% (ат.) N = 3090/T - 1,55$ [3] и $lg \% (ат.) N = 3010/T - 1,457$ [4]. Данные обеих работ неплохо согласуются между собой.

Сообщается о существовании азида Mn (N₃)₂ [5].

1. Juza R. u. a. Z. Elektrochem., 1957, Bd 61, S. 804—809.
2. Brisi C. Mat. Ital., 1955, v. 47, p. 405—408.
3. Gokcen N. A. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 200—201.
4. Бараташвили И. Б. и др. ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 1354—1355.
5. Franklin E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 568—571.

1,7718
0,2282

Mn—Nb. Марганец—ниобий *

Mn-угол диаграммы изучен с использованием термического анализа в дополнении к микро- и рентгеноструктурному [1]. Сплавы готовили в атмосфере Ar в тиглях из окиси тория. Диаграмма (рис. 298) взята из этой работы, но в нее

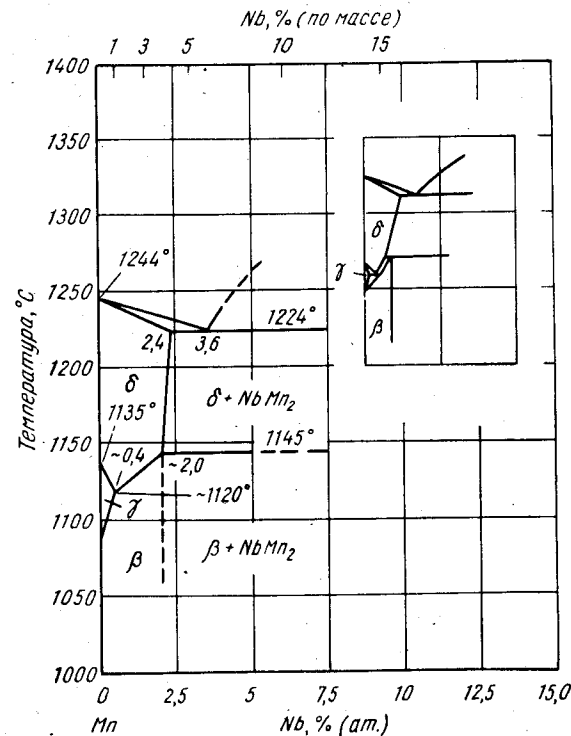


Рис. 298. Mn—Nb

не включены узкие двухфазные области, которые не были определены экспериментально. Схематически на рис. 298 (вставка) показаны контуры диаграммы по данным работы [1].

В работе [1] определены следующие характеристики: эвтектическое образование смеси δ [2,4% (ат.) Nb] с NbMn_2 при 1224°C , концентрация эвтектической точки 3,6% (ат.) Nb; эвтектическая реакция $\delta \rightleftharpoons \beta + \gamma$ при $\sim 1120^\circ\text{C}$ и 0,4% (ат.) Nb и перитектоидная $\delta + \text{NbMn}_2 \rightleftharpoons \beta$ при 1145°C и $\sim 2\%$ (ат.) Nb. Подтверждаются данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1, 3]) о существовании соединения NbMn_2 .

В работе [2] термическим, металлографическим и рентгеноструктурным анализами также изучен Mn-угол диаграммы. Nb повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения Mn с 727 до 800°C . Определены следующие инвариантные реакции: перитектоидная $\beta + \text{NbMn}_2 \rightleftharpoons \alpha$ при 800°C ; перитектоидная $\gamma + \text{NbMn}_2 \rightleftharpoons \beta$ при 1135°C и эвтектическая $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NbMn}_2 + \gamma$ при 1220°C [2]. Перитектоидная реакция при 1135°C не соответствует более полным данным [1] и, возможно, является следствием ошибки в интерпретации данных термического анализа.

Периоды гексагональной решетки NbMn_2 : $a = 4,891 \text{ \AA}$, $c = 7,969 \text{ \AA}$ [2]. Эти значения несколько выше приведенных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]).

Экспериментальное изучение двойной системы с целью поиска эквивалентных фаз с решеткой о. ц. к. или типа CsCl показало [3], что фаза NbMn в данной системе отсутствует.

1. Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.
2. Савицкий Е. М., Копецкий Ч. В. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 755—757.
3. D w i g h t A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

1,5807
0,4193

Mn—Nd. Марганец—неодим

Определена точка Кюри NdMn_5 . Соединение индцировано в предположении ромбической решетки типа GdMn_5 . Периоды решетки не указаны [1].

1. Wallace W. E. Частное сообщение; см. Г ш н е й д н е р К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,9712
0,0288

Mn—Ni. Марганец—никель *

Вновь исследована область диаграммы от 0 до 12% (ат.) Ni и от 1000 до 1250°C [1]. Полученные результаты подтверждают данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). Изучалось влияние 0—20% (ат.) Mn на период решетки Ni [2]. Измерены периоды решетки твердых растворов в интервале 40—80% (ат.) Mn. MnNi_2 имеет г. ц. к. решетку, $a = 3,57 \text{ \AA}$. Фаза MnNi имеет упорядоченную тетрагональную решетку типа C; $a = 3,714 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 3,524 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [5], что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [7]).

1. Hellawell A., Hume-Rothery W. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1957, v. A249, p. 417—459.
2. Pearson W. B. Nature, 1954, v. 173, p. 364.
3. Pearson W. B., Thompson L. T. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 349—357.
4. Курнаков Н. Н., Тронева М. Я. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1961, № 8, с. 128—134.
5. Kaspar J. S., Kouvel J. W. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 11, p. 231—238.

0,5359
1,4641

Mn—O. Марганец—кислород

В химической литературе упоминаются соединения MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 и Mn_2O_7 [1]. Существование MnO_3 точно не установлено, а Mn_2O_7 при комнатной температуре и нормальном давлении — жидкость. В работе [2]

рассмотрена литература, посвященная строению окислов. Поскольку в различных окислах валентность Mn не одинакова, проблемы, возникающие при изучении равновесия в системе, схожи с теми, с которыми сталкиваются при изучении значительно более исследованной системы Fe—O. Окислы, особенно MnO и Mn_2O_4 , имеют область гомогенности [2—4]. Это может отчасти объяснить значительное расхождение данных различных авторов. Для построения диаграмм состояния необходимо обширное исследование равновесия в системе при переменном давлении. Точка плавления фазы «MnO» может колебаться в пределах нескольких сотен градусов в зависимости от давления кислорода. Наиболее высокая температура ликвидуса MnO равняется 1750°C [2, 5, 6]. Примерно при 1540°C и парциальном давлении кислорода 0,1 ат образуется эвтектика между Mn_3O_4 и MnO [2]. Изучено взаимодействие между Mn_3O_4 и MnO в интервале $1248—1562^\circ\text{C}$ в зависимости от парциального давления O_2 [2]. В работе [7] изучалось поверхностное окисление Mn. Обнаружено, что в интервале температур $200—1000^\circ\text{C}$ одна из важнейших составляющих — MnO. В интервале от 50 до $\sim 53\%$ (ат.) O имеется однофазная область MnO, а в промежутке от 53 до $\sim 57\%$ (ат.) O существуют MnO и Mn_3O_4 [8].

Температура плавления Mn_3O_4 , $1567 \pm 4^\circ\text{C}$, хорошо согласуется с результатами ранних работ [2]. Область гомогенности Mn_3O_4 простирается от ~ 57 до $58,4\%$ (ат.) O. Mn_3O_4 существует в двух модификациях: низкотемпературной тетрагональной и высокотемпературной кубической [9—11]. Температура перехода из одной модификации в другую $1160 \pm 5^\circ\text{C}$ [11].

Температура равновесного сосуществования Mn_3O_4 и Mn_2O_3 на воздухе составляет $877 \pm 8^\circ\text{C}$, а при давлении O_2 , равном 1 ат, $968 \pm 5^\circ\text{C}$ [2].

Mn_2O_3 существует в интервале $600—800$ и не выше 900°C [7]. Во всех исследованных образцах MnO_2 при температурах выше 450°C превращалась в $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [12]. В интервале $600—940^\circ\text{C}$ Mn_3O_4 в присутствии O_2 взаимодействует с MnO₂ с образованием Mn_2O_3 [4]. Однако выше 940°C Mn_2O_3 распадается на Mn_3O_4 и O_2 .

Соединению MnO₂ приписывалось по крайней мере 7 различных структур [12—22]. Разница определяется в основном наличием и интенсивностью линий на рентгенограммах порошка, связанных с упорядочением, обусловленным характером взаимного расположения октаэдров MnO₆ [12].

Не существует единого мнения относительно идентификации различных форм и их превращений. Это объясняется тем, что в распоряжении исследователей имелись только рентгенограммы порошка.

Кристаллическая структура. Опубликованные к 1955 г. данные по структурам и периодам решетки окислов Mn рассмотрены в монографии [23].

MnO имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $4,444_5$ [24], $4,442 \pm 0,001$ ($\text{MnO}_{1,00}$) или $4,440 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ($\text{MnO}_{1,07}$) [2]. Как показало нейтронографическое исследование при 80°C , MnO имеет магнитоупорядоченную структуру, $a = 8,85 \text{ \AA}$ [25]. Ниже 173°K наблюдается ромбоэдрическое искажение решетки MnO и при 93°K окисел имеет существенно искаженную кубическую структуру [26]. Ромбоэдрическое искажение структуры подтверждено в работе [27]. При понижении температуры увеличивается объем [28, 29].

Низкотемпературная модификация Mn_3O_4 имеет г. ц. тетрагональную решетку, родственную шпинели, пространственная группа $F4_1/adm$; $a = 8,140 \text{ \AA}$ (?), $c = 9,435 \text{ \AA}$ (?) [30]. Первоначально соединению приписывали о. ц. тетрагональную решетку; $a = 5,76 \text{ \AA}$, $c = 9,44 \text{ \AA}$, пространственная группа $I4_1/amd$ [31].

Mn_2O_3 имеет по крайней мере две модификации. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ является прототипом о. ц. к. структур, $a = 9,408 \text{ \AA}$ [32]. $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную решетку; $a = 8,1 \text{ \AA}$, $c = 9,4 \text{ \AA}$. Структура $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ аналогична структуре Mn_3O_4 с вакансиями атомов Mn [33]. Сообщается о существовании о. ц. тетрагональной модификации Mn_2O_3 ; $a = 8,87 \text{ \AA}$, $c = 9,97 \text{ \AA}$ [34].

Различные модификации MnO₂ имеют тетрагональную, гексагональную и ромбическую структуры, хотя все они являются видоизменениями одной и той же исходной структуры [12—22]. $\alpha\text{-MnO}_2$ имеет тетрагональную решетку типа рутила; $a = 4,397 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [22] или $a = 4,388 \text{ \AA}$, $c = 2,865 \text{ \AA}$ [13]. Решетка $\beta\text{-MnO}_2$ ромбическая; $a = 4,534 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $b = 9,303 \pm 0,021 \text{ \AA}$, $c = 2,859 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [12]. $\eta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ имеет ромбическую решетку; $a = 4,364 \pm 0,020 \text{ \AA}$,

$b = 9,283 \pm 0,020 \text{ \AA}$, $c = 2,841 \pm 0,020 \text{ \AA}$ [12], $\epsilon_1\text{-MnO}_2$ имеет ромбическую решетку; $a = 7,63 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 7,79 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c = 9,32 \pm 0,05 \text{ \AA}$ [12].

- Hodgman C. D. a. o. (eds.), Handbook of Chemistry and Physics, 41st ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland Ohio, 1959, p. 604—605.
- Hahn W. C. (Jr.), Muir A. Amer. J. Sci., 1960, v. 258, p. 66—78.
- Ария С. М. и др. ЖОХ, 1956, т. 26, с. 2102—2106.
- Grasselly G., Klivenyi E. Acta Univ. Szeged. Acta Mineral. — Petrog., 1956, v. 9, p. 33—40.
- White J. a. o. J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow), 1934, v. 3, p. 231—240.
- Glaser F. P. Amer. J. Sci., 1958, v. 256, p. 398—412.
- Bouillon F. e. a. Compt. Rend., 1961, v. 252, p. 3986—3988.
- Роде Е. Я. ЖНХ, 1956, т. I, с. 1430—1439.
- Southard J. C., Moore G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 1769—1770; см. [1].
- McMurdie H. F., Golovato E. Res. Natl. Bur. Std., 1948, v. 41, p. 589—600; см. [1].
- Van Hook H. J., Keith M. L. Amer. Mineralogist, 1958, v. 43, p. 69—83; см. [1].
- Gattow G., Glemser O. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, v. 309, p. 121—232.
- Bhide V. G., Damle R. V. J. Sci. Ind. Res. (India), 1961, v. 20B, p. 405—507.
- Glemser O. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 1—19.
- Gattow G., Glemser O. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 20—36.
- Nye W. F. a. o. Proc. Ann. Power Sources Conf., 1959, v. 13, p. 125—129.
- De Wolfe P. M. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 341—345.
- Fukuda M. Natl. Tech. Rept. (Matsushita Elec. Ind. Co., Osaka), 1959, v. 5, p. 1—13.
- Brenet J. P. e. a. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 69—80.
- Gattow G., Glemser O. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 59—60.
- Glemser O., Meisiek H. J. Prakt. Chem., 1958, Bd 5, S. 219—223.
- Ito K., Takahashi T. Kogyu Kagaku Zasshi, 1961, v. 64, p. 1375—1378.
- Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1018—1019.
- Jay A. H., Andrews K. W. J. Iron Steel Inst. (L.), 1946, v. 152, p. 15P; см. [23].
- Shull C. G., Smart J. S. Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 1256—1257; см. [23].
- Tombs N. C., Rooksby H. P. Nature, 1950, v. 165, p. 442; см. [23].
- Roth W. L. Abstracts, American Crystallographic Association Summer Meeting, 1956, p. 25; см. [23].
- Ellefson B. S., Taylor N. W. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 58; см. [23].
- Ruhemann B., Phys. Z. Sowjetunion, 1935, Bd 7, S. 590.
- Mason B. Amer. Mineralogist, 1947, v. 32, p. 316; см. [23].
- Aminoff G. Z. Krist., 1926, Bd 64, S. 475, см. [23].
- Морозов И. С., Кузнецов В. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 4, с. 1343; см. [23].
- Verwey E. J. W., de Boer J. H. Rec. Trav. Chim., 1936, v. 55, p. 431; см. [23].
- LeBlanc M., Wehner G. Z. Physik Chem. (Leipzig), 1933, Bd A168, S. 59; см. [23].

0,2488
7,7512

Mn—P. Марганец—фосфор *

Подтверждено, что Mn_3P имеет тетрагональную решетку, изоструктурную с Fe_3P ; $a = 9,181 \text{ \AA}$, $c = 4,568$ [1], что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [5]).

Обнаружена заметная область растворимости Mn_2P [1]. При повышении температуры граница области со стороны P сдвигается в сторону чистого P [1]. Не подтверждено соединение Mn_3P_2 [1]. Автор [1] считает, что полученные ранее данные (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]), относящиеся к интервалу Mn_2P — MnP , свидетельствуют о широкой области гомогенности Mn_2P , а не о существовании новой промежуточной фазы. Необходимо вновь провести тщательный термический анализ системы Mn—P. Более точно определены периоды гексагональной (типа Fe_2P) решетки Mn_2P : $a = 6,081 \text{ \AA}$, $c = 3,460 \text{ \AA}$ [1].

Вновь были определены периоды решетки MnP [2, 3]. Результаты работы [2] превосходно согласуются с данными, полученными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4, 5]).

- Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, p. 992—998.
- Rundqvist S. Там же, p. 287—292.
- Щукарев С. А. и др. ЖОХ, 1961, т. 31, с. 1773—1777.

1,4234
0,5766

Mn—Pb. Марганец—свинец *

Химическим анализом насыщенных расплавов определялась растворимость Mn в жидком Pb [1].

В работе использовались 99,986%-ный Pb и 99,9%-ный Mn. Экстраполяцией экспериментальных данных определено положение эвтектики: $<0,04\%$ (ат.) [$<0,01\%$ (по массе)] Mn [1]. Состав обогащенного свинцом расплава при температуре монотектики (1198°C) равен примерно 73,6% (ат.) [91,3% (по массе)] Pb [1]. На рис. 299 приведена кривая растворимости Mn в жидком Pb [1].

Растворимость Mn в Pb при комнатной температуре составляет $\sim 0,02\%$ (ат.). Эта величина была получена в опытах по термообработке при изучении сверхпроводимости пленок сплава [2].

- Pelzel E. Metall, 1956, Bd 10, S. 717—718.
- Barth N. Z. Physik, 1960, Bd 148, S. 646—652.

1,7116
0,2884

Mn—Pd. Марганец—палладий *

Тщательным термическим анализом подтверждено, что δ -Mn образуется при 1211°C по перитектической реакции δ [3,9% (ат.) Pd] + Ж [5,7% (ат.) Pd] \rightleftharpoons γ [4% (ат.) Pd] [1]. Это подтверждает результаты более ранней работы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [3]).

- Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.

1,3562
0,6438

Mn—Pu. Марганец—плутоний *

Диаграмма (рис. 300) построена по данным металлографического, рентгеновского, термического и дилатометрического анализов [1]. Хотя диаграмму нельзя

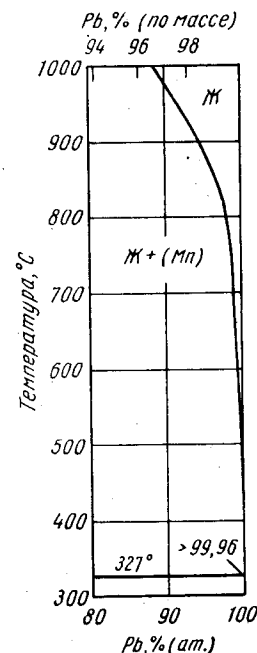


Рис. 299. Mn—Pb

считать окончательной, она очень похожа на диаграмму, приведенную М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 523, а). В настоящей диаграмме более подробно показана растворимость Mn в Pu и характер полиморфных превращений Pu. Строение этой области яснее видно на вставке рис. 300 [2]. Используемый в работе Pu содержал ~0,007% O и 0,0380—0,0720% остальных примесей.

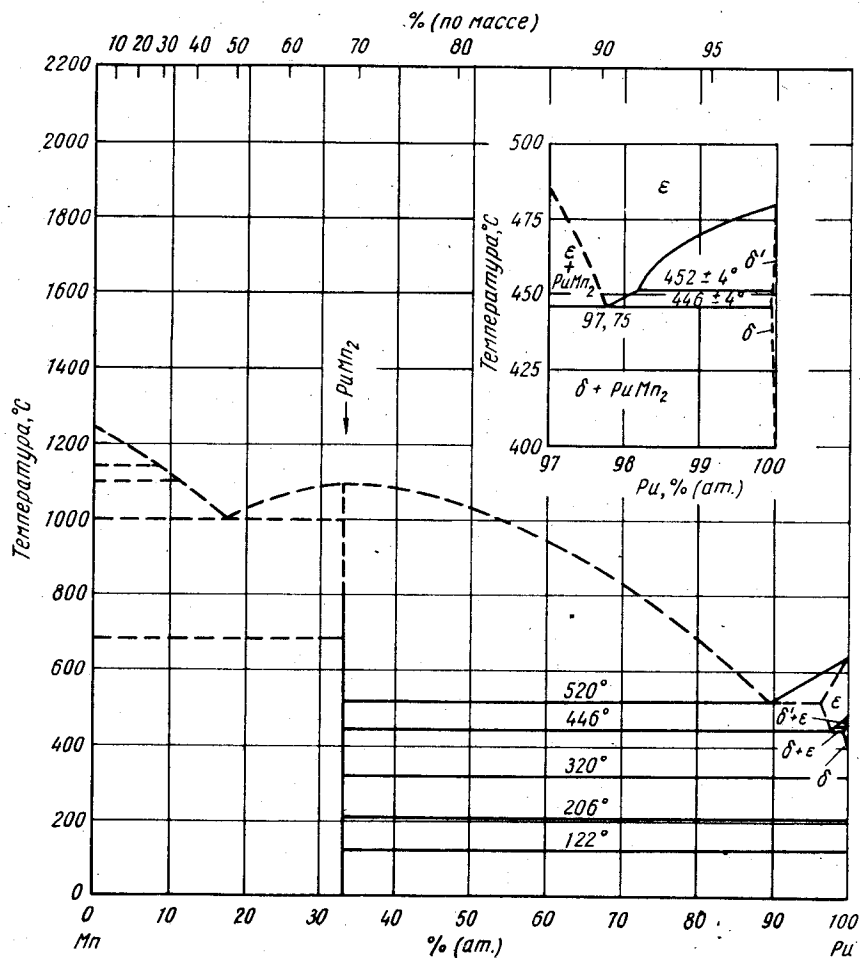


Рис. 300. Mn—Pu

PuMn_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 [3, 4] с периодом $7,292 \pm 0,001$ (со стороны Pu) [3] или $7,290 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [4].

1. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium». Coffinberry A. S., Miner W. N. (eds.). University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Elliott R. O., Larson A. C. Там же, p. 265—280.
3. Coffinberry A. S., Ellinger F. H. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1955, v. 9, p. 138—146.
4. Runnalls O. J. C. Canad. J. Chem., 1956, v. 34, p. 113—145.

Mn—Re. Марганец—рений

1,4696
0,5304

Диаграмма на рис. 301 построена по данным микроскопического и рентгеновского анализов и измерения микротвердости сплавов с 0,2—32,1% (ат.) Re. При 22,9% (ат.) Re существует тетрагональная σ -фаза, $a = 9,13 \text{ \AA}$, $c = 4,93 \text{ \AA}$. В то же время в сплаве с 52,3% (ат.) Re после отжига при 1000°C в течение 360 ч

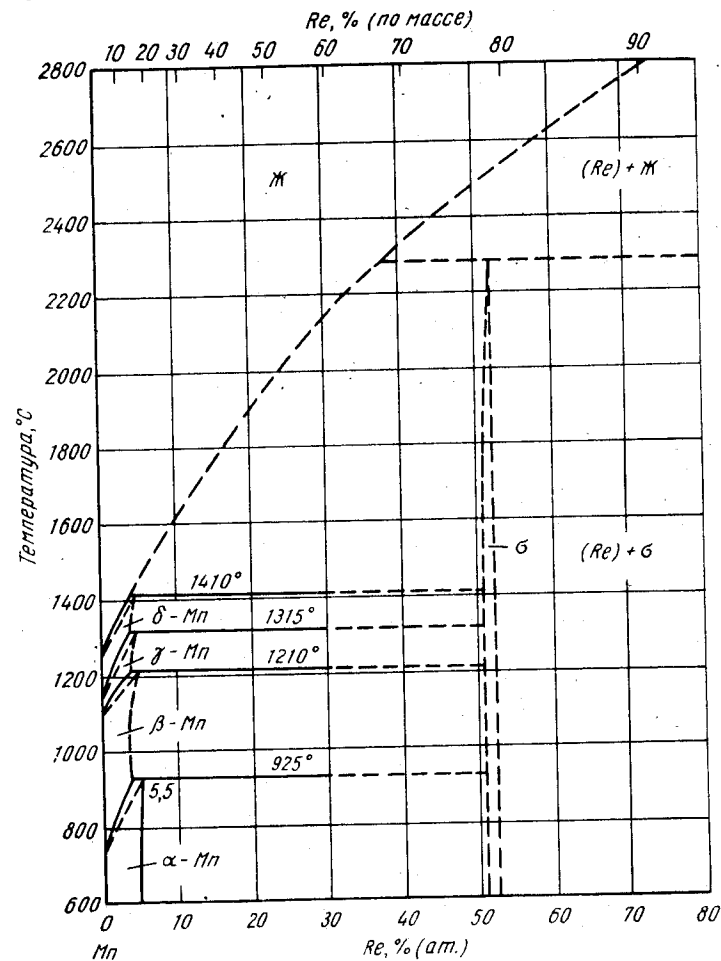


Рис. 301. Mn—Re

рентгенографически обнаружена σ -фаза, $a = 9,14 \text{ \AA}$, $c = 4,75 \text{ \AA}$ [2]. Сравнение периодов с решеток обеих фаз позволяет предположить существование растворимости Mn в σ -фазе. σ -фаза имеет упорядоченную структуру, состав фазы близок к $\text{Re}_{10}\text{Mn}_{14}$.

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1474—1476.
2. Копецкий Ч. В., и др. ДАН СССР, 1959, т. 125, с. 87—88.
3. Агеев Н. В., Шехтман В. Ш. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 309—311.

Mn—Rh. Марганец—родий *

В результате термического, рентгеновского и металлографического анализов трех сплавов построен фрагмент диаграммы Mn—Rh для сплавов, богатых Mn (рис. 302) [1]. γ -Mn кристаллизуется по перитектической реакции при $\sim 1234^\circ\text{C}$ и образует обширную область твердых растворов. Минимум на кривой ликвидуса вблизи перитектической точки следует считать предположительным, так как построен он лишь по одной экспериментальной точке. Предельная растворимость Rh в Mn составляет $\sim 4\%$ (ат.). Ре расширяет область существования γ -фазы в сторону более низких температур, при которых происходит ее эвтектоидный распад. О таком характере взаимодействия в этой области диаграммы уже сообщалось в ранней работе (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1]).

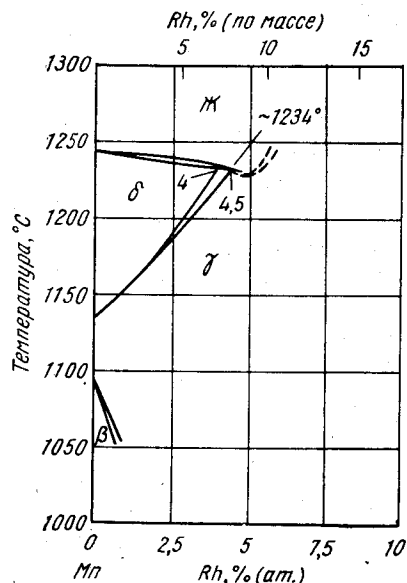


Рис. 302. Mn—Rh

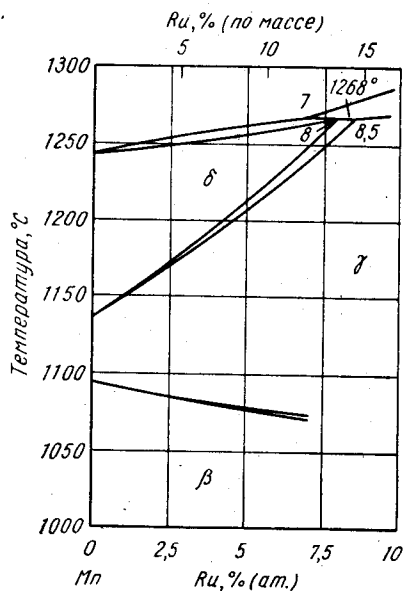


Рис. 303. Mn—Ru

1. Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.

1,7325
0,2675

Mn—Ru. Марганец—рутений *

В результате термического, рентгеновского и металлографического анализов четырех сплавов построен фрагмент диаграммы Mn—Ru для сплавов, богатых Mn (рис. 303) [1]. δ -Mn образуется по перитектической реакции при 1268°C . Предельная растворимость Ru в δ -Mn составляет 8% (ат.). Ru расширяет температурный интервал существования γ -Mn.

1. Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.

0,2338
1,7662

Mn—S. Марганец—сера *

Проведено прецизионное определение периода г. ц. к. (тип NaCl) решетки MnS ($a = 5,224 \text{ \AA}$ [1]).

1. Le Bot J., Quan D. T. Compt. Rend., 1961, v. 254, p. 1321—1322.

1,6543
0,3457

Mn—Sb. Марганец—сурьма *

При изучении магнитных свойств соединений с гексагональной решеткой типа NiAs методами порошковой метал-

лургии был получен антимонид MnSb [1]. На образце, медленно охлажденном от 700°C , определены периоды решетки: $a = 4,15 \text{ \AA}$, $c = 5,78 \text{ \AA}$. По данным работы [2], $a = 4,22 \text{ \AA}$, $c = 5,95 \text{ \AA}$.

1. Lotgering F. K., Gorter E. W. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 238—249.
2. Щукарев С. А. и др. ЖОХ, 1961, т. 31, с. 1773—1777.

0,0871
1,9129

Mn—Sc. Марганец—скандий

Добавка 1% (ат.) Sc на 20 град понижает температуру $\gamma \rightarrow \delta$ -превращения Mn [1]. ScMn₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂; $a = 5,033 \text{ \AA}$, $c = 8,278 \text{ \AA}$ [2].

1. Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 110—112.
2. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,2913
1,7087

Mn—Si. Марганец—кремний *

По данным металлографического, рентгеновского, термического анализов [1, 2] и измерения сопротивления [3] построена частичная диаграмма MnSi—Si (рис. 304).

Точка перитектического образования соединения лежит ближе к концентрации $62,5\%$ (ат.) Si, чем к составу MnSi₂. Соединение гомогенно в интервале $62,5\text{—}63,4\%$ (ат.) Si [1, 3]. В работе [2] этому соединению приписан состав Mn₃Si₅ и утверждается, что область гомогенности лежит с богатой Mn стороны Mn₃Si₅. Для построения ликвидуса (рис. 304) изучено 13 сплавов в интервале $55\text{—}70\%$ (ат.) Si [2]. Сплавы выплавляли из электролитического Mn и Si чистой $99,998\%$. Результаты обеих работ [1, 2] согласуются с данными, полученными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]). Единственное расхождение относится к стехиометрии соединения. Температура перитектики равна 1150°C , эвтектика расположена при 1145°C и $67,5\%$ (ат.) [5], $51,5\%$ (по массе) [1].

Рентгеновским анализом монокристаллов определено положение атомов в элементарной ячейке Mn₂Si [4]. Обнаруженное ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [10]) превращение происходит в интервале $600\text{—}650^\circ\text{C}$ и может быть как диффузионным, так и бездиффузионным (мартенситным) [5].

1. Коршунов В. А. и др. ФММ, 1961, т. 12, с. 277—284.
2. Лудкин Л. Л., Кузнецова Е. С. ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 94—97.
3. Коршунов В. А., Гельд П. В. ФММ, 1961, т. 11, с. 945—947.
4. Agonson B. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1414—1418.
5. Давыдов К. Н. и др. ФММ, 1961, т. 12, № 3, с. 108—113.

1,6654
0,3346

Mn—Sn. Марганец—олово *

Температура точки Кюри Mn₄Sn (Mn₃Sn) равна 178°C [1].

1. Ochsenfeld Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 472—476.

1,4824
0,5176

Mn—Ta. Марганец—тантал *

Диаграмма на рис. 305 построена по данным термического, рентгеновского и металлографического анализов [1]. Исходный Mn имел чистоту $99,83\%$, а Ta — $99,9\%$. Границы растворимости Ta в различных модификациях Mn не установлены.

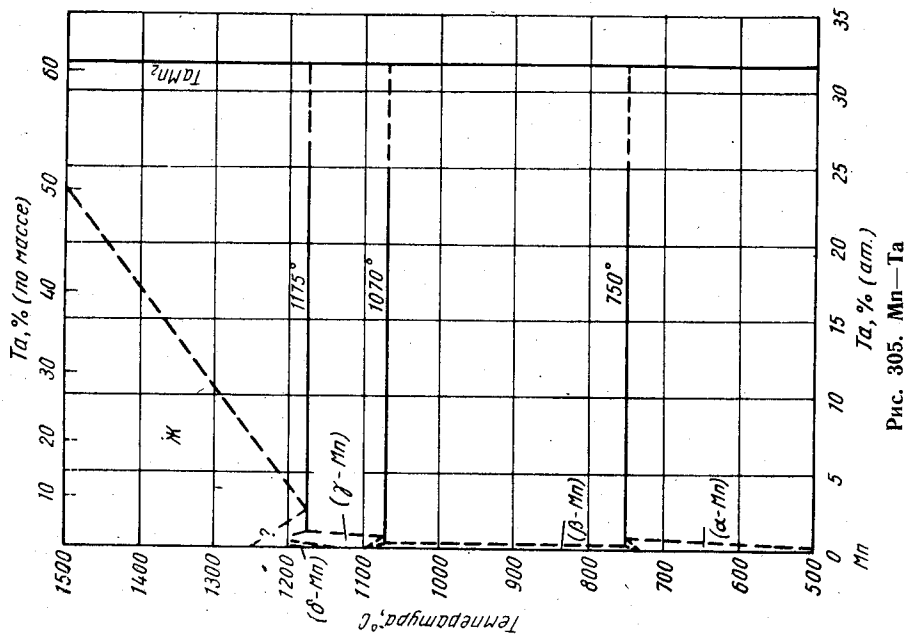


Рис. 305. Mn—Ta

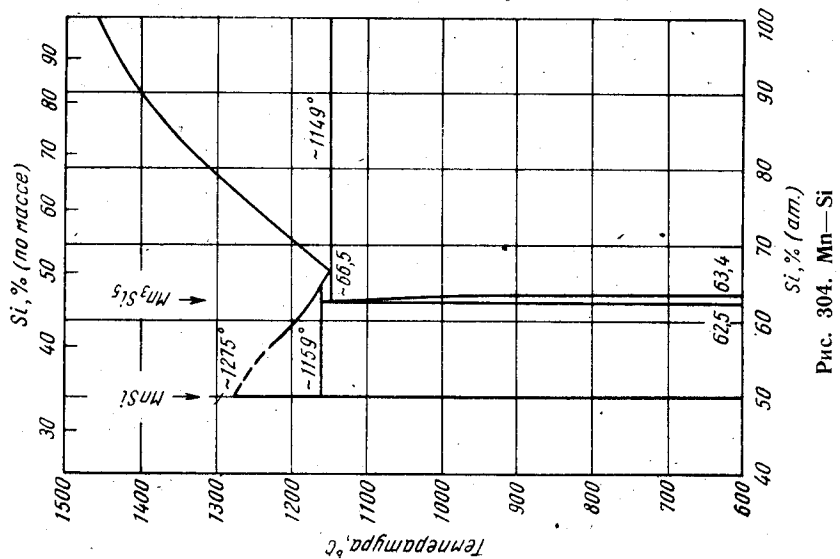


Рис. 304. Mn—Si

Характер фазовых равновесий вблизи областей Ж, γ -Mn и δ -Mn предположительно.

В подтверждение известных данных (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 2]) сообщается, что $TaMn_2$ имеет гексагональную решетку типа $MgZn_2$, $a = 4,852 \text{ \AA}$, $c = 7,911 \text{ \AA}$. Точка плавления $TaMn_2$ расположена выше 1670°C [1].

1. Савицкий Е. М., Копецкий Ч. В. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2638—2640.

Mn—Tb. Марганец—тербий

$\bar{1},5389$
 $0,4611$

$TbMn_2$ имеет г. ц. к. решетку типа $MgCu_2$ с периодом $7,620 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1].

1. Wernick H. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.

Mn—Te. Марганец—теллур *

$\bar{1},6339$
 $0,3661$

При 800°C $MnTe$ имеет небольшой избыток атомов Mn ($MnTe_{1,002-1,013}$) [1]. Область гомогенности соединения, если таковая имеется, чрезвычайно узка [1]. Периоды гексагональной решетки $MnTe$ при комнатной температуре: $a = 4,087 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 6,701 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2]. Нейтронографическим методом исследован антиферромагнетизм $MnTe$ [3].

$MnTe_2$ образуется по перитектической реакции при 735°C [4]. Ликвидус для сплава стехиометрического состава расположен при 881°C [4].

1. Johansen H. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 6, p. 344—345.
2. Гражданкина Н. П., Гурфель Д. И. ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 907—910.
3. Дорошенко А. В. и др. ФММ, 1961, т. 12, с. 911—912.
4. Дудкин Л. Д., Вайданич В. И. ФТТ, 1960, т. 2, с. 1526—1532.

Mn—Th. Марганец—торий *

$\bar{1},3741$
 $0,6259$

Ранее в частном сообщении (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [2]) упоминалось о существовании эвтектики в сплавах, богатых Th. В работе [1] отмечается, что в настоящее время данные о наличии эвтектики можно встретить в открытой литературе [2].

Более точно определены периоды решетки $ThMn_2$ (гексагональная, типа $MgZn_2$); $a = 5,476 \text{ \AA}$, $c = 8,931 \text{ \AA}$ [3].

1. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BM1—1300, 1958, p. 116—117.
2. Wilhelm H. A. a. o. U. S. At. Energy Comm. CT—3714, 1946.
3. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.

Mn—Ti. Марганец—титан *

$0,0595$
 $\bar{1},9405$

Диаграмма состояния системы изучена далеко не полностью. В недавних исследованиях [1—4] сплавов с 55—100% (ат.) Mn получено много новых данных о характере фазового взаимодействия компонентов в этом интервале. Однако для точного определения положения точек и устранения противоречий необходимы дополнительные рентгеновские и термические исследования. Диаграмма состояния (рис. 306) построена по данным работ [1—3], часть диаграммы в интервале 0,55% (ат.) Mn взята у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 530).

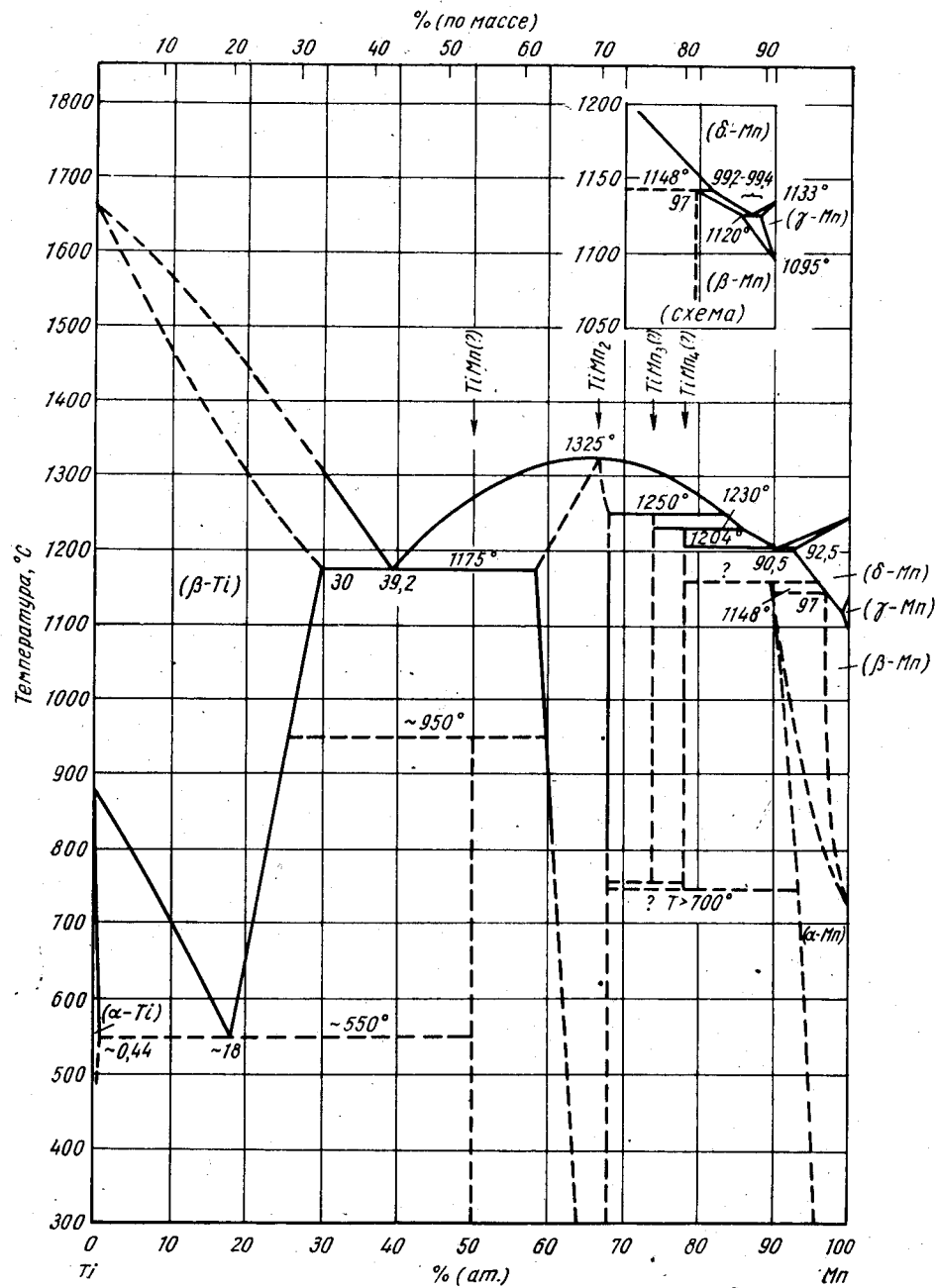


Рис. 306. Mn—Ti

Тщательным термическим анализом богатых Mn сплавов определен характер взаимодействия β -, γ - и δ -Mn [1]. Двухфазные области чрезвычайно узки, что видно из вставки на рис. 306. Эвтектика расположена при 90,5% (ат.) Mn и 1204° С. Соединение $TiMn_2$ плавится конгруэнтно при 1325° С, область гомогенности соединения не исследована. На кривых охлаждения и нагревания наблюдались остановки при 1230 и 1250° С. Судя по этим данным, $TiMn_3$ образуется по перитектической реакции при 1230° С. Следует отметить, что это предположение не подтверждено микроскопическим анализом. Ничего не сказано о характере изотермического превращения при 1250° С [1]. Упомянутые данные с таким же успехом могут свидетельствовать о существовании еще одного соединения между $TiMn_3$ и $TiMn_2$. Остановка на кривых охлаждения сплавов с 50 и 55% (ат.) Mn при 1181° С соответствует эвтектике $\gamma \rightleftharpoons \beta-Ti + TiMn_2$. Ранее для этого эвтектического превращения сообщалась температура 1175° С. В интервале от температуры ликвидуса до 1175° С не обнаружено других невариантных превращений [1]. Это подтверждает предположение М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [4]) о том, что $TiMn$ образуется не по перитектической реакции.

Термическим и металлографическим анализами изучена система в интервале 67—100% (ат.) Mn [4]. Полученные значения температуры невариантных превращений хорошо согласуются с данными работы [1]. Кроме плавящегося конгруэнтно при 1330° С $TiMn_2$, обнаружено соединение $TiMn_4$, которое образуется по перитектической реакции при 1230° С [4]. Состав соединения определен металлографическим анализом. γ -Mn и $TiMn_4$ образуют эвтектику при 1195° С и 91% (ат.) [92,4% (по массе)] Mn [4]. Данные работ [1, 7] значительно различаются в определении характера взаимодействия аллотропических модификаций Mn. При добавке Ti температура $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращения повышается до перитектической $\gamma + \delta-Mn \rightleftharpoons \gamma-Mn$ (1225° С); температура $\beta \rightleftharpoons \delta$ -превращения повышается до перитектоидной $\gamma-Mn + TiMn_4 \rightleftharpoons \beta-Mn$ (1160° С); температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения повышается до перитектоидной $\beta-Mn + TiMn_4 \rightleftharpoons \alpha-Mn$ (730° С). Данные термического анализа в работе [4] выглядят не так убедительно, как в работе [1].

Термическим, металлографическим и рентгеновским анализами изучена диаграмма в интервале 45—100% (ат.) Mn [2]. Для приготовления сплавов использовался губчатый Ti (99,7%). Установлено, что $TiMn_2$ плавится конгруэнтно при 1325° С и имеет широкую область гомогенности. Эвтектика расположена при 1185° С и 81,5% (ат.) Mn [2], что сильно отличается от данных работы [1].

Возможно, что причина расхождения — значительный угар Mn [2]. Между $TiMn_2$ и Mn других промежуточных фаз не обнаружено [2]. $TiMn$ существует с $TiMn_2$ при 1150° С [2].

Металлографическим и рентгеновским анализами обнаружены две промежуточные фазы между Mn и $TiMn_2$ [3]. Они обозначены $TiMn_3$ и «R-фаза» [~82% (ат.) Mn]. В закаленных от 1145° С сплавах с 87 и 91% (ат.) Mn обнаружен α -Mn. Ни $TiMn_3$, ни «R-фаза» не наблюдаются в образцах, отожженных при 700° С, что можно объяснить эвтектоидным распадом.

При построении диаграммы (рис. 306) данные работы [3] пришлось интерпретировать несколько иначе. Два богатых Mn соединения были предположительно обозначены $TiMn_3$ и $TiMn_4$. Судя по составам сплавов, в которых наблюдался эффект на кривой охлаждения в работе [1], соединение $TiMn_4$ должно быть расположено при ~78% (ат.) Mn, а не 83% (ат.), как предполагалось в работе [3]. Температура перитектического образования $TiMn_3$ принята равной 1250, а не 1230° С [1]. По данным рентгеновского исследования, схематически показаны перитектоидное образование α -Mn и эвтектоидный распад $TiMn_3$ и $TiMn_4$. Тепловые эффекты, связывавшиеся с перитектоидным превращением при 730° С [4], возможно, соответствуют эвтектоидному превращению, о котором сообщается в работе [3]. Граница $TiMn_2$ показана по данным работы [2]. Вновь определены периоды гексагональной (типа $MgZn_2$) решетки $TiMn_2$: $a = 4,826 \text{ \AA}$, $c = 7,924 \text{ \AA}$ [5], что хорошо согласуется с данными М. Хансена, К. Андерко (см. т. II [13]). Периоды решетки, определенные в работе [4], заметно отличаются от указанных выше: $a = 4,822 \text{ \AA}$, $c = 7,833 \text{ \AA}$. «R-фаза» имеет ромбоэдрическую решетку, изотипную с тройной фазой в системе Mo—Cr—Co [6]; в элементарной ячейке содержится 53 атома, периоды эквивалентной гексагональной решетки: $a =$

= 11,003 Å, $c = 19,446 \text{ Å}$ [3]. Рентгенограммы TiMn_2 не индцированы [3]. Отмечается их сходство с рентгенограммами тетрагональных или ромбических фаз в системе Mo-Ni .

В работах [7, 8] обсуждается кинетика образования и область существования мартенситной г. к. α' -фазы и метастабильной ω -фазы.

1. Hella well A., Hume-Rothery W. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1957, v. A249, p. 417—459.
2. Murakami Y., Enjyo T. Nippon Kinziku Gakkaishi, 1958, v. 22, p. 261—265.
3. Waterstrat R. M. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 687—690.
4. Савицкий Е. М., Копецкий Ч. В. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2422—2434.
5. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.
6. Комита У. а. о. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 575.
7. Агеев Н. В., Смирнова З. М. Сб. «Титан и его сплавы». Изд-во АН СССР, 1958, с. 17—24.
8. Дьякова М. А., Богачев И. Н. ФММ, 1960, т. 10, с. 896—902.

Г, 5123
0, 4877

Мп—Тм. Марганец—тулий

TmMn_2 имеет гексагональную решетку типа MgZn_2 , $a = 5,241 \pm 0,005 \text{ Å}$, $c = 8,565 \pm 0,005 \text{ Å}$ [1].

1. Wernick J. H., Haszko S. E. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 18, p. 207—209.

0, 0327
1, 9673

Мп—V. Марганец—ванадий *

Представленная на рис. 307 диаграмма в области сплавов, богатых Мп, построена по данным тщательного термического анализа семи сплавов, выплавленных из Мп и V высокой чистоты [1]. При добавке V повышаются температуры ликвидуса и солидуса δ -Мп. γ -Мп образует замкнутую область. Максимальная растворимость V в γ -Мп составляет $\sim 0,6$ — $0,8\%$ (ат.) при $\sim 1107^\circ \text{C}$.

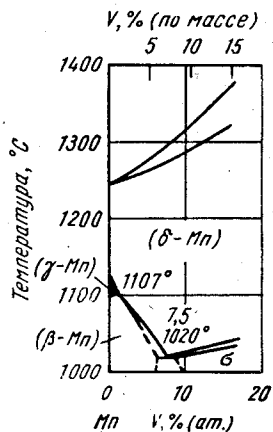


Рис. 307. Мп—V

Возможно, что при этой температуре происходит перитектическое образование β -Мп, однако утверждать с уверенностью нельзя, поскольку двухфазные области на данном участке диаграммы очень узкие.

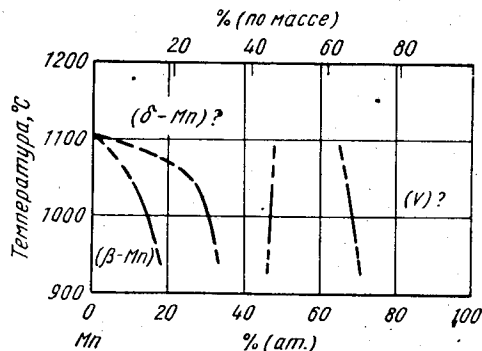


Рис. 308. Мп—V

Г, 7908
0, 2092

Мп—Y. Марганец—иттрий

Диаграмма на рис. 309 взята из работы [1], где изучалось влияние Y на полиморфные превращения Мп. Чистота исходных материалов не указана. Обнаружены соединения YMn_2 [2—4] и YMn_3 [4]. YMn_2 имеет г. ц. к. решетку типа MgCu_2 ; $a = 7,680 \pm 0,002 \text{ Å}$ [2], $a = 7,678 \text{ Å}$ [3], $a = 7,62 \text{ Å}$ [4]. YMn_3 имеет ромбическую решетку; $a = 7,12 \text{ Å}$, $b = 4,34 \text{ Å}$, $c = 3,05 \text{ Å}$ [4]. При 925°C и 29—35% (ат.) [20—25% (по массе)] Мп образуется эвтектика [5].

1. Hella well A. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.
2. Beaудry B. J. а. о. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 743—744.
3. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
4. Nassau K. а. о. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
5. Daane A. H., Spedding F. H. U. S. At. Energy Comm. ISC—976, 1957, p. 20—21 см. в книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. X. Спеддинга и А. X. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

Г, 9244
0, 0756

Мп—Zn. Марганец—цинк *

Изучением магнитных свойств [1] установлено, что пересыщенная ϵ -фаза испытывает в интервале 50 — 100°C превращение по следующей схеме: $\epsilon \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$. Фаза ϵ' метастабильна и имеет гексагональную, возможно, упорядоченную структуру. Превращение $\epsilon \rightarrow \epsilon'$ является диффузионным, а превращение $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ имеет сдвиговый характер.

Рентгеновским анализом подтверждено существование сверхструктуры в α' -фазе [1]. Ранее это только предполагалось (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1]).

1. Tezuka S. а. о. J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, p. 931.

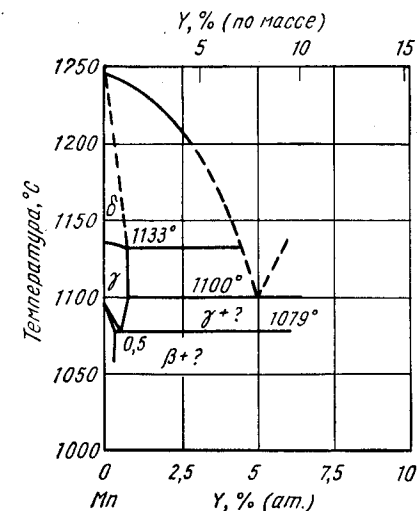


Рис. 309. Мп—Y

Mn—Zr. Марганец—цирконий *

Полная диаграмма состояния (рис. 310) построена по данным работ [1, 2] и М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1—3]). В работах [1, 2] использованы термический, металлографический и рентгеновский методы. Кроме того, в работе [2] измеряли твердость и микротвердость сплавов. Богатые Mn сплавы выплавляли в атмосфере Ag в тиглях из окиси тория [1], корунда или окиси бериллия [2]. Данные обеих работ близки. Расхождения наблюдаются только в определении

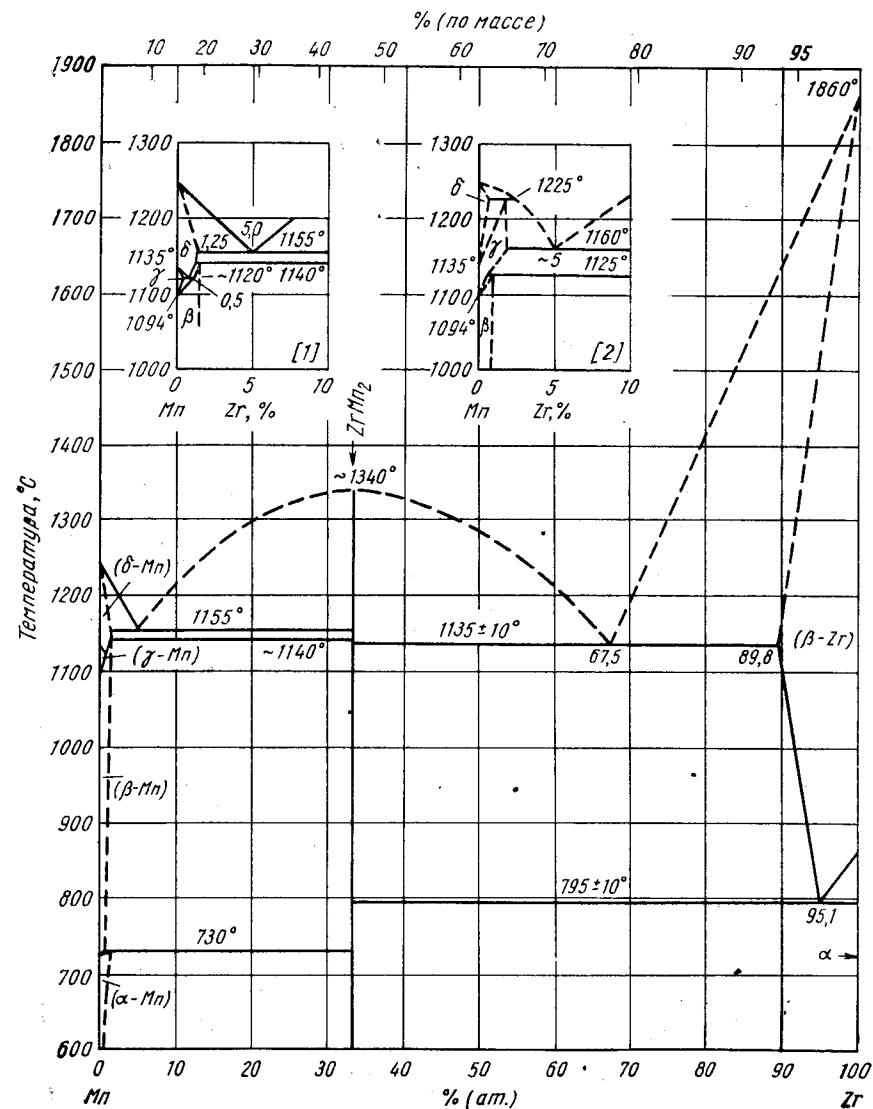


Рис. 310. Mn—Zr

характера взаимодействия при высоких температурах (см. вставки на рис. 310). В экспериментальном исследовании эквиатомных фаз со структурой о. ц. к. или типа CsCl в двойных системах фаза ZrMn не была обнаружена.

Вновь определена кристаллическая структура $ZrMn_2$: $a = 5,039 \text{ \AA}$, $c = 8,279 \text{ \AA}$ [4]. Эти данные отличаются от полученных ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2, 3]).

1. Hellawell A. J. Less—Common Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.
2. Савицкий Е. М., Копецкий Ч. В. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2422—2434.
3. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
4. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANI—6330, 1960, p. 156—158.

Mo—N. Молибден—азот *

Электроннографическим исследованием подтверждено, что Mo_2N имеет г. ц. к. решетку с периодом 4,169 А [1]. При азотировании пленки Mo в NH_3 в структуре Mo_2N наблюдается недостаток атомов Mo. Вблизи состава MoN электроннографически обнаружены две гексагональные фазы: MoN (I) пространственная группа $R\bar{3}m1$, $a = 5,72 \text{ \AA}$, $c = 5,60 \text{ \AA}$ и MoN (II), $a = 5,665 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$ [2]. Периоды решетки MoN (I) хорошо согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]). Однако для соединения указаны разные пространственные группы. Предпочтительнее данные работы [2], так как они основаны на строгой кристаллографической интерпретации результатов. О существовании MoN (II) ранее не сообщалось. Предварительные данные работ [1, 2] изложены в работе [3]. Сообщается об образовании Mo_5N_4 [4].

1. Троицкая Н. В., Пинскер З. Г. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 36—41.
2. Троицкая Н. В., Пинскер З. Г. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 43—48.
3. Пинскер З. Г. и др. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 179—181.
4. Morel R. W. F. a. o. A Study of Selected Metallic Borides, Nitrides, and Phosphides, Final Report on Contract No 80nr—80200, 1952 (?), 60 p. (AD 12451), Nucl. Sci. Abstr., 1955, v. 9, p. 3380.

**Mo—Nb.
Молибден—
ниобий**

Существование неограниченной растворимости компонентов в данной системе было проверено в работах [1—3]. С помощью металлографического анализа и измерений физических свойств сплавов, приготовленных из 98,7%-ного Nb и 99,9%-ного Mo, построена диаграмма (рис. 311) [1]. Определением температуры начала плавления четырех сплавов и чистых элементов установлено, что минимум соответствует температуре 2345—2350°C и концентрации 19,5—29,3% (ат.) [20—30% (по массе)] Mo. В работе [2] локальным рентгеноспектральным анализом диффузионных пар установлена неограниченная растворимость компонентов

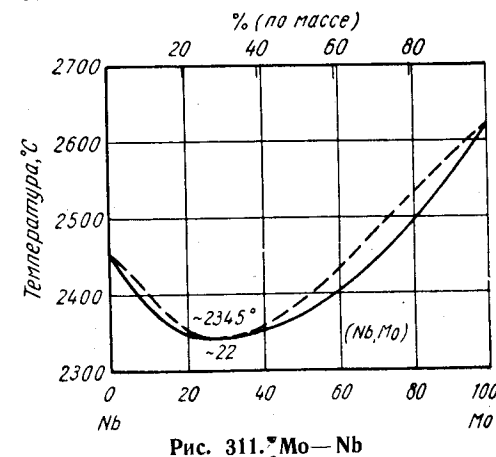


Рис. 311. Mo—Nb

при 1100° С. В работе [3] приведена зависимость параметра о. ц. к. решетки твердого раствора от состава.

1. Корнилов И. И., Полякова Р. С. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова, АН СССР, 1957, вып. 2, с. 149—153.
2. Birks L. S., Seebold R. E. J. Nucl. Mater., 1961, v. 3, p. 249—259.
3. Goldschmidt H. J., Brand J. A. J. Less—Common Metals, 1961, v. 3, p. 44—61.

0,2135
1,7865

Mo—Ni. Молибден—никель *

Металлографическим и рентгеновским методами вновь исследована система Mo—Ni в интервале 12—50% (ат.) [18—62% (по массе)] Mo и 600—1000° С. Сплавы готовили из Ni и Mo чистой соответственно 99,95 и 99,8% [1]. Положение фазовых границ и изотермических превращений (рис. 312) в общем согласуется с приведенным М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 537). Различие лишь в ходе границы растворимости Mo в Ni и особенно в быстром уменьшении растворимости вблизи температуры перитектоидного образования MoNi₄. Определенный в работе [2] солидус в интервале 0—26,4% (ат.) [0—37% (по массе)] Mo и данные, относящиеся к системе Mo—Ni—Cr [3], неплохо согласуются с результатами работ [1] и М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 537). Дилатометрическим анализом температура перитектоидного образования MoNi₄ определена равной 865° С [4].

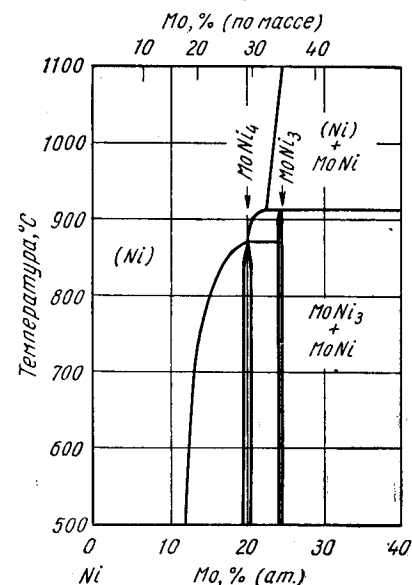


Рис. 312. Mo—Ni

Длительным старением получена фаза MoNi₄ [1]. Она имеет упорядоченную о. ц. тетрагональную решетку, $a = 5,727 \text{ \AA}$, $c = 3,566 \text{ \AA}$ [1]. Интересно, что ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [11]) соединение MoNi₄ было индцировано в предположении упорядоченной г. ц. тетрагональной решетки с практически теми же периодами! MoNi₃ имеет упорядоченную ромбическую решетку типа TiCu₃; $a = 5,064 \text{ \AA}$, $b = 4,224 \text{ \AA}$, $c = 4,448 \text{ \AA}$ [5]. В работе отмечается, что «не наблюдалось серьезных расхождений в экспериментальных и рассчитанных значениях интенсивности» [5].

Соединение MoNi изучалось в работах [1, 6—8]. В работах [1, 3] приведены данные по интенсивности и положению отражений. MoNi имеет (по крайней мере псевдотетрагональную) решетку; $a = 9,108 \text{ \AA}$, $c = 8,852 \text{ \AA}$ [7]. Структура отнесена к пространственной группе $P4_22_12$, однако автор допускает возможность отнесения ее к пространственным группам $P2_12_12$ или $P2_12_12_1$ [7]. Утверждается, что MoNi правильнее индцировать в предположении решетки типа σ -фазы (FeCr); $a = 9,36 \text{ \AA}$, $c = 4,85 \text{ \AA}$ [8]. К сожалению, автор не приводит никаких экспериментальных данных.

1. Guthrie P. V., Stansbury E. E. U. S. At. Energy Comm. ORNL—3078, 1961, 57p. Stoffel D. W.; Stansbury E. E. U. S. At. Energy Comm. AECU—3105, 1955, p. 76.

2. Михеев В. С. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1957, вып. 2, с. 154—163.
3. Смирягин А. П. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 853—859.
4. Riddle J. R. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2839, 1959, p. 300—301.
5. Saito S., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 938—941.
6. Багаряцкий Ю. А., Ивановская Л. Е. ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 339—342.
7. Shoemaker C. B. a. o. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 585—587.
8. Obrowski W. Naturwissenschaften, 1959, Bd 46, S. 490.

0,7779
1,2221

Mo—O. Молибден—кислород

Рентгенографически в системе обнаружено восемь соединений: Mo₃O [1], MoO₂ [2], Mo₄O₁₁ [3], Mo₁₇O₄₇ [4, 5], MoO_{2,80} [4], Mo₈O₂₃, Mo₉O₂₆ [6] и MoO₃ [7—9].

Наиболее полное рентгенографическое исследование соединений, лежащих в интервале от MoO₂ до MoO₃ при температурах 500—800° С, выполнено в работе [4]. Образцы для исследования получали спеканием Mo или MoO₂ с MoO₃. Обнаружено семь промежуточных фаз: η - и γ -Mo₄O₁₄, Mo₁₇O₄₇, MoO_{2,80}, Mo₈O₂₃, ξ - и β' -Mo₉O₂₆. Ни одна из этих фаз не имеет широкой области гомогенности. Выше 800° С стабильны только MoO₂ и MoO₃. В работе [4] эти соединения показаны на фазовой диаграмме, однако характер трехфазового равновесия не выяснен. Температурные интервалы существования обеих фаз (см. ниже) согласуются между собой, что позволяет предположить наличие между ними эвтектоидного или перитектоидного превращения.

Mo₃O имеет дефектную г. ц. к. решетку типа BiF₃, $a = 5,549 \text{ \AA}$. Состав фазы Mo₃O точно не определен и содержание кислорода в ней может отличаться от стехиометрического. Выше 1100° С соединение нестабильно [1].

MoO₂ имеет моноклинную решетку; $a = 5,608 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 4,842 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 5,517 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\beta = 119,75 \pm 0,07^\circ$ [2, 10].

Mo₄O₁₁ существует в двух модификациях: до 615° С моноклинной; $a = 24,54 \text{ \AA}$, $b = 5,439 \text{ \AA}$, $c = 6,701 \text{ \AA}$, $\beta = 94,28^\circ$ и в интервале 615—800° С — ромбической; $a = 24,49 \text{ \AA}$, $b = 5,457 \text{ \AA}$, $c = 6,752 \text{ \AA}$ [4*].

Mo₁₇O₄₇, образовавшийся при температурах до 600° С, имеет ромбическую решетку; $a = 21,61_5 \text{ \AA}$, $b = 19,63_2 \text{ \AA}$, $c = 3,951 \text{ \AA}$. Выше 630° С Mo₁₇O₄₇ переходит в Mo₈O₂₃ [4, 5].

MoO_{2,80} получен при 500—530° С, однако он, по-видимому, не стабилен при этих температурах, так как распадается на Mo₁₇O₄₇ и MoO₃ при выдержке в этом интервале температур. Решетка соединения тетрагональная; $a = 49,99 \text{ \AA}$, $c = 3,937 \text{ \AA}$ [4]. Mo₈O₂₃ распадается в интервале 785—800° С с образованием MoO₃ и ромбического Mo₄O₁₁. При более низких температурах (650° С) Mo₈O₂₃ стабилен. Окисел имеет моноклинную решетку; $a = 16,88 \text{ \AA}$, $b = 4,052 \text{ \AA}$, $c = 13,39 \text{ \AA}$, $\beta = 73,81^\circ$ [6, 11].

Mo₉O₂₆ существует в двух модификациях: триклинной (600—750° С); $a = 8,145 \text{ \AA}$, $b = 11,89 \text{ \AA}$, $c = 19,66 \text{ \AA}$, $\alpha = 95,47^\circ$, $\beta = 90,39^\circ$, $\gamma = 109,97^\circ$ [4*] и моноклинной (750—780° С); $a = 16,80 \text{ \AA}$, $b = 4,039 \text{ \AA}$, $c = 14,58 \text{ \AA}$, $\beta = 95,43^\circ$ [6, 11].

При 550° С триклинная модификация распадается на моноклинный Mo₄O₁₁ и MoO₃. Моноклинная модификация распадается при 785—800° С на ромбический Mo₄O₁₁ и MoO₃ [4].

MoO₃ имеет ромбическую решетку; $a = 3,966 \text{ \AA}$, $b = 13,88 \text{ \AA}$, $c = 3,703 \text{ \AA}$ [7, 10]; $a = 3,962 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$, $c = 3,701 \text{ \AA}$ [8]; $a = 3,93 \text{ \AA}$, $b = 13,97 \text{ \AA}$, $c = 3,67 \text{ \AA}$ [9]; $a = 3,9628 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$, $c = 3,6964 \text{ \AA}$ [12]. Окисел плавится при 797° С [13].

* Здесь приведены наиболее поздние (1961 г.) данные из опубликованных А. Mag-nelli, а. о. из Университета г. Упсала в Швеции.

- Schönberg N. Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 617—619.
- Magneli A. Arkiv Kemi, Mineral., Geol., 1947, v. 24A (2).
- Magneli A. Acta Chem. Scand., 1948, v. 2, p. 861.
- Kihlberg L. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 954—962.
- Kihlberg L. Acta Chem., Scand., 1960, v. 14, p. 1612—1622.
- Magneli A., Anderson G. Acta Chem. Scand., 1948, v. 2, p. 501.
- Magneli A., Anderson G. Acta Chem. Scand., 1950, v. 4, p. 793.
- Bräckken H. Z. Krist., 1931, Bd 78, S. 484.
- Wooster N. Z. Krist., 1931, Bd 80, S. 504.
- Magneli A. a. o. Anal. Chem., 1952, v. 24, p. 1998—2000.
- Magneli A. a. o. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1382.
- Westman S., Magneli A. Acta Chem. Scand., 1958, v. 12, p. 363—364.
- Бабаджан А. А. Труды Института металлургии, УФАН СССР, 1957, т. 1, с. 74—79.

1,7028
0,2972

Mo—Os. Молибден—осмий *

Рентгеновским и металлографическим методами изучены сплавы с 0—25% (ат.) Os [1]. Температуры плавления определяли оптическим методом в ходе дуговой плавки. Твердый раствор на основе Mo образует эвтектику с σ -фазой,

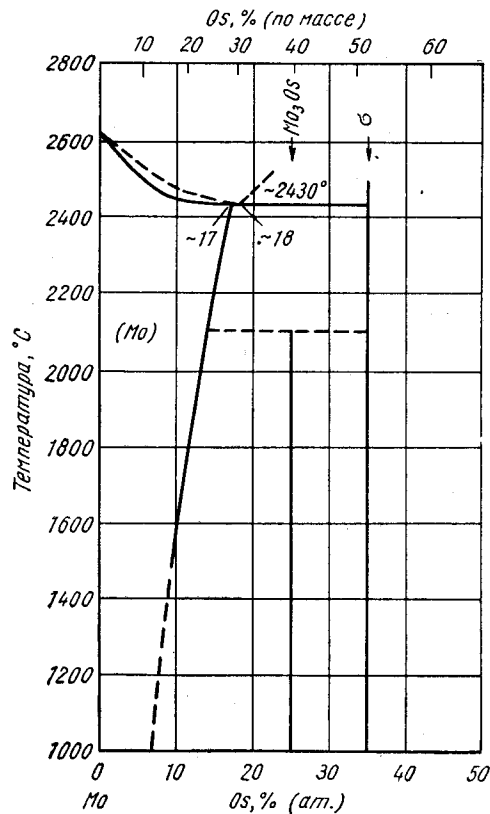


Рис. 313. Mo—Os

расположенную при $\sim 2430^\circ\text{C}$ и 18% (ат.) Os. После отжига при 2000°C и ниже сплавы имеют двухфазную структуру твердого раствора на основе Mo и соединения Mo_3Os . Судя по этим данным, в интервале между 2000 и 2430°C происходит перитектоидная реакция $(\text{Mo}) + \sigma \rightleftharpoons \text{Mo}_3\text{Os}$. Этот вывод согласуется с работой [2], в которой было обнаружено, что литые сплавы имеют структуру σ -фазы [35% (ат.) Os]. Сплав с 75% (ат.) Os имел однофазную структуру, однако после отжига при 1000°C в нем образовалась неизвестная фаза [2]. Это указывает на большую растворимость Mo в Os при высоких температурах.

Приведенная на рис. 313 диаграмма построена по данным работ [1, 2]; она неплохо согласуется с данными ранних работ (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [1, 2]).

Периоды решетки тетрагональной σ -фазы: $a = 9,63_8 \text{ \AA}$, $c = 4,96_8 \text{ \AA}$ [1, 2].

- Baird J. D. a. o. Plansee Proceedings, 1958, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 371—389.
- Knapton A. G. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.

0,4910
1,5090

Mo—P. Молибден—фосфор *

MoP — имеет гексагональную решетку, изоморфную WC; $a = 3,230 \text{ \AA}$, $c = 3,207 \text{ \AA}$ [1]. Это согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]).

- Bachmayer K. a. o. Monatsh. Chem., 1955, Bd 86, S. 39—43.

1,6656
0,3344

Mo—Pb. Молибден—свинец *

Растворимость Mo в жидком Pb при 1206°C не превышает 11% (ат.) [0,005% (по массе)] Mo [1].

- Alden T. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 15—17.

1,9539
0,0461

Mo—Pd. Молибден—палладий *

Диаграмма на рис. 314 построена по данным металлографического и рентгеновского исследований спеченных сплавов высокой чистоты [1]. Предельная

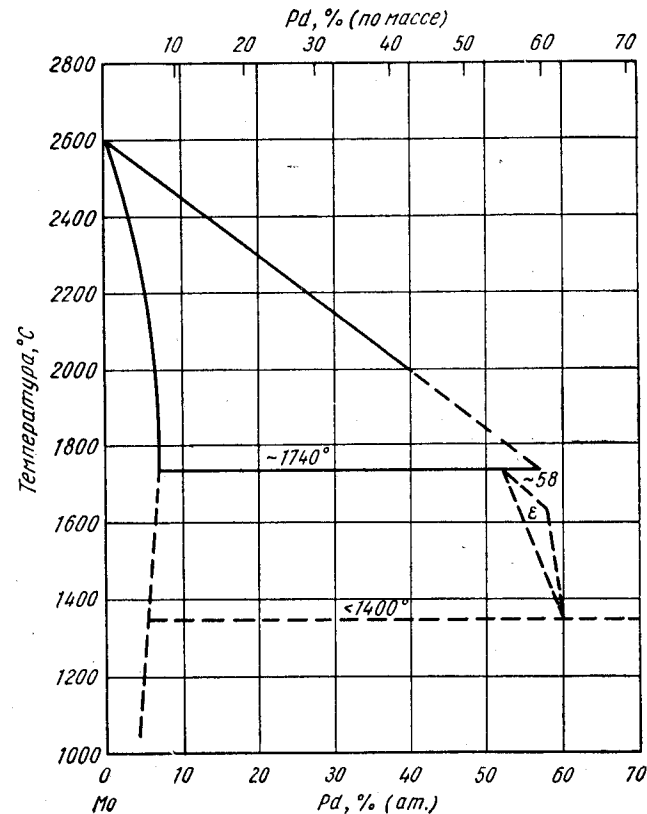


Рис. 314. Mo—Pd

растворимость Pd в Mo составляет около 6% (ат.), что противоречит данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]). При 1740°С и ~58% (ат.) Pd происходит перитектическая реакция образования г. к. фазы, обозначенной ε. Металлографическим анализом установлено, что ε-фаза существует в интервале 50—60% (ат.) Pd и испытывает эвтектичный распад ниже 1400°С. При понижении температуры граница (Mo + ε)/ε сдвигается в сторону более высоких содержаний Pd. Сплав с 58,3% (ат.) Pd был гомогенным после отжига при 1660 и 1715°С и двухфазным после отжига при 1615°С. В Pd растворяется несколько более 40% (ат.) Mo [1], что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). Форма кривой ликвидуса и трехфазные реакции с участием жидкости, δ-фазы и твердого раствора на основе Pd не изучены.

1. Howarth C. W., Hume-Rothery W. J. Inst. Metals, 1958—1959 v. 87, p. 265—269.

1,6598
0,3402

Mo—Po. Молибден—полоний

Молибден не взаимодействует с парами Po при температурах до 700°С [1].

1. Wotteman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

1,6915
0,3085

Mo—Pt. Молибден—платина *

В работе [1] подтвержден предложенный ранее характер взаимодействия фаз (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [3]). Предположительная диаграмма (рис. 315) построена в работе [2]. Кривая ликвидуса построена путем регистрации начала оплавления с помощью оптического пирометра. Обнаружены две промежуточные фазы: г. к. ε-фаза и α₁-фаза и тетрагональная модификация твердого раствора на основе Pt. Границы твердых фаз показаны очень неточно. На рис. 315 граница [(Mo) + ε]/ε проходит при ~28% (ат.) Pt. В работах [2] и у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]) сплавы этого состава однофазны. В то же время, согласно работе [1], эта граница проходит при 35% (ат.) Pt. ε-фаза плавится конгруэнтно при 2100°С. Эвтектика Ж ↔ (Mo) + ε расположена при 1900°С. Богатые платиной сплавы испытывают перитектическое превращение Ж + ε ↔ (Pt) при ~1850°С [2].

В работе [3] также определен ликвидус системы. Учитывая то, что объемы исследований [2, 3] более ограничены, совпадение результатов следует считать превосходным. Согласно работе [3], в системе имеется лишь одна промежуточная фаза, плавящаяся конгруэнтно при

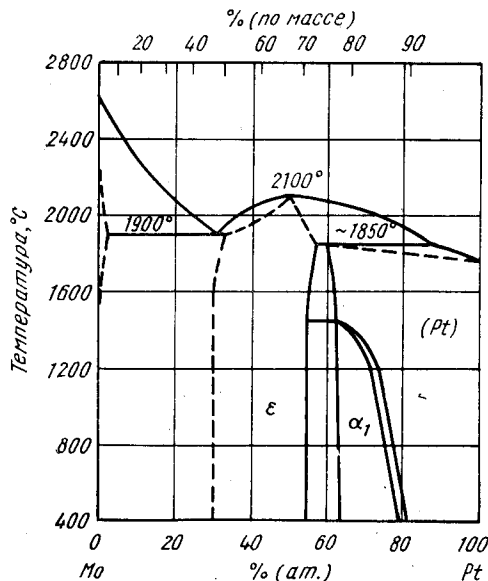


Рис. 315. Mo—Pt

температурах ~2000 и ~2200°С по данным [4]. Температура эвтектики Ж ↔ (Mo) + ε составляет ~2080°С. Сообщается, что сплавы, богатые Pt, испытывают перитектическую реакцию [3].

Предельная растворимость Mo в Pt составляет ~27% (ат.) [15% (по массе)] [4, 5]. Эти данные расходятся с результатами работ [1, 2] и М. Хансена, К. Андерко (см. т. II [3]). При добавке Mo период решетки Pt уменьшается [4, 5].

Необходимы дальнейшие работы для выяснения взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

1. Knapp A. G., J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
2. Knapp A. G., Planseeber. Pulvermet., 1959, Bd 7, S. 2—3.
3. Nishimura H. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1958, v. 22, p. 425—428.
4. Kimura H. Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Tokyo), 1960, v. 2 (1), p. 30—36.
5. Nishimura H., Kimura H. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1959, v. 23, p. 616—620.

1,5982
0,4018

Mo—Pu. Молибден—плутоний

Mo и Pu образуют простую диаграмму эвтектического типа [1—3]. Эвтектика расположена вблизи Pu. Для температуры эвтектики приводится значение 590°С [3].

Температуры аллотропических превращений, приведенные в работе [2], заимствованы, по-видимому, из работы [4]. В работе [2] не наблюдалась эвтектическая микроструктура.

Высказано предположение, что понижение температуры плавления может быть связано с примесными элементами.

1. Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959, ser. V., v. 2, p. 579—599.
2. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», University of Chicago Press, Chicago, 1961, Coffinberry A. S., Miner W. N. (eds.), p. 240—254.
3. Бочвар А. А. и др. Ядерное горючее и материалы. Вторая международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3, 1959, с. 376—395; см. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», Coffinberry A. S. and Miner W. N. (eds), University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 255—264.
4. Jette E. R. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 365—368.

1,7118
0,2882

Mo—Re. Молибден—рений *

Диаграмма состояния системы построена в работах [1—3]. Предпочтение следует отдать диаграмме из работы [1] (рис. 316), основанной на более обширном исследовании. На вставке показана часть диаграммы по работе [2], предварительные данные которой опубликованы в работе [4]. В работах [1, 3] использовали Mo и Re «высокой чистоты». Исходные компоненты в работе [2] имели чистоту 99,8%. В работах [1—3] использовали металлографический и рентгеновский анализы и оптическую пирометрию, в работе [2] кроме того определяли электропроводность и твердость.

В общих чертах три диаграммы согласуются между собой. В работах [2, 3] не показан эвтектичный распад σ-фазы, однако в работе [3] не проводили отжига при температурах ниже 1200°С, а в работе [2] — ниже 1100°С. Эвтектика расположена при 50% (ат.) Re и 2440°С [1] и при 48,9% (ат.) [65% (по массе)] Re и 2505°С [3]. В работе [2] на кривых ликвидуса и солидуса в области сплавов, богатых Mo, показан минимум, расположенный при 2450 ± 30°С и 28—33,5% (ат.)

[43—46% (по массе)] Re и перитектика $\text{Ж} + \sigma \rightleftharpoons (\text{Mo})$ при 42% (ат.) Re и $2500 \pm 25^\circ \text{C}$. Для перитектики $\text{Ж} + (\text{Re}) \rightleftharpoons \sigma$ приводится значение 72% (ат.) Re, 2520°C [1], 62% (ат.) Re, $2570 \pm 25^\circ \text{C}$ [2] и 68% (ат.) Re (приблизительно), 2645°C [3]. Перитектоидное превращение $\sigma + (\text{Re}) \rightleftharpoons \chi$ происходит при 76% (ат.) Re, 1850°C [1], 78% (ат.) Re, $\sim 1850^\circ \text{C}$ [2] и 75% (ат.) Re, 2080°C [3].

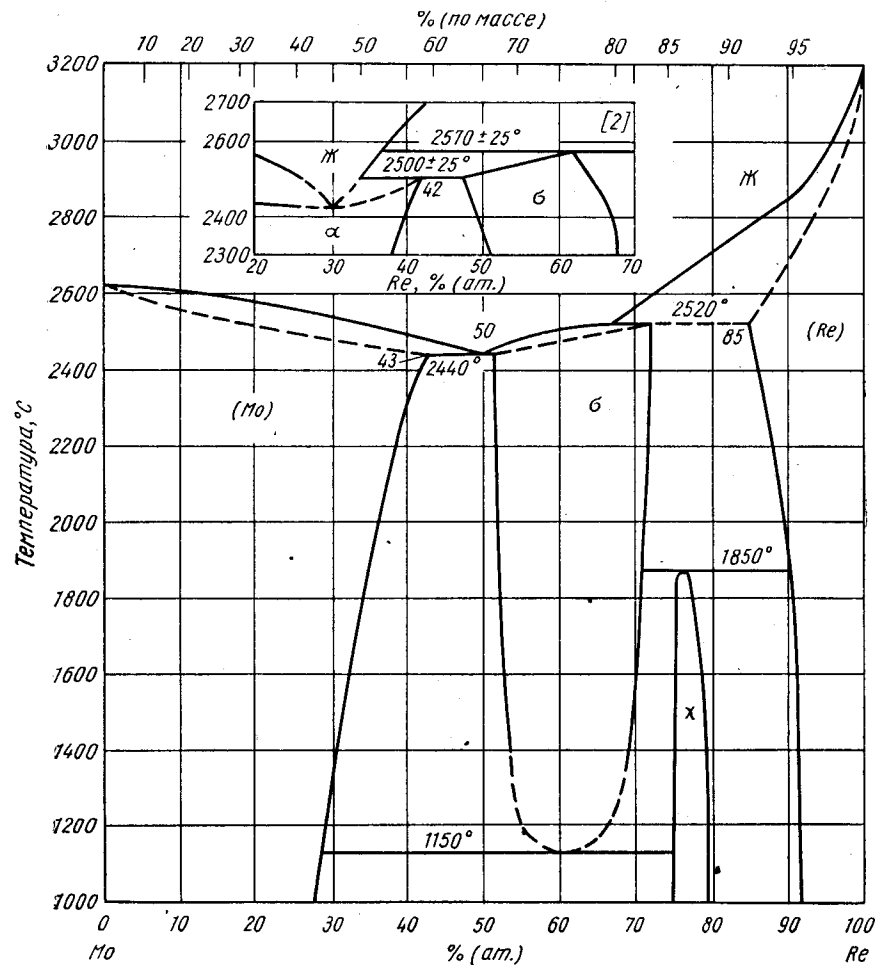


Рис. 316. Mo—Re

Растворимость Mo в Re составляет 15% (ат.) при 2520°C [1] $\sim 17,7\%$ (ат.) [10% (по массе)] при $2570 \pm 25^\circ \text{C}$ [2] и $\sim 20,9\%$ (ат.) [12% (по массе)] при 2645°C [3]. В системе обнаружены только две промежуточные фазы [1—3]: σ -фаза (Mo_2Re_3), гомогенная в широком интервале температур, и χ -фаза, обозначенная как MoRe_3 [3] и имеющая небольшую область гомогенности.

Mo_2Re_3 имеет тетрагональную решетку; $a = 9,54 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$ [5]; $a = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 4,98 \text{ \AA}$ [6]; $a = 9,588 \text{ \AA}$, $c = 4,983 \text{ \AA}$ [7]. χ -фаза имеет кубическую решетку изотипную с α -Mn [1], $a = 9,55 \text{ \AA}$ [5].

1. Кнаптон А. Г. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 62—64.
2. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 424—434.
3. Dickinson J. M., Richardson L. S. Trans. ASM, 1959, v. 51, pp. 1055—1066; дискуссия, p. 1067—1071.
4. Савицкий Е. М., Тылкина М. А. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 820—837.
5. Агеев Н. В., Шехтман В. Ш. Изв. АН СССР, сер. физ., 1959, т. 23, с. 650—651.
6. Niemiec J. Trzebiatowski W. Bull. Acad. Polon. Sci., Classe III 1956, v. 4, p. 601—603.
7. Кнаптон А. Г. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.

$\bar{1},9696$
 $0,0304$

Mo—Rh. Молибден—родий *

Диаграмма (рис. 317) построена в результате рентгеновского и металлографического исследования спеченных сплавов высокой чистоты, содержащих 0—40% (ат.) Rh [1] и 40—100% (ат.) Rh [2].

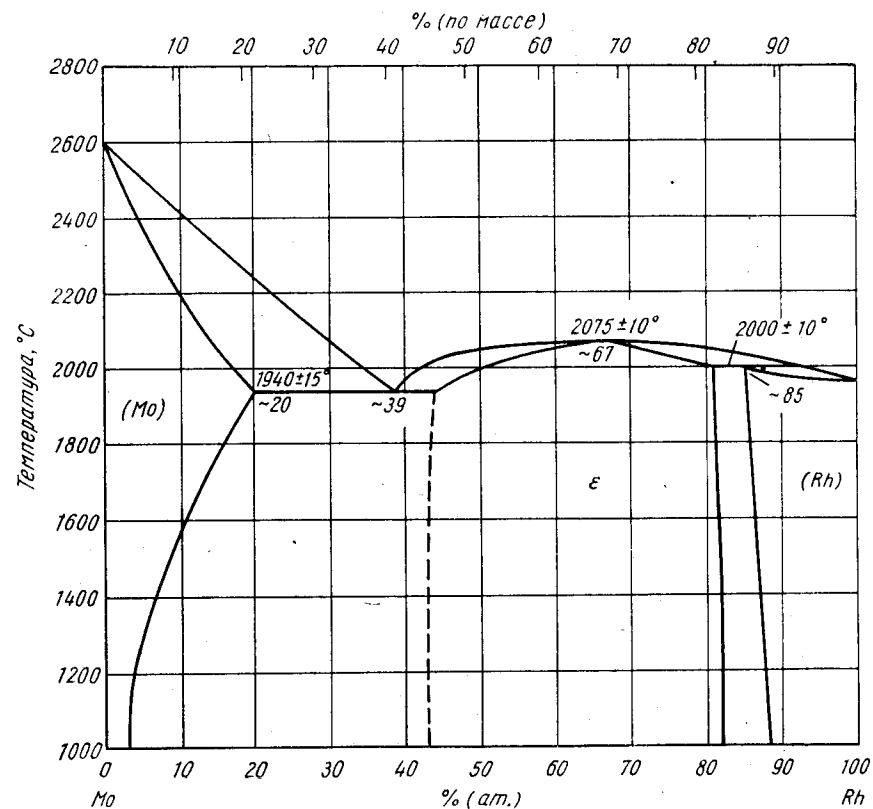


Рис. 317. Mo—Rh

При низких температурах растворимость Rh в Mo невелика, что подтверждает данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). При повышении температуры она увеличивается, достигая $\sim 20\%$ (ат.) при температуре эвтектики ($1940 \pm 15^\circ \text{C}$) [2].

Концентрация эвтектики составляет $\sim 39\%$ (ат.) Rh. Предельная растворимость Mo в промежуточной фазе ϵ лежит в пределах 52–57% (ат.) Mo. ϵ -фаза имеет гексагональную решетку; $a = 2,757 \text{ \AA}$, $c = 4,426 \text{ \AA}$ при максимальном содержании Mo [1]; $a = 2,746 \text{ \AA}$, $c = 4,389 \text{ \AA}$ при 58,3% (ат.) Rh [1]; $a = 2,7673 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c = 4,4589 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ в двухфазном Mo + ϵ сплаве, отожженном при 1500°C [2]. Увеличение содержания Rh в пределах однофазной области ϵ приводит к уменьшению периода решетки ϵ -фазы. Концентрационная зависимость c/a проходит через минимум вблизи 75% (ат.) Rh [2].

Однофазная область ϵ простирается примерно от 45 до 82% (ат.) Rh [2]. Температура плавления ϵ -фазы достигает максимума ($2075 \pm 10^\circ \text{C}$) при $\sim 67\%$ (ат.) Rh [2]. При увеличении содержания Rh температура плавления понижается до $2000 \pm 10^\circ \text{C}$, отвечающей перитектической реакции $\text{Ж [92\% (ат.) Rh]} + \epsilon$ [81% (ат.) Rh] \rightleftharpoons (Rh) [85% (ат.) Rh] [2].

1. Haworth C. W., Hume-Rothery W. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 265—269.
2. Anderson E., Hume-Rothery W. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 19—28.

1,9747
0,0253

Mo—Ru. Молибден—рутений *

Приведенная на рис. 318 диаграмма построена по данным рентгеновского и микроскопического анализов [1]. В области ликвидуса Mo и Ru образуют простую диаграмму эвтектического типа. Температура плавления Ru определена равной $2310 \pm 20^\circ \text{C}$. С понижением температуры растворимость Ru в Mo уменьшается и при 1500°C составляет $\sim 13\%$ (ат.). Растворимость Mo в Ru также уменьшается с понижением температуры, но не так резко, как растворимость Ru в Mo. Подтверждено существование σ -фазы (Mo_5Ru_3), обнаруженной ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1—5]). σ -фаза образуется при $1920 \pm 10^\circ \text{C}$ и $37 \pm 1\%$ (ат.) Ru по перитектоидной реакции между твердыми растворами Mo и Ru.

Периоды решетки тетрагональной σ -фазы при содержании Ru 37,5% (ат.) составляют $a = 9,5575 \text{ \AA}$, $c = 4,9346 \text{ \AA}$. При 18,68% (ат.) Ru о. ц. к. решетка твердого раствора на основе Mo имеет $a = 3,1251 \text{ \AA}$. Периоды г. к. решетки твердого раствора Mo в Ru равны: $a = 2,7478 \text{ \AA}$, $c = 4,4103 \text{ \AA}$ [при 41,45% (ат.) Mo]. Зависимость периода решетки Ru от содержания Mo близка к правилу Вегарда. Уменьшение периода решетки Mo при добавке Ru не так велико, как предполагалось вначале.

1. Anderson E., Hume-Rothery W. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 443—450.

0,4760
1,5240

Mo—S. Молибден—сера *

Полученный химическим путем сульфид MoS_2 имеет переменный состав. При нагревании он теряет избыток S и связанную H_2O и при 350°C превращается в ромбоэдрический MoS_2 , также переменного состава. При дальнейшем повышении температуры ромбоэдрический MoS_2 переходит в гексагональный [1].

MoS_2 высокой чистоты плавится выше 1800°C [2]. Это не согласуется с данными работы [3] (1185°C) и М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [7]). Основываясь на экспериментах по спеканию [2], автор предлагает температуру плавления, равную $\sim 2375^\circ \text{C}$.

Синтетический MoS_2 имеет ромбоэдрическую решетку [4]. Периоды эквивалентной гексагональной решетки равны: $a = 3,16 \text{ \AA}$, $c = 18,36 \text{ \AA}$ [4]. Периоды a синтетического и природного MoS_2 равны, а период c синтетического MoS_2

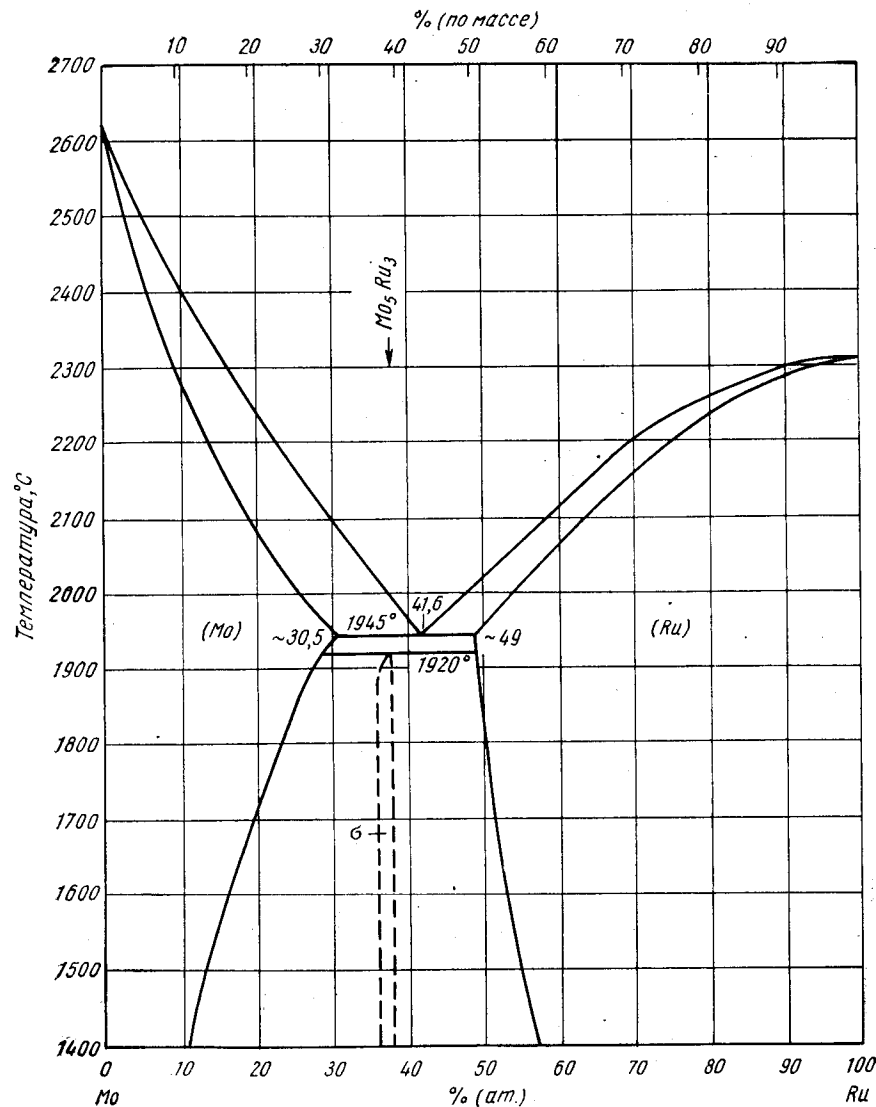


Рис. 318. Mo—Ru

в 1,5 раза больше, чем природного. Это — результат различной упаковки атомов. Единого мнения о характере упаковки нет [4, 5]. При изучении структуры MoS_2 , полученного различными методами, обнаружен второй синтетический дисульфид, также имеющий гексагональную решетку с периодом c большим, чем у естественного гексагонального MoS_2 . Изменения в структуре новой модификации объясняются статистическим чередованием гексагональной и ромбоэдрической упаковки.

Mo_2S_3 имеет моноклинную решетку; $a = 8,633$ Å, $b = 3,208$ Å, $c = 6,902$ Å, $\beta = 102,43^\circ$ [7].

1. Роде Е. Я., Лебедев Б. А. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1189—1197.
2. Саппон Р. Nature, 1959, v. 183, p. 1612—1613.
3. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 2239; см. [1].
4. Bell R. E., Herfert R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3351—3354.
5. Семилетов С. А. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 536—540.
6. Зеликман А. Н. и др. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 389—394.
7. Jellinek F. Nature, 1961, v. 192, p. 1065—1066.

0,0846
1,9154

Mo—Se. Молибден—селен *

MoSe_2 получен спеканием стехиометрической смеси Mo и Se чистой соответственно 99 и 99,9% при 700°C [1]. MoSe_2 имеет гексагональную решетку, возможно, изотипную с MoS_2 ; $a = 3,29_1$ Å; $c = 12,9_1$ Å. Судя по измерению плотности, на элементарную ячейку приходится две формульные единицы [1].

1. Украинский Ю. М., Новоселова А. В. ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 1136—1137.

0,5335
1,4665

Mo—Si. Молибден—кремний *

В настоящее время считается, что соединение, идентифицированное ранее как Mo_5Si , имеет формулу Mo_5Si_3 . Структура его изотипна с тетрагональным силицидом Cr_5Si_3 [1, 2]. Более точно периоды решетки Mo_5Si_3 определены в работе [2]: $a = 9,642 \pm 0,005$ Å, $c = 4,905 \pm 0,005$ Å.

Граница MoSi_2 со стороны Mo расположена при $67,1 \pm 1,0\%$ (ат.) [3]. До 720°C она идет вертикально. MoSi_2 находится в равновесии с Mo_5Si_3 .

1. Aronson B. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1107—1110.
2. Dauben C. H. a. o. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 443—445.
3. Amberg S. Monatsh. Chem., 1960, Bd 91, S. 412—425.

1,7246
0,2754

Mo—Ta. Молибден—тантал *

Линейный ход концентрационной зависимости т. э. д. с. до 20% (ат.) [32% (по массе)] Ta указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов [1]. Это согласуется с ранними работами (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [1—3]).

1. Панченко Е. В., Струг Е. М. Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 5, с. 177—180.

1,9904
0,0096

Mo—Tc. Молибден—технеций

Рентгеновским методом исследован сплав Tc, последовательно разбавляющийся молибденом [1]. Вблизи эквиатомной концентрации обнаружена структура β -W, а при 75% (ат.) Mo-структура тетрагональной σ -фазы [1]. Периоды решетки не приведены.

Исследовалась сверхпроводимость сплавов Mo—Tc [2]. Авторы предполагают, что в системе Mo—Tc образуются фазы аналогичные фазам системы Mo—Re.

206

1. Darby J. B. (Jr.) Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.
2. Compton V. B. a. o. Phys. Rev., 1961, v. 123, p. 1567—1568.

1,8762
0,1238

Mo—Te. Молибден—теллур *

В работах [1, 2] проведен полный структурный анализ MoTe_2 . Соединение имеет гексагональную решетку: $a = 3,5182 \pm 0,0014$ Å, $c = 13,9736 \pm 0,0040$ Å [1] или $a = 3,519 \pm 0,001$ Å, $c = 13,964 \pm 0,004$ Å [2], пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$. В работе [1] MoTe_2 получен сухим синтезом при 460°C с последующим отжигом при 600°C . Исходными компонентами были Mo и Te чистой соответственно 99,9 и 99,999%. В работе [2] соединение синтезировано при 1100°C с последующей гомогенизацией при этой температуре; исходные Te и Mo имели чистоту 99,999%. Плотность MoTe_2 $7,681 \pm 0,018$ [1] или $7,8 \pm 0,2$ г/см³ [2]. Плотность, рассчитанная по рентгеновским данным, равна $7,78$ г/см³.

В интервале от комнатной температуры до 1200°C MoTe_2 не испытывает изотермических превращений [1]. Соединение не плавится в исследованном интервале температур, что согласуется с данными М. Хансена, К. Андерко (см. т. II [1]).

1. Knorr O., MacDonald R. D. Canad. J. Chem., 1961, v. 39, p. 897—904.
2. Puotinen D., Newnham R. E. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 691—692.

1,6163
0,3837

Mo—Th. Молибден—торий *

Авторы работы [1], цитируя данные неопубликованных отчетов, подтверждают высказанные ранее предположения об отсутствии в системе промежуточных фаз. Согласно результатам термического, рентгеновского и металлографического анализов и измерения электросопротивления, Mo и Th образуют простую эвтектическую систему с эвтектикой, расположенной при 1380°C и 15,4% (ат.) [7% (по массе)] Mo. При добавке Mo аллотропическое превращение Th происходит в области расположения эвтектоида (1358°C и $< 0,24\%$ (ат.) [0,1% (по массе)] Mo). При 1325°C растворимость Th в Mo не обнаружена [2].

1. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 118.
2. Larsen W. L. a. o. U. S. At. Energy Comm. IS—500, 1962, M34—M35.

0,3017
1,6983

Mo—Ti. Молибден—титан *

Работы [1—8] посвящены изучению кинетики образования и структуре метастабильной ω -фазы, возникающей при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращении богатых титаном сплавов. В работах [1, 2] рассматривается также мартенситная α' -фаза и ее влияние на свойства сплавов.

Определением постоянной Холла подтверждено существование непрерывного ряда твердых растворов между β -Ti и Mo и обнаружены эффекты, указывающие на существование соединений в сплавах состава Ti_4Mo , Ti_3Mo и TiMo_4 [8]. Однако при исследовании диффузного рассеяния рентгеновских лучей в системе не обнаружено каких-либо соединений или сверхструктур, хотя степень ближнего порядка при медленном охлаждении повышается [9].

Максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние ($3,7^\circ\text{K}$) обладает сплав с $\sim 84\%$ (ат.) Ti [10].

207

- Knorr W., Scholl H. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 605—612.
- Bungardt K., Rüdinger K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 120—135.
- Багаряцкий Ю. А. и др. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 593—596.
- Агеев Н. В., Петрова Л. А. Сб. «Титан и его сплавы». Изд-во АН СССР, 1958, с. 3—16.
- Lohberg K., Westphal H. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 82.
- Lohberg K., Westphal H. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 449—455.
- Sprachner S. A. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 57—59.
- Грум-Гржимайло Н. В., Громова В. Г. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2426—2428.
- Duroy J. M., Averbach V. L. Acta Met., 1961, v. 9, p. 755—763.
- Blaugher R. D. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 21, p. 252—255.

1,6053
0,3947

Мо—U. Молибден—уран *

Система вновь исследована при температурах 0—900° С в интервалах концентраций: 0—36 [1], 0—45 [2], 0—100 [3], 15—36 [4] и 2—30% (ат.) Мо [5]. В работе [1] использованы электролитический U высокой чистоты и технический Мо. Суммарное содержание примесей в сплавах, изученных в работе [5], составляло 0,17%. Исследования проводились рентгеновским, металлографическим, термическим и калориметрическими методами, определялись твердость и электросопротивление сплавов.

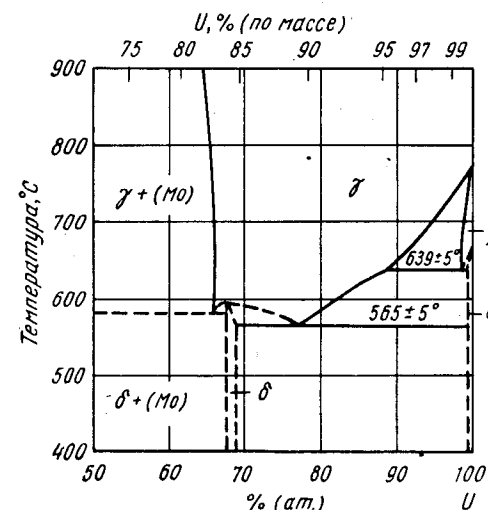


Рис. 319. Мо—U

можно построить и диаграмму типа той, которая приведена в работе [1]. При построении диаграммы в работе [3] были использованы данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [7, 8]). На этой диаграмме показан перитектоидный распад γ -U при 1290° С и 40% (ат.) Мо, что хорошо согласуется с данными М. Хансена, К. Андерко (см. т. II [1]).

Эвтектоидное превращение β -U по различным данным происходит при: 639 ± 5° С и 1,2% (ат.) Мо [1]; 648° С и 1,3% (ат.) Мо [2]; 635° С и 3% (ат.) Мо [3] и 665° С и ~1% (ат.) Мо [5]. Растворимость Мо в α -U при эвтектоидной температуре составляет, % (ат.): 0,18 [1]; 0,2 [2], 2,4 [3] и 0,7 [5]. Эвтектоидное превращение γ -U (при большем содержании U) происходит при 565 ± 5° С и 22,6% (ат.) [10,5% (по массе)] Мо [1]; 572° С и 22% (ат.) Мо [2]; 560° С и 22% (ат.) Мо [3]; 573° С и 24% (ат.) Мо [4]. Предельное содержание Мо в двух-

фазной области $\gamma + \beta$ равно: 11% (ат.) при 639° С [1]; 8% (ат.) при 650° С [2]; 6% (ат.) при 635° С [3] и ~6% (ат.) при 665° С [5].

Конгруэнтное превращение δ -фазы происходит при 595° С и 32,4% (ат.) [16,2% (по массе)] Мо [1]; 605° С и 33,3% (ат.) Мо [2]; 615° С и 33,3% (ат.) Мо [3]. Второй γ -эвтектоид расположен при 580° С и 34,2% (ат.) [17,3% (по массе)] Мо [1]; 600° С и 35% (ат.) Мо [2]; 605° С и 37% (ат.) Мо [3]. Перитектоидная реакция $\delta \leftrightarrow \gamma + (Mo)$ происходит при 612° С и ~32,5% (ат.) Мо [4].

Периоды о. ц. решетки тетрагональной δ -фазы составляют $a = 3,427 \pm 0,0010$ А, $c = 9,854 \pm 0,001$ А [1].

- Dwight A. E. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 81—87.
- Иванов О. С. и др. Сб. «Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием». Атомиздат, 1961, с. 68—86; Иванов О. С. и др. Там же, с. 48—67.
- Конобеевский С. Т. и др. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1958, т. 3. Ядерное горючее и реакторные материалы. Атомиздат, 1959, с. 396—413.
- Boström W. A., Halteman E. K. Proc. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2d, Philadelphia, 1957, «Advances in Nuclear Engineering», Pergamon Press, N. Y., 1957, v. 11, p. 184—193; Boyle R. F., Halteman E. K. U. S. At. Energy Comm. WAPD—BT—10, 1958, p. 101—109.
- Bellot J. a. o. Mem. Sci. Rev. Met., 1959, v. 56, p. 301—306; Bellot J. a. o. Metaux (Corrosion—Ind.), 1958, v. 33, p. 343—351.

0,2749
1,7251

Мо—V. Молибден—ванадий *

Мо и V образуют непрерывный ряд твердых растворов [1—3]. Металлографическим анализом шести сплавов, выплавленных в дуговой печи и отожженных при 900° С, показано, что непрерывность твердого раствора сохраняется при температурах значительно ниже солидуса [2]. Диаграмма плавкости (рис. 320)

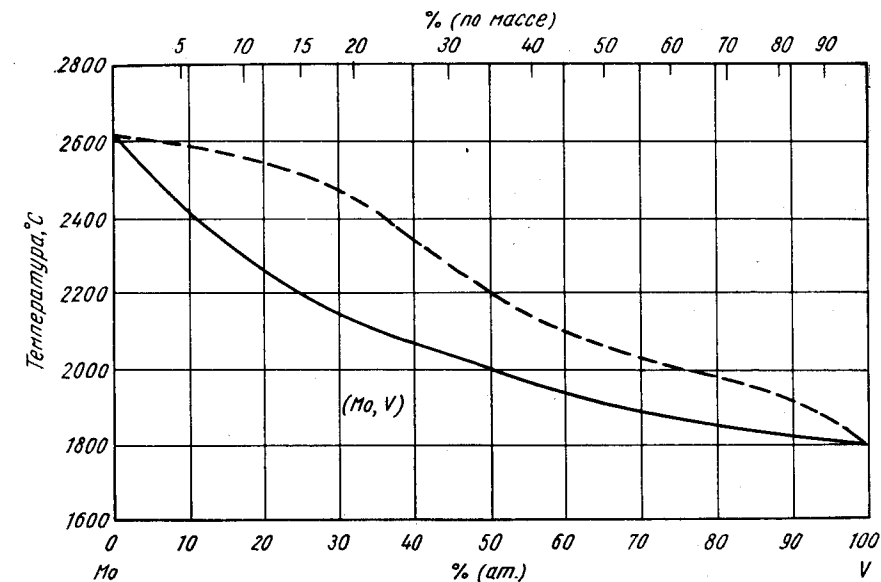


Рис. 320. Мо—V

построена в результате исследования сплавов, выплавленных в дуговой печи из алюминотермического V и Mo чистой 99%. Образцы подвергали прямому электронагреву в условиях абсолютно черного тела. Температура солидуса соответствовала началу оплавления образца, а температура ликвидуса — нарушению электрического контакта.

1. Барон В. В. и др. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 4, с. 36—40.
2. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—482, 1959, 69p.; Komjathy S. J. Less—Common Metals, 1961, v. 3, p. 468—488.
3. Sprenger F. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 592—596.

1,7174
0,2826

Mo—W. Молибден—вольфрам *

Судя по концентрационной зависимости эффекта Холла, в системе существует одно соединение MoW [1].

1. Грум-Гржимайло Н. В., Прокофьев Д. Н. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1470—1471.

0,0330
1,9670

Mo—Y. Молибден—иттрий

Проведен металлографический анализ сплавов, выплавленных с использованием 99,6%-ного Y [1]. По полученным данным построена диаграмма состояния [2]. В работе [1] температура плавления Y принята равной 1552° С. На диаграмме [2] показана общепринятая температура плавления (1502° С) и высказывается предположение, что температура эвтектики (1498° С) также завышена (рис. 321).

На основании исследования одного сплава с 10% (по массе) Y, выплавленного из 96,5%-ного Y, сообщается, что в системе не образуются соединения, но существует область расслоения [4].

1. Lundin С. Е., Klotz D. Неопубликованные данные University of Denver.
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир» 1965.
3. Лундин К. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
4. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Цветные металлы, 1959, № 1, с. 48—53.

0,1866
1,8334

Mo—Zn. Молибден—цинк *

Термическим, металлографическим и химическим анализами установлено, что растворимость Mo в Zn увеличивается от 0,0025 при температуре плавления Zn до 0,015% (ат.) при 550° С [1]. При этой температуре происходит перитектическая реакция $Zn + (Mo) \rightleftharpoons (MoZn_6?)$. В интервале 550—750° С растворимость остается постоянной: 0,0150% (ат.) Mo. Изолированные кристаллы интерметаллической фазы содержали 29,3% (ат.) [22% (по массе)] Mo и 64,6% (ат.) [72,8% (по массе)] Zn. Фаза имеет г. ц. к. решетку, $a = 7,72 \text{ \AA}$ [2]. Эти результаты подтверждают данные, приводимые М. Хансеном, К. Андерко (см. т. II [1]), относящиеся к растворимости Mo в жидком Zn и существованию промежуточного соединения. Результаты работы [1] подтверждают также сообщение (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [2]) о том, что чистые Mo и Zn не сплавляются при 1200° С.

210

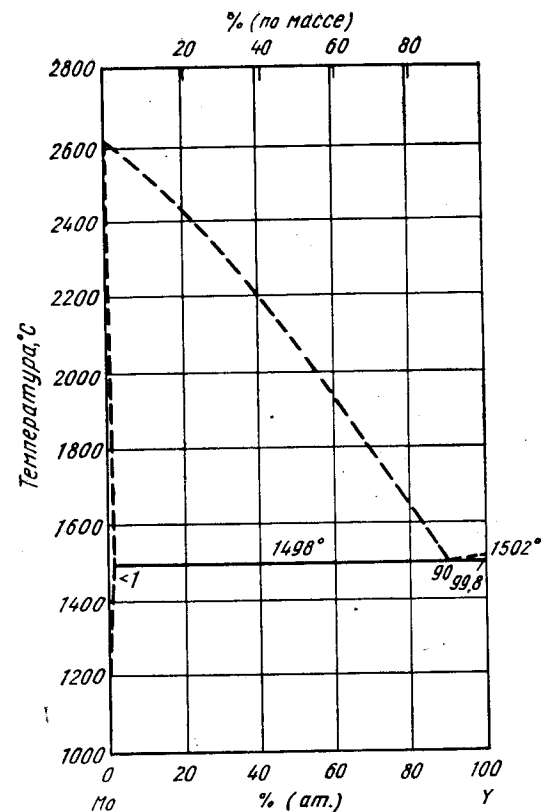


Рис. 321. Mo—Y

Соединение $(MoZn_6?)$ является основной структурной составляющей спеченного сплава с 14% (ат.) Mo, отожженного при 525° С [1].

1. Martin A. E. a. o. J. Chem. Engn. Data, 1961, v. 6, p. 596—599.
2. Flikkema D. S. Tani B. S. Частное сообщение автору; см. [1].

0,0220
1,9780

Mo—Zr. Молибден—цирконий *

При закалке сплавов Zr с 3—8% (по массе) Mo образуется метастабильная ω -фаза [1, 2]. Структура этой фазы не является кубической, как в сплавах Ti—Cr [1]. Предполагается, что фаза имеет тетрагональную решетку с $c/a = 1,45$.

1. Robinson H. A. a. o. J. Metals, 1956, v. 8, p. 1544—1545.
2. Domagala R. F., a. o. Trans. AIME, 1957, v. 209, p. 1191—1196.

14*

211

N—Na. Азот—натрий

Обнаружены следующие нитриды: Na_3N , NaN_3 [1, 2] и $\text{Na}(\text{N}_3)_2$ [3]. NaN_3 имеет ромбоэдрическую решетку; $a = 5,481 \text{ \AA}$, $\alpha = 38^\circ 43'$ [4]. Na_3N распадается при 300°C . NaN_3 плавится без разложения [1, 2].

Приведенные данные взяты из справочника [5].

1. Zehnder L. Wied Ann., 1894, Bd 52, S. 56.
2. Dennis and Bronе. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1904, Bd 40, S. 93.
3. Funaoka M., Iwanaga. Japanese Patent, 3475, June, 1954.
4. Frevel L. K. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 779—782.
5. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 120.

N—Nb. Азот—ниобий *

В области концентраций до ~50% (ат.) N диаграмма была вновь изучена [1, 2]. В работах [3—5] приведены данные о растворимости в твердом состоянии. Диаграмма (рис. 322) построена с помощью рентгеноструктурного, металлографического и химического анализов сплавов, приготовленных дуговой плавкой или

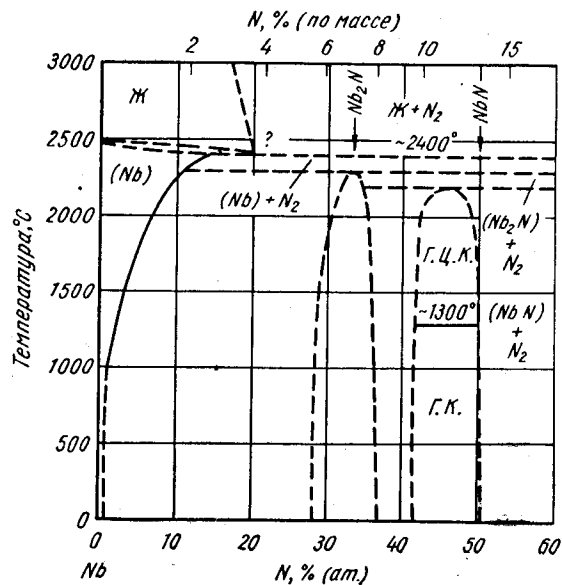


Рис. 322. N—Nb

диффузионным насыщением N порошков или полос Nb [1]. Характер нонвариантной реакции, приведенной на рис. 322, надежно не установлен и получен по данным микроструктурных наблюдений Nb или сплавов Nb—N, выплавленных в атмосфере N_2 или инертных газов. Данные работ [1, 2] совпадают при указании области гомогенности NbN и Nb_2N ; фаза Nb_3N , обнаруженная в работе [2], лежит внутри области гомогенности (NbN). Данные о растворимости в твердом состоянии, полученные в работах [3—5], не отличаются от данных [1].

Найдено [2] пять нитридов Nb, обозначенных β (Nb_2N), γ (Nb_4N_3), δ ($\text{NbN}_{0,88-0,98}$ выше 1230°C), δ' и ϵ ($\text{NbN}_{1,000-1,018}$ ниже 1370°C); δ -фаза «возможно» метастабильна [2]. Фазы β и γ наблюдали при соответственно метастабильно $\text{NbN}_{0,40-0,50}$ и $\text{NbN}_{0,75-0,79}$; их кристаллические структуры и периоды решеток указаны ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [10]); решетка δ -фазы г. ц. к. типа NaCl; $a = 4,373 \pm 4,393 \text{ \AA}$ в зависимости от концентрации в области гомогенности, решетка ϵ -фазы псевдогексагональная, т. е. истинная элементарная ячейка имеет более низкую симметрию по сравнению с гексагональной, $a = 2,9591 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c = 11,2714 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ [2]. Выше 1370°C происходит распад и превращение ϵ -NbN \rightarrow δ -NbN [2, 6]. Фазы ϵ и δ очень хорошо соответствуют высоко- и низкотемпературным модификациям NbN [1]. В работе [7] обнаружены только Nb_2N и NbN (проводилось электронномикроскопическое исследование проволоки Nb диам. 0,25 мм, азотированных при 1400 — 1800°C). После азотирования порошка Nb при 600 — 1200°C в течение ≤ 30 мин [8] в нем найдены фазы β , γ , δ' и ϵ ; в то же время после азотирования в течение более длительного времени (> 30 мин) при 900 и 1200°C найдены лишь β (Nb_2N) и ϵ (NbN) фазы [8].

1. Elliott R. P., Komjathy S. AIME Metallurgical Society Conference, v. 10, «Columbium Metallurgy», Interscience Publishers Inc., N. Y., 1961, p. 367—381.
2. Brauer G., Esselborn R. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 151—170.
3. Albrecht W. M., Goode W. D. U. S. At. Energy Comm. BMI—1360, 1959, 13p.
4. Pemsler J. P. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 744—750.
5. Brauer G., Lesser R. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 487—492.
6. Brauer G. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 131—137.
7. Septuer A. e. a. Compt. Rend., 1952, v. 234, p. 105—107.
8. Самсонов Г. В., Верхоглядова Т. С. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2732—2737.

N—Nd. Азот—неодим *

Подтверждено, что NdN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl [1, 2], $a = 5,151 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1].

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 87—90.
2. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci., Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

N—Ni. Азот—никель *

Недавно показано, что растворимость N как в жидком, так и в твердом Ni незначительна. Химическим анализом нитрированной пленки Ni (99,92%) получено значение $< 0,0018\%$ (ат.) [0,0004% (по массе) N [1]. Методом Сиверса определена растворимость N в жидком Ni [2]: 0,0021% (ат.) [0,0005% (по массе)] при 1600°C ; при этом ошибка эксперимента $\pm 0,004\%$ (ат.) [0,001% (по массе)] превышает величину растворимости. Сообщается [3, 4], что растворимость N в Ni при 1600°C очень мала. Методом отбора проб растворимость при 1600°C определена равной 0,0010% (ат.) [0,00024% (по массе)] N [5]. Взаимодействие N и Ni исследовалось электрографически [6]. Установлено, что образованию гексагонального Ni_3N ($a = 2,66 \text{ \AA}$, $c = 4,34 \text{ \AA}$) при 175°C предшествует заметное увеличение периода решетки Ni (от 3,52 до 3,72 \AA) [6]. При нагревании в вакууме при 480°C Ni_3N превращается непосредственно в Ni с нормальной структурой [6]. Также на основании электрографического исследования высказано [7] предпо-

ложение о том, что г. ц. к. структура с увеличенным параметром (3,72 Å) принадлежит в действительности Ni_4N . Согласно работе [8], Ni_4N образуется при 230—240° С и имеет тетрагональную решетку; $a = 3,72$ Å, $c = 7,28$ Å.

В более ранней литературе описано получение нитрида Ni_3N_2 [9] и азида $Ni(N_3)_2$.

1. Trukdogan E. T., Ignatowicz S. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp. Paper 6C, 1959, v. 11, N 9, p. 8. Chemical Publishing Company, N. Y., 1960, p. 192—198.
2. Humbert J. C., Elliott J. F. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 1076—1088.
3. Wriedt H. A., Gonzalez O. D. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 532—535.
4. Busch T., Dodd R. A. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 488—490.
5. Schenck H. u. a. Arch. Eisenhüttenwesen, 1959, Bd 30, S. 533—538.
6. Trillat J. J. Bull. Soc. Chim. France, 1957, v. 23, p. 804—809.
7. Terao N., Berghazan A. J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 139—148; Terao N. Naturwissenschaften, 1959, Bd 46, S. 204; 1958, Bd 45, S. 620—621.
8. Terao N. J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, p. 227—230.
9. Бусев А. Ученые Записки Ленинградского госпединститута, 1940, т. 29, с. 303; см. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 122.
10. Franklin E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 568—571; Ehl R. G. a. o. WADC Techn. Note 59—115, 1959, 75p.

2,8672
1,1328

N—Os. Азот—осмий

Os_2N имеет кубическую решетку, $a = 3,45$ Å [1].

1. Киперман С. Л. и Грановская В. Ш. ЖФХ, 1951, т. 25, с. 557—564; см. Ehl R. G. a. o. WADC Techn. Note, 59—115, 1959, 75p.

2,7828
1,2172

N—Pa. Азот — протактиний *

Сообщается о существовании «нитрида Pa» [1].

1. Sellers P. A. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5935—5938.

2,8300
1,1700

N—Pb. Азот—свинец *

Сообщается о существовании нитрида Pb_3N_4 [1, 2] и двух азидов: PbN_8 и $Pb(N_3)_4$ [3]. PbN_8 имеет две модификации: ромбическую α - PbN_8 , $a = 6,628$ Å, $b = 11,312$ Å, $c = 16,246$ Å [4]; $a = 6,63$ Å, $b = 11,31$ Å, $c = 16,25$ Å [5], и моноклинную β - PbN_8 , $a = 5,090$ Å, $b = 8,844$ Å, $c = 17,508$ Å, $\beta = 90^\circ 10'$ и $a = 18,49$ Å, $b = 8,84$ Å, $c = 5,12$ Å, $\beta = 107^\circ 35'$ [5].

Обе модификации взрываются от детонации.

1. Fischer F., Schröter F. Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd 43, S. 1465—1479; Chem. Abstr. 1910, Bd 4, S. 2075.
2. Janoff W. Z. Physik, 1955, Bd 142, S. 619—636.
3. Möller H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1949, Bd 260, S. 249—254; см. Ehl R. G. u. a. WADC Tech. Note, 59—115, 1959, S. 54.
4. Gray P., Waddington T. C. Nature, 1955, v. 176, p. 653.
5. Zaroff L. V. Z. Krist., 1956, Bd 107, S. 362—369; Chem. Abstr., 1957, v. 51, S. 3225.

214

2,9974
1,0026

N—Pr. Азот—празеодим *

Более точно определен период г. ц. к. решетки (типа NaCl) PrN : $a = 5,165$ Å [1].

1. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

2,7626
1,2374

N—Pu. Азот—плутоний *

PuN имеет г. ц. к. решетку (типа NaCl) с периодом $4,908 \pm 0,001$ [1] или $4,905 \pm 0,001$ Å [2]. Попытки получить высшие нитриды Pu оказались безуспешными [1].

1. Ellinger F. H. В книге «The Metal Plutonium», (eds.) A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 281—308.
2. Zachariasen W. H. Structure Rept., 1949, v. 12, p. 48.

2,7923
1,2077

N—Ra. Азот—радий

Металлический Ra получен восстановлением нитрида [1]. Химическим путем получено соединение с формулой Ra_3N_2 или $Ra(N_3)_2$. $Ra(N_3)_2$ распадается на N и Ra при нагреве в вакууме при 180—250° С.

1. Ebler E. Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd 43, S. 2613—2618.

1,2146
0,7854

N—Rb. Азот—рубидий

В справочнике [1] дан обзор системы. Известны два нитрида: Rb_3N , получаемый прямым синтезом [2—4], и RbN_3 [5, 6]. RbN_3 имеет тетрагональную решетку; $a = 6,37$, $c = 7,42$ Å [5] или $a = 4,497$ Å, $c = 3,707$ Å [6].

Следует отметить, что элементарные ячейки нитрида, предложенные в работах [5, 6], различаются только центрированным базисом и удвоенным периодом c .

1. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 133.
2. Moissan H. Compt. Rend., 1903, v. 136, p. 587.
3. Fischer F., Schröter F. Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd 43, S. 1465—1479; см. [1].
4. Бусев А. Ученые записки Ленинградского госпединститута, 1940, т. 29, с. 303; см. [1].
5. Pauling L. Z. Physik Chem., 1930, Bd. B8, S. 326—328.
6. Günther P. u. a. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1929, Bd 6, S. 459—480.

1,0609
0,9391

N—Sb. Азот—сурьма *

Нитрид Sb образуется при дуговом разряде между Sb-электродами в азотсодержащей атмосфере [1]. Нитриду приписана формула SbN [2].

1. Fischer F., Schröter Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd 43, S. 1465—1479.
2. Ehl R. G. a. o. WADC Tech. Note 59—115, 1959, 75p.; авторы упоминают работы [1] и Janoff W. Z. Physik, 1955, Bd 142, S. 619—636.

215

1,4922
0,5078

N—Sc. Азот—скандий *

Температура плавления ScN равна 2650° С [1]. Не обнаружено испарения при этой температуре.

1. Friederich E., Sittig L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 143, S. 293—320.

1,2490
0,7510

N—Se. Азот—селен

В системе идентифицировано одно соединение (SeN)_x [1], имеющее триклинную решетку [2]; $a = 6,47 \pm 0,01$ А, $b = 6,85 \pm 0,01$ А, $c = 6,85 \pm 0,04$ А, $\alpha = 90,5^\circ$, $\beta = 100,4 \pm 0,1^\circ$, $\gamma = 100,4 \pm 0,1^\circ$. Ранее это соединение было идентифицировано в предположении моноклинной решетки [3].

1. Jander J., Doetsch V., Chem. Ber., 1960, Bd 93, S. 561—569.
2. Barnighausen H. u. a. Acta Cryst., 1961, Bd 14, S. 1079.
3. Jander J., Doetsch V., Angew. Chem., 1958, Bd 70, S. 704; Chem. Abstr., 1959, Bd 53, S. 6856.

1,6978
0,3022

N—Si. Азот—кремний *

В настоящее время считается, что нитрид, образующийся при реакции N₂ или NH₃ с Si, имеет состав Si₃N₄ [1—13]. Ранние сообщения [14] о существовании соединений SiN и Si₂N₃ ошибочны. Si₃N₄ существует в двух модификациях: α - и β -Si₃N₄. Полиморфизм не зависит от состава. Обе модификации имеют гексагональную решетку [1, 3, 4, 6, 9, 12]. Наиболее точные периоды решетки нитрида следующие: α -Si₃N₄: $a = 7,748 \pm 0,001$ А, $c = 5,617 \pm 0,001$ А [4]; $a = 7,758 \pm 0,005$ А, $c = 5,623 \pm 0,005$ А [6]; β -Si₃N₄: $a = 7,608 \pm 0,001$ А, $c = 2,9107 \pm 0,0005$ [4]; $a = 7,603 \pm 0,005$ А, $c = 2,909 \pm 0,003$ А [6]. По данным анализа монокристаллов, пространственная группа α -Si₃N₄: $P\bar{3}1c$ [4, 6], а β -Si₃N₄: $P6_3/m$ [4, 6, 15]. Другие структуры, которые приписывались Si₃N₄, — ромбическая [2, 5, 13] или ромбоэдрическая [5, 8], могут быть выражены и в гексагональных координатах. β -Si₃N₄ образуется при высоких температурах (1450° С). Соединение можно получить отжигом α -Si₃N₄ при 1550° С [1, 6]. Температура превращения расположена, вероятно, в интервале 1300—1450° С.

Si₃N₄ не плавится, а разлагается при ~1800° С [16]. Нитрид находится в равновесии с жидким Si. Растворимость N в жидком Si при температуре плавления составляет $\sim 10^{19}$ атом/см³ [0,02% (ат.)]. Растворимость N в твердом Si очень мала [7]. Соединение Si₃N₄ практически не имеет области гомогенности [7]. В работе [10] определялась упругость паров N₂ над Si и Si₃N₄.

При дуговой плавке Si₃N₄ образуется соединение Si_xN с гексагональной решеткой; $a = 4,534 \pm 0,004$ А, $c = 4,556 \pm 0,004$ А [6]. Обращается внимание на то, что базис элементарной ячейки Si_xN может быть получен из обеих модификаций Si₃N₄.

Кроме равновесного Si₃N₄, существует и тетраид Si (N₃)₄ [17]. Получить его можно химическим путем.

1. Glemser O. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 51—66.
2. Lamure J., Billy M. Compt. Rend., 1957, v. 245, p. 1931—1933.
3. Vassiliou B., Wilde F. G. Nature, 1957, v. 179, S. 435—436.
4. Hardie D., Jack K. H. Nature, 1957, v. 180, p. 332—333.
5. Popper P., Ruddlesden S. N. Nature, 1957, v. 179, p. 1129.
6. Förgeng W. C., Decker B. F. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 343—348.
7. Функе В. Ф., Самсонов Г. В. ЖОХ, 1958, т. 28, с. 267—272.

216

8. Ruddlesden S. N., Popper P. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 465—468.
9. Narita K., Mori K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, p. 417—419.
10. Peihke R. D., Elliott J. F. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 781—785.
11. Kaiser W., Thurmond C. D. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 427—431.
12. Iwai S., Yasunaga A. Naturwissenschaften, 1959, Bd 46, S. 473—474.
13. Billy M. Ann. Chim. (Paris), 1959, v. 4, p. 795—851.
14. Weiss L., Englehardt T. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1910, Bd 65, S. 38.
15. Borgen O., Seip H. M. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1789.
16. Collins J. F., Gerby R. W. J. Metals, 1955, v. 7, p. 612—615.
17. Wiberg E., Michaud H., Z. Naturforsch., 1954, Bd. 96, S. 50.

1,9693
1,0307

N—Sm. Азот—самарий

Нитрид SmN получен синтезом элементов и химическим путем [1—3]. Соединение имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом 5,039—5,048 А; наиболее точно определенное значение 5,0481 ± 0,0008 А [3].

1. Iandelli A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 81—86; см. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.
2. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 87—90.
3. Eick H. A. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5987—5989.

1,0720
0,9280

N—Sn. Азот—олово *

В работе [1], как и у М. Хансена и К. Андерко, (см. т. II [1]), указывается, что нитрид имеет формулу Sn₃N₄. Сообщается, что Sn₃N₄ разлагается при 360° С [1].

1. Fischer F., Illović G. Ber. Deut. Chem. Ges., 1908, Bd 41, S. 3802, 4449; 1909, Bd. 42, S. 527; см. А. Е. В о л. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 128.

1,2038
0,7962

N—Sr. Азот—стронций

Кроме азида Sr (N₃)₂ (об азиде имеется большая литература см. [1]), известны следующие нитриды: Sr₂N [2, 3], Sr₃N₂ [3] и Sr₃N₄ [4]. Sr₃N₂ плавится при 1027° С [5]. Sr (N₃)₂ взрывается при нагреве до 169° С [6, 7]. Sr₃N₂ плавится при 1030° С и имеет псевдогексагональную решетку типа Ba₃N₂ [8]. Sr (N₃)₂ имеет ромбическую решетку; $a = 11,82$ А, $b = 11,47$ А, $c = 6,08$ А [9].

1. Ehl R. G. a. o. WADC Tech. Note, 59—115, 1959, 75 p.
2. Ария С. М. и др. ЖОХ, 1955, т. 25, с. 634—639.
3. Ария С. М. и др. ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1740—1743; см. [1].
4. Ehrlich P., Hein H. J. Z. Elektrochem., 1953, Bd. 57, S. 710—714.
5. Quill L. L. The Chemistry and Metallurgie of Miscellaneous Materials—Thermodynamics, Mc-Graw-Hill Book Company, N. Y., 1950; см. [10].
6. Wöhler L., Martin F. Z. Angew. Chem., 1917, Bd 30, S. 33; см. [10].
7. Брицке Е. В., Капустинский А. Ф. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949; см. [10].
8. Кубашевский О., Голкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Изд-во, «Металлургия», 1965, с. 31. Ссылка на оригинальную работу отсутствует.

217

9. Бокый Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954, с. 397; см. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 138—139

2,8890
1,1110

N—Ta. Азот—тантал *

Растворимость N в Ta исследовалась в интервалах 25—2400° С [1], 2390—3020° С [2] и 500—1500° С [3]. Определена граница однофазной области Ta₂N (рис. 323) [1]. В работах [1—3] использовали Ta чистой выше 99,9%. В работах [1, 2] производили очистку сухого N₂; N₂, использованный в работе [3], имел чистоту 99,96%. Исследования проводили измерением равновесного давления и металлографическим и рентгеновским методами [1—3]. Кроме того, определяли электросопротивление [1], твердость [3], проводили химический анализ [2, 3] и измерение с помощью оптического пирометра [2]. Данные работы [2] (x на рис. 323) хорошо согласуются с результатами работы [1]. Растворимость, по данным работы [3], ниже растворимости, определенной в работе [1]: 1,8; 2,75 и 3,7% (ат.) N при соответственно 500, 1000 и 1500° С.

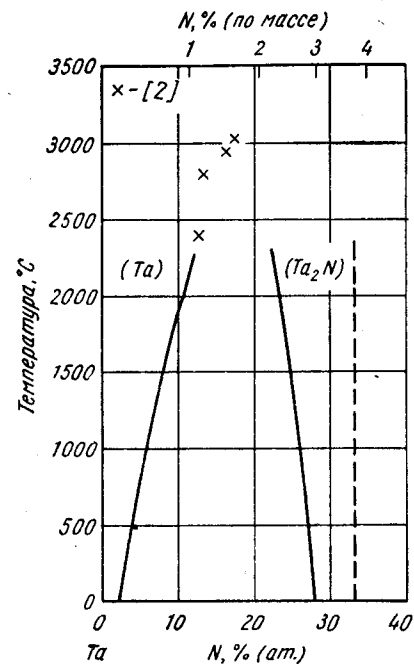


Рис. 323. N—Ta

Phosphides, Final Report under Contract N8onr—80200, 1952, 60 p.; см. Nucl. Sci. Abstr. 1955, v. 9, p. 3380.

N—Tb. Азот—тербий

TbN получен в результате реакции NH₃ с Tb при 700° С [1]. TbN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 4,933 \pm 0,002$ А [1]. Температура точки Кюри соединения 43° К [2].

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd. 288, S. 87—90.
2. Wilkinson M. K. a. o. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 358S—359S.

218

1,0416
0,9584

N—Te. Азот—теллур

Нитрид Te получен при дуговом разряде между электродами из Te в азотсодержащей атмосфере [1]. Сообщается о существовании Te₃N₄ [2].

1. Fischer F., Schröter F. Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd. 43 S. 1465—1479.
2. Streckler W., Mahr C. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1934, Bd. 221, S. 199—208; см. Ehl R. G. u. a. WADC Tech. Note 59—115, 1959, 75 p.

1,4660
0,5340

N—Ti. Азот—титан *

В результате рентгеновского исследования тройной системы сделан вывод о том, что растворимость N в α-Ti меньше, чем сообщалось ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Согласно этим данным [1], при 1400° С она равна ~20% (ат.) N. Между α-Ti и (TiN) обнаружены два соединения: упорядоченная фаза Ti₂₋₃N и тетрагональная ε-фаза; $a = 4,94$ А, $c = 6,07$ А [1]. В работе [2] также сообщается о существовании упорядоченной фазы Ti₂N. В работе [3] определены периоды решетки твердых растворов на основе α- и β-Ti.

1. Nowotny H. u. a. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 403—414.
2. Westman S. a. o. Abstr. Sci. Papers, 18th Intern. Congr. Pure Appl. Chem. Montreal, 1961, p. 116.
3. Skulari P. Chvatalova L., Hutnicke Listy, 1958, v. 13, p. 899—908.

2,8359
1,1641

N—Tl. Азот—таллий *

При дуговом разряде между электродами из Tl в атмосфере, содержащей N₂, образуется нитрид Tl [1]. Сообщается, что нитрид имеет состав TlN [2—4]. Азид TlN₃ очень нестабилен, плавится он при 334° С [5].

1. Fischer F., Schröter F. Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd. 43, S. 1465—1479.
2. Ehl R. G. a. o. WADC Tech. Note 59—115, 1959, 75 p.; см. [1] и Juzar R., Hahn H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1940, Bd. 244, S. 133—148.
3. Okubo J. Phil. Mag., 1929, v. 5, p. 377.
4. Бусев А., Ученые Записки Ленинградского госпединститута, 1940, т. 29, с. 303; см. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 139—140.
5. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургия, 1952, с. 242.

1,0828
2,9172

N—Tm. Азот—тулий

При реакции смеси порошка металла и KCl в токе NH₃ получен моонитрид TmN [1]. Нитрид имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 4,809 \pm 0,002$ А.

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd. 288, S. 87—90.

219

Температура плавления UN равна $2480 \pm 50^\circ \text{C}$ [1]. Нейтронографически подтверждена структура UN, изотипная с NaCl, $a = 4,890 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [2]. Проведено прецизионное определение периода решетки: $a = 4,8899 \text{ \AA}$ при 26°C [3]. U_2N_3 индифицирован в предположении гексагональной решетки; $a = 3,70 \text{ \AA}$, $c = 5,80 \text{ \AA}$, что не совпадает с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), но согласуется с их же данными по другой работе (см. т. II [6, 7]).

1. Newkirk H. W., Bates J. L. U. S. At. Energy Comm. HW—59468, 1959, 5 p.
2. Mueller M. H., Knott H. W. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 751—752; Mueller M. H., Heaton L. U. S. At. Energy Comm. NAL—6176, 1961, p. 14—15.
3. Kempter C. P. a. o. Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 156—157.
4. Vaughan D. A., Schwartz C. M. Неопубликованные данные (1954); см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 47.

В системе существуют следующие промежуточные фазы: W_2N , W_3N_2 , WN, W_2N_3 и WN_2 [1]. Все приведенные соединения, за исключением W_2N_3 , упоминаются М. Хансеном и К. Андерко. Работы [2—7] посвящены исследованию отдельных соединений системы. Сообщается, что WN имеет тетрагональную решетку ($a = 5,786 \text{ \AA}$, $c = 6,408 \text{ \AA}$), что не согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [11]), в которой WN был индифицирован в предположении гексагональной решетки. Электронографически исследовано шесть гексагональных и ромбоэдрических нитридов (табл. 33) [3—6]:

ТАБЛИЦА 33. ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРИДОВ

Формула	Сингония	Пространственная группа	Периоды, А		Литературный источник
			a	c	
$\text{W}_{1,15-1,35}\text{N}$	Гексагональная	$P6_3/mmc$	2,885	15,30—15,46	[3]
W_2N	»	$\bar{P}3$	2,89	22,85	[4]
$\text{W}_{0,64}\text{N}$	»	$P6_3/mmc$	2,87	11,00	[5]
$\text{W}_{0,6}\text{N}$	»	$P6_3$	2,89	10,8	[5]
WN_2	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	2,89	16,4 *	[6]
$\text{W}_{1,17}\text{N}$	То же	$R\bar{3}m$	2,89	29,35 *	[5]

* Для эквивалентной гексагональной ячейки.

Нитрид WN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 4,12 \div 4,14 \text{ \AA}$ [7]. Исследование проводили на образцах состава $\text{WN}—\text{WN}_{0,67}$.

Нет единого мнения по вопросу о структуре WN. По различным данным, нитрид имеет тетрагональную [2], г. ц. к. [7] и гексагональную решетку (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [11]). В работе [2] отмечается двойная периодичность, в результате чего, определенный в работе период a ровно вдвое больше, чем у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [11]). Периоды решетки W_2N (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4, 5]) близки к периодам решетки WN, идентифицированного в работе [7]. Вообще отмечается [3—6], что нитриды имеют близкие значения

периодов решетки. Это объясняется тем, что периоды решетки фаз внедрения определяются в первую очередь характером упаковки металлических атомов.

1. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Изд-во АН СССР, 1952, с. 481; см. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. 1, с. 78.
2. Neugebauer J. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 302, S. 50—59.
3. Хитрова В. И., Пинскер З. Г. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 545—552.
4. Хитрова В. И., Пинскер З. Г. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 711—717.
5. Хитрова В. И., Пинскер З. Г. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 882—891.
6. Хитрова В. И. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 549—552.
7. Хитрова В. И., Пинскер З. Г. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 545—553.

Металлографически исследованы сплавы с 0—50% (ат.) N [1]. Обнаружено лишь одно промежуточное соединение — нитрид YN. Температура плавления его $\geq 2670^\circ \text{C}$ при давлении N_2 1 ат [2]. Растворимость N в Y при температуре ликвидуса составляет ~3,7% (ат.) [0,6% (по массе)] [1].

YN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl [1, 2]; $a = 4,878 \text{ \AA}$ [1], $a = 4,877 \pm 0,006 \text{ \AA}$ [2].

1. Лундин К. И. Клодт Д. Неопубликованные данные; см. в кн. «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Kempter C. P. a. o. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1237—1238.

Нитрид YbN получен взаимодействием металла с NH_3 [1] и синтезом элементов [2]. YbN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl. Наиболее точно периоды ее определены в работе [2], $a = 4,7852 \pm 0,0008 \text{ \AA}$.

1. Klemm W., Winkelmann G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd. 288, S. 87—90.
2. Eick H. A. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5987—5989.

Растворимость N в жидком Zn при 448°C равна $(1—2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ на 100 г [0,006—0,012% (ат.) N] [1]. Исследование проводили по методу Сивертса на новейшей аппаратуре.

Нитрид Zn_3N_2 можно получить при реакции порошка Zn с NH_3 [2—4], с N_2 в электрической дуге [5], или химическим путем [3]. При 350°C в вакууме или при 800°C и атмосферном давлении Zn_3N_2 разлагается на составные элементы [6, 7].

Zn_3N_2 имеет о. ц. к. решетку типа Mn_2O_3 , $a = 9,743 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [8]. Азид Zn (N_3)₂ взрывается при нагреве [9].

- Hofmann W., Maatsch J. Neue Huette, 1957, Bd. 2, S. 648—650.
- White A. H., Kirschbraun L. J. Chem. Soc., 1906 (A), V. 11, p. 853; см. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. I, с. 169—170.
- Juza R., u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1938, Bd 239, S. 273; см. там же.
- Суходский В. А., Горбунова К. М. ЖОХ, 1934, т. 4, с. 587—593; см. там же.
- Fischer F., Schröter. Ber. Deut. Chem. Ges., 1910, Bd. 43, S. 1465—1479.
- Juza R., Hahn H., Z. Anorg. Allgem. Chem, 1940, Bd 244, S. 125, 133; см. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959, т. I, с. 169—170.
- Masłowski M., Regulski H., Sprawozdania Prace Polsk Towarz. Fiz., 3, 1927, p. 87; см. там же.
- Juza R., Hahn H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1940, Bd 244, S. 125—132.
- Rossiani F. D. a. o., Natl. Bur. Std. (U. S.), Circ. 500, 1952, p. 182.

I, 1863
0,8137

N—Zr. Азот—цирконий *

Растворимость N в β -Zr, определенная при изучении диффузии [1], несколько больше, чем показано у М. Хансена, К. Андерко (см. т. II, рис. 546):

Температура, °С	1399	1299	1199	1099	999	899
Растворимость, % (ат.)	2,85	2,24	1,73	1,03	0,45	0,13

Опубликованы результаты проведенного ранее dilatометрического исследования влияния N на $\alpha \rightarrow \beta$ - превращение Zr [2]. Определялось влияние N на периоды решетки α -Zr [3]. По этим данным, растворимость N в α -Zr равна 19,1% (ат.) [3,5% (по массе)] N (вероятно, при комнатной температуре).

Как показали рентгеновский и металлографический анализы, ZrN при 1500° С гомогенен в интервале 35—50% (ат.) [4]. По данным рентгеновского и тензиметрического анализов [5], ZrN_{0,7} [41,2% (ат.) N] и ZrN_{0,86} [48,9% (ат.) N] однофазны в интервале 2327—2527° С при давлениях от 10⁻¹ до 300 мм рт. ст. ZrN имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 4,5745 \pm 0,001$ А при 17° С [6].

- Материалы комиссии по атомной энергии США, 4, Ядерные реакторы, т. III, Материалы для ядерных реакторов, ИЛ, 1956, с. 341; см. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, Физматгиз, 1959.
- McGeary R. K. U. S. At. Energy Comm. TID—5061, 1951, p. 419—437.
- Grozier J. D. U. S. At. Energy Comm. ZH—26, 1960, p. 17—19.
- Rudy E., Venesovsky F. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 415—441.
- Смагина Е. И. и др. ЖФХ, 1960, т. 34, с. 2328—2335.
- Baker T. W. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 300.

I, 5928
0,4072

Na—Ni. Натрий—никель

Растворимость Ni в жидком Na в интервале 200—600° С определена с помощью изотопа Ni⁶³ равной (0,004—0,20) · 10⁻⁴% [1]. Присутствие Na₂O заметно влияет на растворимость Ni в Na.

- Kovacsina T. A., Miller R. R. Nucl. Sci. Eng., 1961, v. 10, p. 163—166.

0, 1576
1,8424

Na—O. Натрий—кислород

На рис. 324 показана температурная зависимость растворимости O в жидком Na [1, 2]. Данные работы [3] в интервале 175—350° С согласуются с рис. 324. Учитывая очень низкие абсолютные значения растворимости, совпадение результатов независимых определений можно считать очень хорошим. Все исследователи отмечают, что на результаты испытаний сильно влияет материал тигля. Стекло вступает во взаимодействие со сплавом, особенно при температурах выше 250° С.

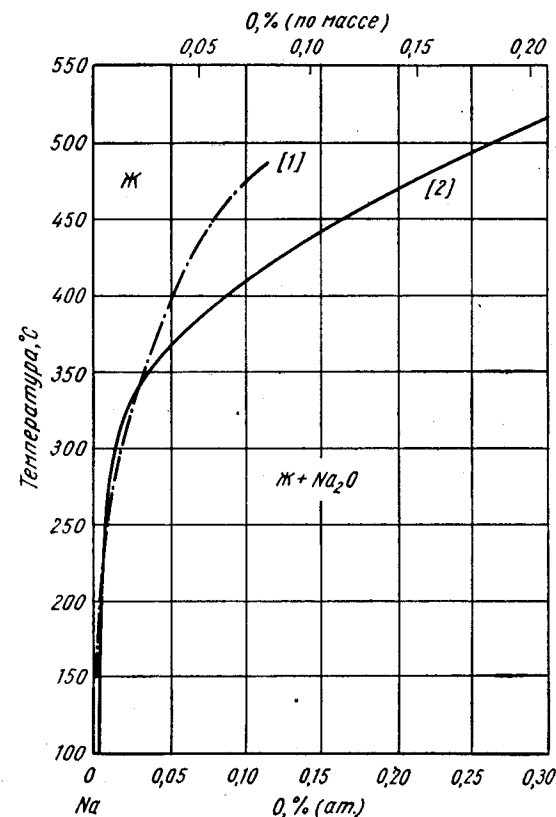


Рис. 324. Na—O

Минимальное загрязнение и наилучшие результаты обеспечиваются при использовании тиглей из нержавеющей стали.

В работе [4] исследован ликвидус системы Na₂O—Na₂O₂. Сплавы приготовляли в тиглях из окиси алюминия. На кривой ликвидуса обнаружен минимум при 42% (ат.) Na₂O [44,1% (ат.) O] и 570° С. Температуры плавления Na₂O и Na₂O₂ равны соответственно 920 и 675° С. Na₂O имеет г. ц. к. решетку типа CaF₂, $a = 5,56$ А [5].

О существовании Na₂O₂ впервые сообщалось в работе [6]. Позднее существование окисла было подтверждено рентгеновским и термическим анализами [7]. Na₂O₂ имеет две (а возможно и три) аллотропические модификации [7]. Na₂O₂I стабилен до 512 ± 1° С. Выше этой температуры он переходит в Na₂O₂II. При

заливке расплавленного Na_2O_2 в жидкий воздух образуется $\text{Na}_2\text{O}_2\text{Q}$, которая может быть как высокотемпературной ($596-675^\circ\text{C}$), так и низкотемпературной модификацией. $\text{Na}_2\text{O}_2\text{I}$ имеет гексагональную решетку; $a = 6,207 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 4,471 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Решетка Na_2O_2 тетрагональная с 8 формульными единицами в элементарной ячейке; $a = 6,66 \text{ \AA}$, $c = 9,93 \text{ \AA}$ [8].

В работах [9, 10] получен высший окисел NaO_2 . Он имеет г. ц. к. решетку, $a = 5,490 \pm 0,005 \text{ \AA}$ (при 25°C), и гомогенен в ограниченном интервале концентраций [9].

Впоследствии было обнаружено несколько модификаций NaO_2 [11]. Выше -50°C NaO_2 имеет неупорядоченную г. ц. к. решетку типа пирита. В интервале от -77 до -50°C соединение имеет упорядоченную г. ц. к. решетку типа пирита, $a = 5,46 \text{ \AA}$ (при -70°C). Ниже -77°C решетка NaO_2 ромбическая типа марказита; $a = 4,26 \text{ \AA}$, $b = 5,54 \text{ \AA}$, $c = 3,44 \text{ \AA}$ (при -100°C). Подтверждены три модификации NaO_2 с температурами превращения -43 и -80°C [6].

1. Trocki T. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy Geneva, 1955, v. 9, p. 241—251; Salmon O. N., Cashman T. J. U. S. At Energy Comm. KAPL—1653, 1956, p. 29.
2. Noden J. D., Bagley K. Q. U. K. At. Energy Authority, Ind. Group, R and DB (C) TN-80, 1958, 7 p.
3. Siegel S. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1955, v. 9, p. 324.
4. Bunzel E. G., Kohlmeyer E. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1947, Bd 254, S. 1—30.
5. Zintl E. u. a. Z. Elektrochem., 1934, Bd 40, S. 588ff, см. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures, of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1020.
6. Роде Т. В., Гольдер Г. А. ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 1001—1004.
7. Tallman R. L., Margrave J. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 21, p. 21, p. 40—44, Tallman R. L. Thesis University of Wisconsin, 1960, 315 p.; Dissertation Abstr., 1960, v. 20, p. 293.
8. Feher F. Angew. Chem., 1938, Bd 51, S. 497 ff; см. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1020.
9. Templeton D. H., Dauben C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2251—2254.
10. Schechter W. H., Shakely R. H., Abstracts of Papers for 129th Meeting, American Chemical Society, April, 1956, p. 18L.
11. Carter G. F., Templeton D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5247—5249.

1,0711
0,9289

Na—Pt. Натрий—платина *

Соединение NaPt_2 получено синтезом элементов [1]. Решетка его г. ц. к. типа MgCu_2 , $a = 7,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

1. Nash C. P. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 6203—6204.

2,9779
1,0221

Na—Pu. Натрий—плутоний

Анализ ряда попыток получить сплавы позволяет сделать вывод о полной несовместимости элементов как в жидком, так и в твердом состоянии.

1. Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, N. Y., 1959, ser. v, v. 2, p. 579—599.

224

1,8556
0,1444

Na—S. Натрий—сера

Исследования, посвященные системе и не включенные в справочник М. Хансена и К. Андерко, рассмотрены в обзорах [1] (работы [2—8]) и [9] (работы [10—16]). Na_2S_3 , плавящийся при 230°C , распадается при нагреве выше 550°C до $\text{Na}_2\text{S}_{1,9}$ [1]. Температура плавления $\text{Na}_2\text{S}_{1,9}$ 460°C . Выше 1260°C $\text{Na}_2\text{S}_{1,9}$ в результате диссоциации переходит в $\text{Na}_2\text{S}_{1,37}$. $\text{Na}_2\text{S}_{1,37}$ кристаллизуется в интервале $650-830^\circ\text{C}$. В работе [9] определены структуры безводных полисульфидов: $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ имеет моноклинную решетку ($a = 4,40 \text{ \AA}$, $b = 5,33 \text{ \AA}$, $c = 3,81 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 12'$) с 1 формульной единицей в элементарной ячейке. Решетка $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ моноклинная с 2 формульными единицами в элементарной ячейке ($a = b = 5,11 \text{ \AA}$, $c = 5,76 \text{ \AA}$, $\beta = 88^\circ 44'$). Na_2S_4 также имеет моноклинную решетку ($a = 8,01 \text{ \AA}$, $b = 8,24 \text{ \AA}$, $c = 8,82 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 5'$), на элементарную ячейку приходится 4 формульных единицы.

1. Kohlmeyer E. J., Brinkmann H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 299, S. 182—187.
2. Friedrich K. Metall u. Erz, 1914, Bd. 11, S. 79.
3. Thomas J. S., Rule A. J. Chem. Soc., 1917, v. 111, p. 1063.
4. Pearson T. G., Robinson P. L. J. Chem. Soc., 1930, p. 1473.
5. Ley P. Chem. Ztg., 1934, Bd 58, S. 859.
6. Klemm W. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 283.
7. Feher F., Berthold H. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1953, Bd 273, S. 144.
8. Bunzel E. G., Kohlmeyer E. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1947, Bd 254, S. 1.
9. Erametsa O., Karlsson K. Acta Polytech. Scand., 1961, v. 15, p. 18.
10. Bergstrom F. W. J. Amer. Chem. Soc., 1926, v. 48, p. 146.
11. Locke J., Austell A. Amer. Chem. J., 1898, v. 20, p. 592.
12. Graves C. Z., Tarter H. V. J. Amer. Chem. Soc., 1926, v. 48, p. 1527.
13. Zintl E. u. a. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1931, Bd A154, S. 27.
14. Hugot C. Compt. Rend., 1899, v. 129, p. 388.
15. Meyer F. R., Ronge G. Angew. Chem., 1939, Bd 52, S. 637.
16. Feher F., Berthold H. J. Z. Anal. Chem., 1953, Bd 138, S. 245.

1,2762
0,7238

Na—Sb. Натрий—сурьма *

При исследовании монокристаллов [1] подтверждено ранее сообщение (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]) о том, что NaSb имеет моноклинную решетку. Соединение NaSb изоструктурно с LiAs ; $a = 6,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 6,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 12,48 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\beta = 117,6 \pm 0,2^\circ$ [1].

Высказано предположение о том, что истинной формулой NaSb является Na_4Sb_4 [2]. На основании температурной зависимости электросопротивления установлено, что ширина запрещенной зоны NaSb равна $0,82 \text{ эВ}$ [2].

При исследовании Rb_3Sb получены данные, подтверждающие предположение о том, что гексагональный Na_3Sb является полупроводником n -типа [3].

1. Comer D. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 41—45.
2. Угай Я. А., Вигутова Т. Н. ФТТ, 1959, т. 1, с. 1786—1788.
3. Chikawa J. a. o. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 1175—1180.

1,9131
0,0869

Na—Si. Натрий—кремний *

NaSi имеет моноклинную решетку [1].

1. Schäfer R., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 214.
- 15 Р. П. Эллиот, том II

225

1,4190
0,5810

Na—Sr. Натрий—стронций

Диаграмма на рис. 325 построена по данным работы [1]. Эвтектика расположена при 92,5° С и 3,2% (ат.) Sr. Промежуточные соединения и растворимость в твердом состоянии отсутствуют.

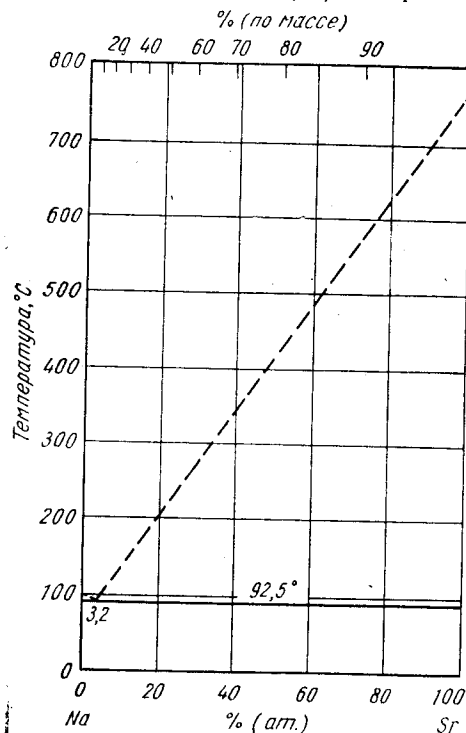


Рис. 325. Na—Sr

1. Remy H. u. a. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 534—535.

Na—Ta. Натрий—тантал

1,1043
0,8957

Определена растворимость Ta в жидком Na: $3,7 \cdot 10^{-6}\%$ (ат.) [$2,9 \times 10^{-4}\%$ (по массе)] при 525° С, $2,4 \cdot 10^{-6}\%$ (ат.) [$0,19 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе)] при 425° С и $4,1 \cdot 10^{-7}\%$ (ат.) [$0,032 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе)] при 325° С [1]. Та выдерживали в жидком Na и подвергали облучению насыщенный расплав.

1. Grand J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1192—1194.

Na—U. Натрий—уран *

2,9850
1,0150

Подтверждена незначительная взаимная растворимость элементов [1]. При «длительном» контакте при 550° С не наблюдалось взаимодействия U и Na [1].

1. Atomic Energy Research Establishment United Kingdom; Частное сообщение, 1957; см. Вough F. A., Bauer A. A., U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 65.

1,2433
0,7567

Na—Xe. Натрий—ксенон *

Методом меченых атомов определена растворимость Xe при давлении 1 ат [1]. В результате получена зависимость $-\lg x = 3,248 + 522/T$, где x — атомная доля Xe, а T — температура, °К. Возможная ошибка в значениях составляет 2%.

1. Mitra S. Dissertation, Columbia University, 1959, Dissertation Abstr., 1961, v. 22, p. 100.

1,5462
0,4538

Na—Zn. Натрий—цинк *

При изучении активности Na при 600° С в Na—Zn-расплавах, содержащих до 2,5% (по массе) Na, установлено, что эвтектика между твердым раствором на основе Zn и соединением расположена практически при 100% Zn. Полученные

226

результаты подтверждают также существование NaZn_{13} (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4—6]).

1. Häusler W. Z. Metallkunde, 1960, Bd. 51, S. 95—100.

1,4016
0,5984

Na—Zr. Натрий—цирконий

«Не обнаружено сколько-нибудь заметной взаимной растворимости компонентов [1]. Если содержание примесей в жидком Na поддерживается на достаточно низком уровне, коррозии Zr в Na не наблюдается [1].

1. Spiegel S. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At Energy, Geneva, 1955, v. 9, p. 321—330.

1,8088
0,1912

Nb—Nd. Ниобий—неодим

Nb в Nd при температуре плавления последнего растворяется очень незначительно или почти не растворяется [1].

1. Spedding F. H. a. o. U. S. At. Energy Comm. ISC—854, 1957, см. Гшнейднер К. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,1995
1,8005

Nb—Ni. Ниобий—никель *

Локальным рентгеноспектральным анализом диффузионных пар, отожженных при 1100° С, установлено существование в системе двух соединений: NbNi_3 и NbNi [1]. Поскольку иногда наблюдалось оплавление, пришли к выводу [1], что температура эвтектики NbNi_3 — NbNi $1100 \pm 5^\circ \text{C}$, в отличие от 1175°C , данной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]). Новые определения температуры плавления NbNi_3 (1400°C) подтвердили старые данные.

Решетка соединения NbNi_3 ромбическая, изоструктурная с $\beta\text{-TiCu}_3$; $a = 5,11 \text{ \AA}$, $b = 4,25 \text{ \AA}$, $c = 4,54 \text{ \AA}$ [2, 3]. Решетка NbNi не о. ц. к. и не типа CsCl [4].

1. Birks L. S., Seebold R. E. J. Nucl. Mater., 1961, v. 3, p. 249—259.
2. Корнилов И. И., Пылаева Е. Н. ДАН СССР, 1964, т. 97, с. 455—457.
3. Пылаева Е. Н. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1626—1631.
4. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,7639
1,2361

Nb—O. Ниобий—кислород *

Равновесная диаграмма (рис. 326) построена по данным металлографического и рентгеноструктурного анализов, а также определения момента начала плавления сплавов, выплавленных в дуговых печах из очищенного электроннолучевой плавкой Nb и 99,9%-ного Nb_2O_5 [1]. Обнаружено три конгруэнтно плавящихся соединения: NbO , NbO_2 и Nb_2O_5 . NbO и NbO_2 почти не имеют области твердых растворов, в то время как Nb_2O_5 имеет узкую область гомогенности с возможной перитектической реакцией между NbO_2 и Nb_2O_5 . Еще ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 4]) была указана область гомогенности соединения Nb_2O_5 . Nb растворяет максимально 4,0% (ат.) [0,72% (по массе)] O при эвтектической температуре и 1,43% (ат.) [0,25% (по массе)] O при 500° С. O растворимости O

15*

227

в Nb сообщалось ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2]); значения, полученные в работе [1], хорошо совпадают с данными этой работы при низких температурах и значительно ниже при температурах около эвтектической. Данные работы [1], имеющие четкие металлографические доказательства, предпочтительнее. В работе [2] определена растворимость О в Nb при температурах 2170—2470° С в зависимости от давления.

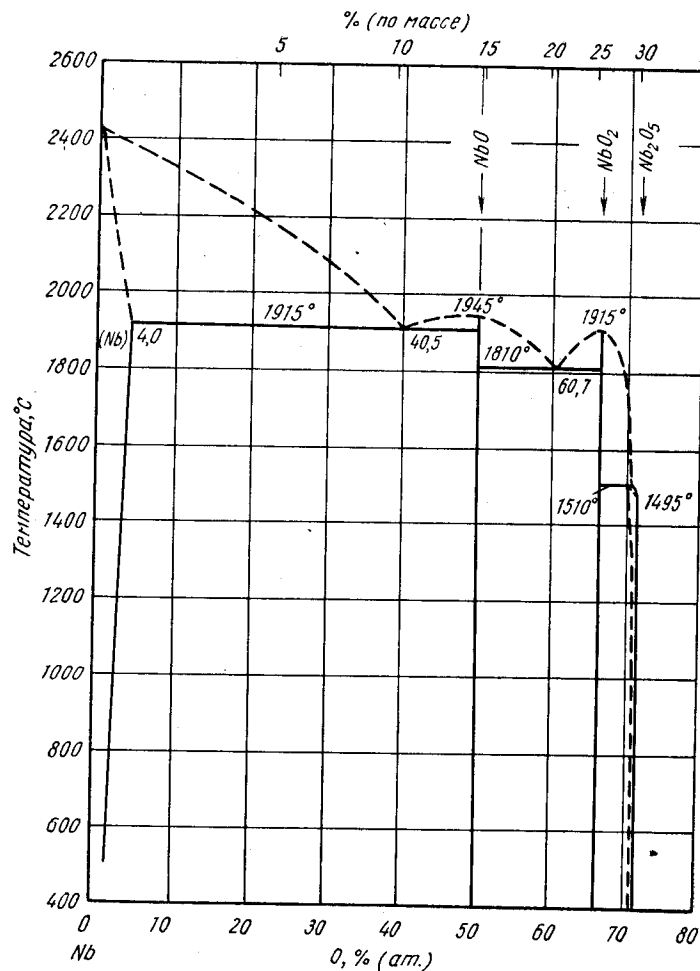


Рис. 326. Nb—O

В работе [3] обнаружены только NbO, NbO₂ и Nb₂O₅, что согласуется с результатами работы [1]. В исследовании [4] найдено только NbO₂ и не обнаружены Nb₂O₃ и Nb₃O₄. Температуры плавления NbO и Nb₂O₅ соответственно 1935 ± 15 и 2080 ± 15° С [5]. Температура плавления Nb₂O₅, по данным разных исследователей, составляет, °С: 1477—1512 [6], 1486 [7], 1465 ± 5 [8], 1491 ± 2 [9] и 1495 [1].

228

Сообщается [10] об образовании при низкотемпературном окислении тетрагональной недоокиси Nb₂O₄; $a = 3,36 \text{ \AA}$, $c = 3,25 \text{ \AA}$. При исследовании окисления Nb [11, 12] обнаружены две недоокиси NbO_x и NbO_y (где x и y равны $\sim 1/2$). NbO_x образуется при 300—350° С, NbO_y — при 400—500° С [12]. Обе они имеют тетрагональную решетку с периодами: NbO_x, $a = 3,387 \text{ \AA}$, $c = 3,274 \text{ \AA}$; NbO_y, $a = 6,645 \text{ \AA}$, $c = 4,805 \text{ \AA}$ [12]. При микроструктурном изучении NbO_x и NbO_y обнаружено, что обе недоокиси термодинамически метастабильны [13].

Кристаллические структуры. Решетка NbO кубическая, $a = 4,2103 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ при 21° С (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Кристаллическая структура и период решетки подтверждены новыми данными: $a = 4,2108 \text{ \AA}$ [14] и $a = 4,210 \text{ \AA}$ [1]. NbO не имеет аллотропических модификаций, что продемонстрировано закалкой из жидкого состояния [14].

Решетка NbO₂ тетрагональная (32 формульные единицы на элементарную ячейку); $a = 13,71 \text{ \AA}$, $c = 5,985 \text{ \AA}$ [15], связь этой элементарной ячейки со структурой рутила описана [15]. Предварительное изучение монокристаллов NbO₂ указывает на о. ц. тетрагональную решетку пространственной группы $14_1/a$ [16]. На основании измерения теплосодержания, электропроводности и термического расширения в работе [17] сделан вывод, что при $\sim 767^\circ \text{ С}$ NbO₂ претерпевает фазовое превращение.

Аллотропические модификации Nb₂O₅* обсуждаются в работах [8, 9, 18, 19]. Nb₂O₅, полученный химическим путем, аморфный [8]. В результате окисления при температурах < 800° С образуется кристаллический окисел α -Nb₂O₅ [18]. При изучении рентгеноструктурным анализом кинетики перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при температурах выше 1230° С [18] сделан вывод, что стабильна модификация β -Nb₂O₅. Сообщается [8] об обратимом образовании (эндотермически) при 1285° С аллотропической модификации γ -Nb₂O₅, устойчивой до температуры плавления. Однако критическое рассмотрение данных [8] позволило утверждать [9], что при давлении 1 ат устойчиво только β -Nb₂O₅. Также утверждается [19], что β -Nb₂O₅ — единственная стабильная модификация. Промежуточная форма Nb₂O₅, о которой сообщалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), по данным работ [20, 21], идентична β -Nb₂O₅, некоторая несогласованность данных различных исследователей объясняется разной полнотой аллотропического превращения [22].

Указывается, что дефекты кристаллической структуры Nb₂O₅ нестехиометрического состава включают вакансии атомов О. Тот факт, что структура Nb₂O₅ зависит от состава, продемонстрирован в работе [23], где обнаружена дискретная фаза NbO_{2,40} [70, 6% (ат. О)] и двухфазная область 70,6—71,1% (ат. О); решетка NbO_{2,40} моноклинная и похожа на решетку β -Nb₂O₅; $a = 18,86 \text{ \AA}$, $b = 3,822 \text{ \AA}$, $c = 15,75 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ 11'$.

Структура β -Nb₂O₅ моноклинная с 14—15 формульными единицами на элементарную ячейку; $a = 19,63 \text{ \AA}$, $b = 3,835 \text{ \AA}$, $c = 20,93 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$ [8], или $a = 20,39 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 19,47 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ 39'$ [19].

1. Elliott R. P. Trans. ASM, 1959, v. 52, p. 990—1014.
2. Remsler J. P. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 744—750.
3. Алямовский С. И. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 2437.
4. Швейкин Г. Р. Труды Института химии, УФ АН СССР 1958, № 2, с. 51—56.
5. Колчин О. П., Сумарокова Н. В. Атомная энергия, 1961, т. 10, с. 168—170.
6. Orr R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2808—2809.
7. Reisman A., Holzberg F. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2115—2119.
8. Shafer M. W., Roy R. Z. Krist., 1958, Bd. 110, S. 241—248.
9. Reisman A., Holtzberg F. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3182—3184.

* Обозначения разных аллотропических форм Nb₂O₅ греческими буквами не соответствуют обозначениям, принятым в оригинальных работах.

10. Brauer G., Muller H. Plansee Proceedings, 1958, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 257—263; Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 63—67.
11. Hurlen T. Inst. Hierro y Acero, 1960, v. 13, p. 714—728.
12. Norman N. J. Less-Common Metals, 1962, v. 4, p. 52—61.
13. Norman N. a. o. J. Less-Common Metals, 1962, v. 4, p. 124—137.
14. Andersson G., Magneli A. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1065—1066.
15. Magneli A. a. o. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1402.
16. Marinder B. O. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 707—708.
17. Куценко Ф. Г., Гельд П. В. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 3 (4), с. 102—106.
18. Goldschmidt H. J. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 235—239.
19. Звинчук Р. А. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 744—447.
20. Лапицкий А. В. и др. ЖФХ, 1952, т. 26, с. 57.
21. Schafer H. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 275, S. 289.
22. Kofstad P., Anderson P. B. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 21, p. 280—286.
23. Norin R., Magneli A. Naturwissenschaften, 1960, Bd. 47, S. 354—355.

$\bar{I}, 6888$
0,3112

Nb—Os. Ниобий—осмий *

Рентгеноструктурным анализом определена значительная взаимная растворимость компонентов, составляющая ~15% (ат.) каждого компонента [1, 2]. Фаза χ (α -Mn) существует примерно при 55—65% (ат.) Os [2]. В работе [3] получена зависимость периода решетки χ -фазы от состава, а в работе [4] найдено, что кристаллическую структуру α -Mn имеет сплав с 66% (ат.) Os. Фаза σ существует в интервале концентраций 30—54% (ат.) Os [2]. Решетку Nb₃Os типа β -W, о которой сообщалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), в работе [1] не обнаружили, но высказали предположение о возможности существования такой структуры при более низкой температуре.

Периоды промежуточных фаз следующие: у тетрагональной σ -фазы $a = 9,58$ Å, $c = 5,06$ Å [1] [40% (ат.) Os]; у кубической фазы типа α -Mn $a = 9,778$ Å [1] [50% (ат.) Os], $a = 9,640$ Å [4] [66% (ат.) Os].

1. Knarton A. G., J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
2. Knarton A. G. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 113—124.
3. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 163—164.
4. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.

$\bar{I}, 6517$
0,3483

Nb—Pb. Ниобий—свинец

Nb и Pb взаимно не растворяются ни в жидком, ни в твердом состоянии и не образуют промежуточных фаз [1]. Спектральным анализом равновесных металлов обнаружены лишь следы их взаимной растворимости.

1. Wilhelm H. A., Ellis T. G. U. S. At. Energy Comm. IS—351, 1961, p. 37—38.

$\bar{I}, 9399$
0,0601

Nb—Pd. Ниобий—палладий *

Фазовая диаграмма системы (рис. 327) построена в работе [1] методами металлографического и рентгеноструктурного анализов, установлением температур начала плавления сплавов при одновременном определении различных физических и механических свойств: твердости, абсолютной т. э. д. с. электросопротивления

и предела прочности. Сплавы готовили дуговой плавкой из 99,9%-ного Pd и 99,5%-ного Nb. Pd и Nb хорошо взаимно растворяются в твердом состоянии при 1500° С: 33—43,4% (ат.) [30—40% (по массе)] Nb в Pd и 25,3—31,4% (ат.) [28—35% (по массе)] Pd в Nb. Данные работы [1] подтверждают существование

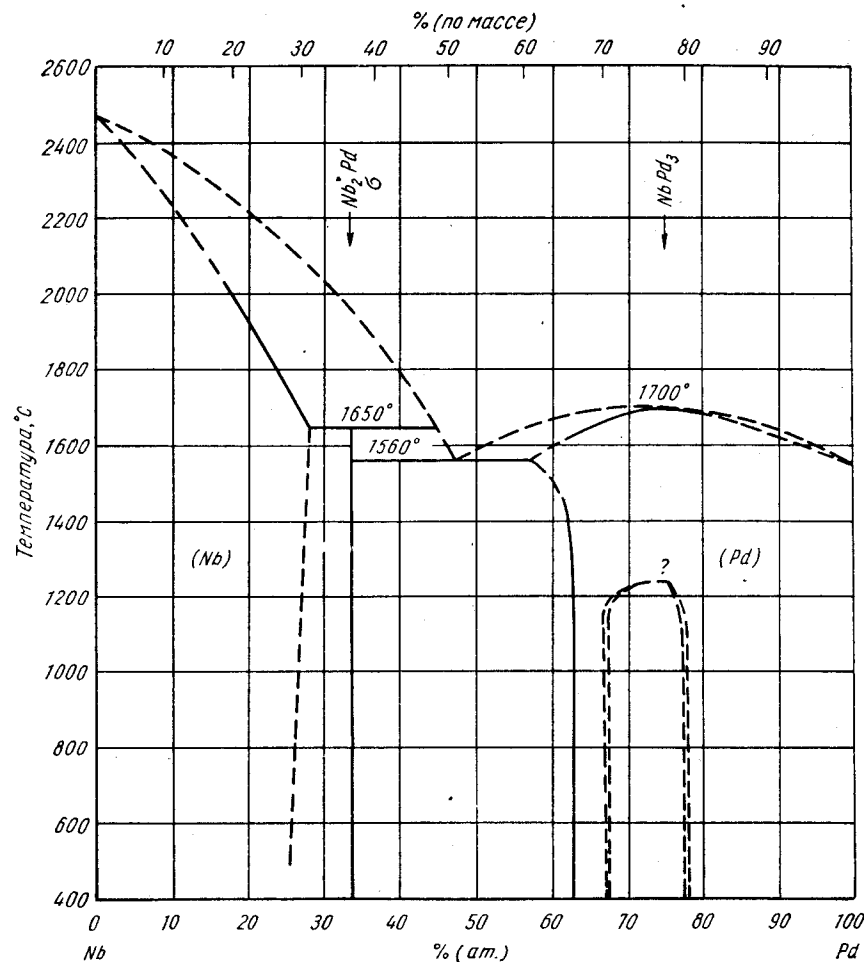


Рис. 327. Nb—Pd

σ -фазы, обнаруженной ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Минимум на кривых зависимости твердости и термического расширения от состава указывает на существование упорядоченной фазы NbPd₃ [1]. Это соответствует данным работы [2], где найдено, что решетка NbPd₃ тетрагональная типа TiAl₃; $a = 3,895$ Å, $c = 7,913$ Å. В некоторых случаях составы, цитированные в работе [1] в тексте, не соответствуют приведенным на диаграмме, например состав фазы Nb₂Pd на диаграмме не соответствует стехиометрическому. При построении диаграммы (рис. 327) температура плавления для Nb принята 2468° С [3], а соединение Nb₂Pd приведено стехиометрического состава.

В работе [4], как и в [1], обнаружена значительная взаимная растворимость Pd в Nb, однако в сплавах, содержащих 30—50% (ат.) Pd, σ -фазу не обнаружили ни в литом состоянии, ни после 5—7-дневного отжига при 1000—1200° С.

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2603—2605.
2. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.
3. Schofield T. H. J. Inst. Metals, 1956—1957, v. 85, p. 372—374.
4. Knapton A. G. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 113—124.

T, 6775
0,3225

Nb—Pt. Ниобий—платина *

Диаграмма (рис. 328) взята из работы [1], в которой использовали методы рентгеноструктурного, микроскопического и термического анализов сплавов, приготовленных из Nb и Pt чистой соответственно 99,6 и 99,99%. Были найдены четыре промежуточные фазы, три из которых имеют область растворимости.

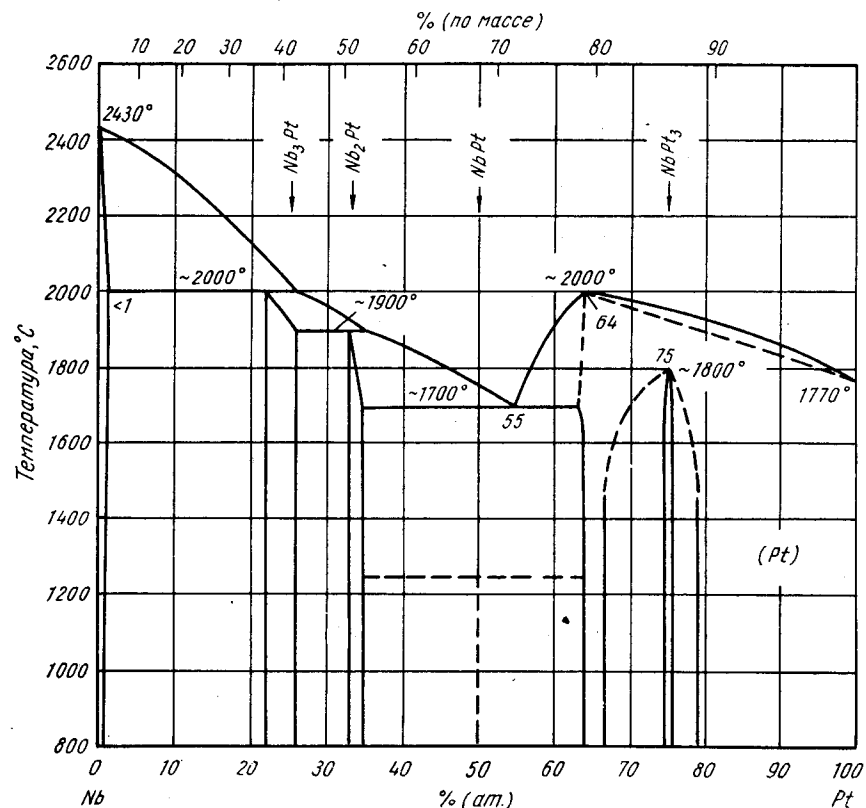


Рис. 328. Nb—Pt

Фаза Nb₃Pt, образующаяся по перитектической реакции при ~2000° С, имеет кубическую решетку типа β -W с периодом, меняющимся от 5,147 до 5,166 Å при увеличении содержания Nb. Эти данные хорошо согласуются с приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [2, 3]). Решетка фазы Nb₂Pt, образующейся

также по перитектической реакции, тетрагональная; $a = 9,91 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$; это явно относится к фазе Nb₃Pt₃, о которой сообщалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [2]), и подтверждается результатами работы [2], где приведены те же значения периодов, что в [1]. Кристаллическая структура NbPt не определена; фаза NbPt₃ образуется как упорядоченная структура из неупорядоченной г. ц. к. (Pt) при ~1800° С [1].

Данные менее всесторонних экспериментальных исследований не согласуются с результатами работы [1]: локальным рентгеноспектральным анализом Nb—Pt-диффузионных пар, отожженных при 1100° С, обнаружены фазы Nb₃Pt, NbPt, NbPt₂ и NbPt₃ [3]; определением температур начала плавления найден максимум на кривой ликвидуса при содержании примерно 75% (ат.) Pt [4].

Решетка твердого раствора на основе соединения эквиатомного состава NbPt не о. ц. к. и не типа CsCl [5].

1. Kimura H., Ito A. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1961, 26, p. 88—91.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
3. Seebold R. E., Birks L. S. J. Nucl. Mater., 1961, v. 3, p. 260—266.
4. Knapton A. G. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 113—124.
5. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

T, 5842
0,4158

Nb—Pu. Ниобий—плутоний

Примерная диаграмма, построенная в работе [1], представляет собой простую диаграмму эвтектического типа с эвтектической точкой, лежащей около Pu; промежуточных фаз в системе не обнаружено. В связи с тем, что эвтектические микроструктуры не наблюдались, сделано допущение [1], что небольшие нижние температуры плавления могло вызываться присутствием примесей.

1. Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels, Progress, in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599, Schofield F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry and W. N. Miner, University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.

T, 6978
0,3022

Nb—Re. Ниобий—рений *

Равновесия в данной системе изучали в работах [1—4]. Все исследователи обнаружили большую растворимость Re в Nb и эвтектическую реакцию с концентрацией эвтектической точки около 50% (ат.) Re. В работе [1] предполагается, что для твердого раствора на основе Nb может существовать конгруэнтный максимум. В сплавах, содержащих большее количество Re (>50% (ат.)), в работах [1, 2] обнаружены: σ -фаза, образующаяся перитектически при 2450 [2] или 2565° С [1], которая в дальнейшем распадается по эвтектической реакции при >2300 [2] или 2162° С [1]; χ -фаза, плавящаяся конгруэнтно, и эвтектика, богатая Re. Вместе с тем в работах [3, 4] показано перитектическое образование χ -фазы, в работе [4] перитектическое образование σ -фазы при 1075° С, а в работе [3] σ -фаза вообще не обнаружена.

В работах [1, 2] проведено достаточно убедительное микроскопическое исследование богатой Re эвтектики, данные работ [3, 4] не противоречат этим сообщениям. Фаза σ , по данным работы [4] появляется после 400-ч отжига при 1075° С, однако, по данным [1], на рентгенограммах образцов, отожженных при 1045° С в течение 35 дней, рефлексов σ -фазы не обнаружено. Растворимость Nb в Re составляет 4% (ат.) при 2715 ± 15 [1] или 2720° С [4]; значение растворимости 1,5% (ат.) Nb при 2200° С, определенное в работе [2], хорошо совпадает с данными [1, 4]. Диаграмма (рис. 329) взята из работы [1].

Отметим следующие расхождения в данных разных исследователей о фазовых равновесиях в системе: максимальная растворимость Re в Nb составляет 46% (ат.) при 2400° С [2], ~48% (ат.) при 2350° С [3] или 42,5% (ат.) при 2350° С [4]; концентрация эвтектической точки 50% (ат.) Re при 2400° С [2], ~51% (ат.)

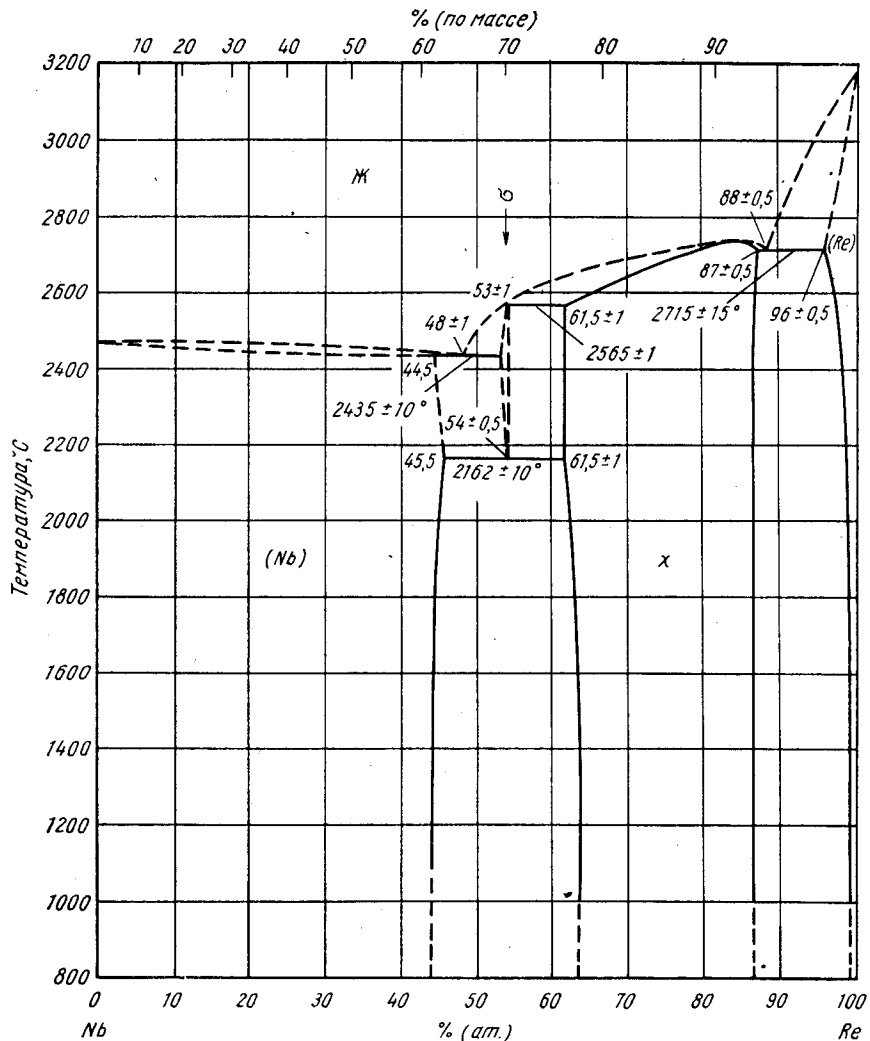


Рис. 329. Nb—Re

Re при 2350° С [3], 47,5% (ат.) Re при 2380° С [4]; температура и концентрация перитектической точки при образовании σ-фазы 2450° С и 57% (ат.) Re [2]; то же для эвтектической реакции образования σ-фазы: >2300° С и 57% (ат.) Re [2]; то же для эвтектики, богатой Re: 2730° С и 90% (ат.) Re [2]; конгруэнтная температура плавления χ-фазы 2800° С при 80% (ат.) Re [2]. Перитектическая температура 2520° С [3,4].

234

Фаза χ существует в широком интервале концентраций, например при 2200° С от 61,5 ± 1 до 87% (ат.) Re [1] или 62—87% (ат.) Re [2], 66—81% (ат.) Re [3], 64—87% (ат.) Re [4]. Период решетки χ-фазы (о. ц. к., типа α-Mn) составляет 9,774—9,630 Å [61,5—87% (ат.) Re] [1] или 9,780—9,620 Å [62—87% (ат.) Re] [2, 4]. По данным работы [5], период решетки при содержании 87% (ат.) Re равен 9,62 Å.

Периоды решетки тетрагональной σ-фазы составляют $a = 9,78 \text{ \AA}$, $c = 5,11 \text{ \AA}$ [57% (ат.) Re] [1].

1. Grant N. J., Giessen B. C. WADD Tech. Rept. 60—132, 1960, p. 90—112, J. Metals, 1961, v. 13, p. 87.
2. Knapp A. G. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 480—486; J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
3. Савицкий Е. М. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 470—472.
4. Levesque P. a. o. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 215—226, дискуссия, там же, p. 907—909.
5. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 163—164.

1,9556
0,0444

Nb—Rh. Ниобий—родий *

По данным работы [1], фаза NbRh₃ имеет упорядоченную кубическую решетку, изоструктурную с Cu₃Au; $a = 3,865 \text{ \AA}$. По данным работы [2], решетка эквивалентного состава не о. ц. к. и не типа CsCl.

1. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

1,9607
0,0393

Nb—Ru. Ниобий—рутений *

Определением температур начала плавления в работе [1] обнаружен максимум кривой ликвидуса около 5% (ат.) Ru и минимумы при 1810° С [40% (ат.) Ru] и 1680° С [65% (ат.) Ru]. Максимум соответствует промежуточной фазе [48—49% (ат.) Ru], о которой сообщалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), и соединению NbRu, найденному в работе [2], Утверждается [2], что NbRu имеет высокотемпературную кубическую решетку типа CsCl превращающуюся при закалке в тетрагональную. Nb и Ru образуют довольно широкие ряды твердых растворов; сплав с 39% (ат.) Ru представляет собой твердый раствор на основе Nb с о. ц. к. решеткой; в Ru-углу диаграммы сплав с 66% (ат.) Ru является твердым раствором на основе Ru с растянутой г. к. решеткой [1]. Предельная растворимость Nb в твердом Ru, определенная в работе [1], не соответствует данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]).

1. Knapp A. G. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, 113—114.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

1,8822
0,1178

Nb—Sb. Ниобий—сурьма

Соединение Nb₃Sb имеет кубическую решетку типа β-W [1, 2] с периодом $5,2621 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ [1] или $5,262 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

1. Nevitt M. V. Trans. AIME, 1953, v. 212, p. 350—355.
2. Wood E. A. a. o. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 604—606.

Nb—Se. Ниобий—селен *

Методом микрорентгеноспектрального анализа в работе [1] идентифицированы соединения NbSe, Nb₂Se₃ и NbSe₂. Образцы были приготовлены из Nb чистотой 99,7% и высокочистого Se. Отжиг образцов проводили при 1100° С.

1. Seebold R. E., Birks L. S. J. Nucl. Mater., 1961, v. 3, p. 260—266.

Nb—Si. Ниобий—кремний *

Рентгеновским анализом установлено существование только трех соединений стехиометрических составов: Nb₄Si, Nb₅Si₃ и NbSi₂. Растворимость Si в Nb при 1000° С около 0,3% (ат.), затем она снижается; вместе с тем Nb в твердом Si нерастворим [1].

Существование соединения Nb₄Si установлено надежно. Факт перитектоидного распада Nb₄Si, установленный в работе [2], подтверждается данными [1], где эвтектоидная температура определена равной 1100—1200° С. Равновесие между Nb и Nb₅Si₃, о котором сообщалось в работе [3] и М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7, 13]) устанавливается явно ниже 1100° С. Решетка Nb₄Si гексагональная; $a = 3,59 \text{ \AA}$, $c = 4,46 \text{ \AA}$; она относится к пространственной группе $C6_32$, $C6_3/m$ или $C6_3$ [4]. Высказано предположение, что Nb₄Si может существовать более чем в одной аллотропической модификации [1].

В работе [1] подтверждается полиморфизм соединения Nb₅Si₃, температура полиморфного превращения ~2000° С; низкая скорость этого превращения приводит к существованию выше 2000° С обеих кристаллографических модификаций. Указывается [1] на узкую область гомогенности со стороны кремния. Вместе с тем сообщается [4, 5], что Nb₅Si₃ имеет три полиморфные формы: тетрагональную с решеткой типа Cr₅V₃; $a = 6,56 \text{ \AA}$, $c = 11,86 \text{ \AA}$ [4]; $a = 6,59 \text{ \AA}$, $c = 11,89 \text{ \AA}$ [5]; тетрагональную типа Cr₅Si₃; $a = 10,00 \text{ \AA}$, $c = 5,07 \text{ \AA}$ [4]; $a = 10,03 \text{ \AA}$, $c = 5,11 \text{ \AA}$ [5] и гексагональную с решеткой типа Mn₅Si₃; $a = 7,52 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$ [4]; $a = 7,52 \text{ \AA}$, $c = 5,30 \text{ \AA}$ [5].

Точно определенные периоды гексагональной решетки NbSi₂ составляют: $a = 4,7971 \text{ \AA}$, $c = 6,592 \text{ \AA}$ [6].

Температуры плавления, определенные в работе [4], не согласуются с приведенными ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [8, 13]); сообщается, что соединение Nb₄Si₃ плавится конгруэнтно при $2600 \pm 100^\circ \text{ C}$, а сплавы с 50 и 70% (ат.) Si — соответственно при температурах 2400 ± 100 и $2150 \pm 100^\circ \text{ C}$.

1. Goldschmidt H. J. J. Iron and Steel Inst., 1960, v. 194, p. 169—180.
2. Pruvot E., Knapton A. G. (Assoc. Elec. Ind.), Ses. Lab. Rept. A—738 1957, см. Kieffer R., Venesovsky F. Powder Met., 1958, v. 1/2, p. 145—171.
3. Kieffer R. a. o. Plansee Proceedings, 1955, Pergamon Press, N. Y., 1956, p. 154—165.
4. Самсонов Г. В. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 868—878.
5. Аржаный П. М. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, № 6, с. 127—129.
6. Swanson H. E. a. o. Natl. Bur. Stf. (U. S.) Circ. 539, 1959, v. VIII, p. 39.

Nb—Sn. Ниобий—олово *

Диаграмма (рис. 330) построена методами металлографического, термического и рентгеноструктурного анализов, а также измерением твердости сплавов, приготовленных дуговой плавкой из Nb и Sn чистотой соответственно 98 и 99,9% [1].

Единственное соединение Nb₃Sn с кристаллической структурой типа β-W образуется по перитектической реакции. Nb растворяет заметные количества Sn, но сам в Sn не растворяется. Сплавы, содержащие >54% (ат.) [60% (по массе)] Sn, образуют две несмешивающиеся жидкости.

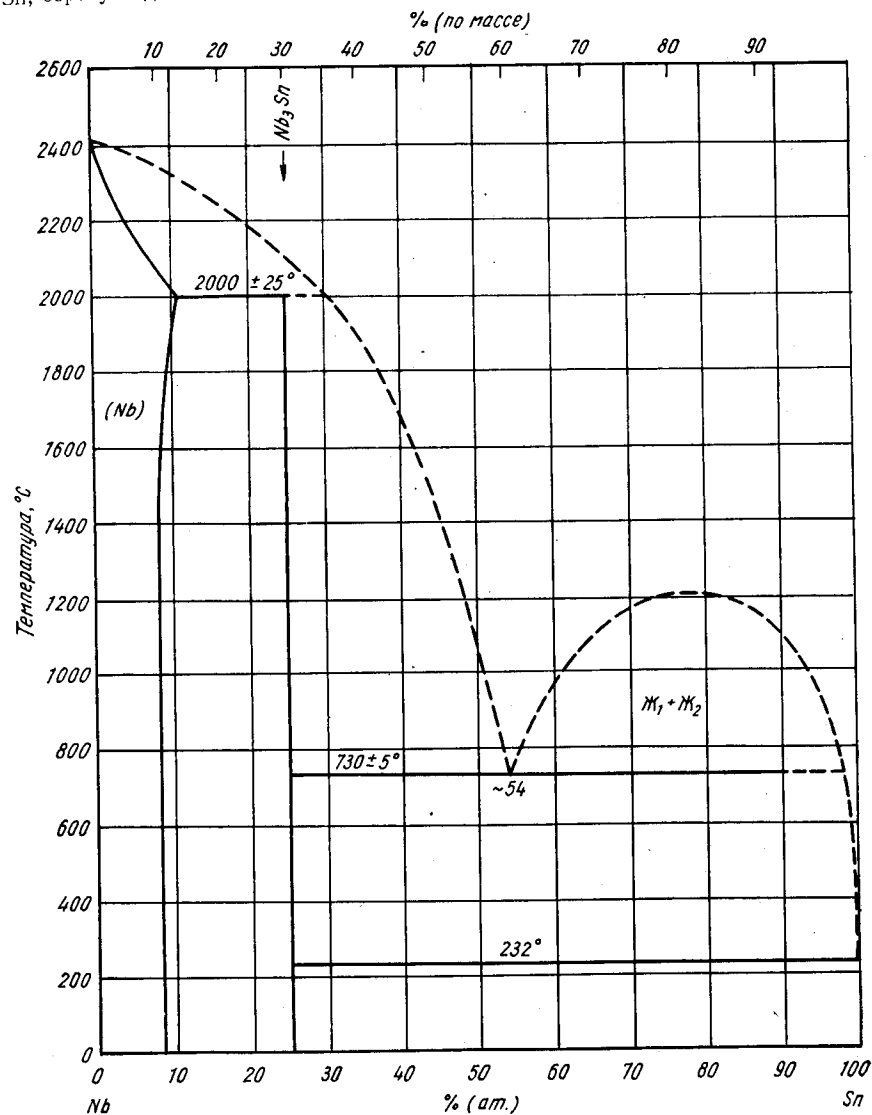


Рис. 330. Nb—Sn

Предварительные данные, полученные в работе [2], не полностью совпадают с данными [1]: на основании опытов по изучению диффузии в жидкой фазе сообщается о существовании по крайней мере еще одного соединения NbSn₂; раство-

римость Nb в жидком Sn при 1000 и 500° С соответственно 0,32% (ат.) [0,25% (по массе)] и 0,13% (ат.) [0,1% (по массе)]. По данным работы [2], растворимость Sn в твердом Nb при 500—1000° С составляет ~2,17% (ат.) [2,75% (по массе)].

В связи с неизменяемостью периода решетки от состава в работе [3] сделан вывод об отсутствии у соединения Nb₃Sn области гомогенности.

1. Агафонова М. И. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо, 1959, № 5, с. 138—141.
2. Wilhelm H. A., Ellis T. G. U. S. At. Energy Comm. IS—351, 1961, p. 30—31.
3. Jansen H. G., Sauer E. J. Proc. Intern. Conf. Low Temp. Phys., 7th, Toronto, Ont., 1960, p. 379—382.

1,7107
0,2893

Nb—Ta. Ниобий—тантал *

Диаграмма на рис. 331 построена по данным работы [1], в которой использовали металлографический и термический анализы. Компоненты неограниченно взаимно растворяются в твердом и жидком состояниях, солидус плавно возрастает с увеличением содержания Ta.

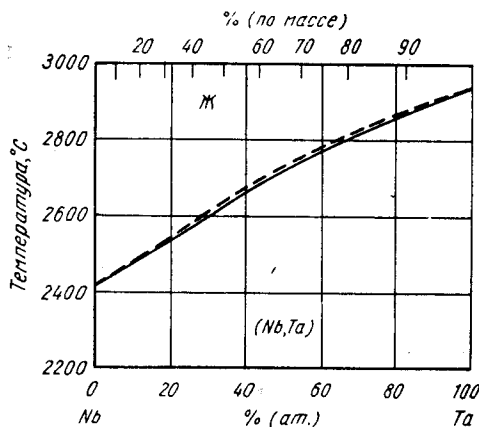


Рис. 331. Nb—Ta

Вид диаграммы подтверждается данными работы [2], где, кроме того, сообщается, что максимальная разница по температуре между ликвидусом и солидусом в данной системе составляет менее 10 град. В выступлении в дискуссии по работе [1] предполагается, что метод наблюдения за появлением первых капель расплава может давать завышенные значения солидуса [3].

Период решетки твердых растворов изменяется по закону Вегарда, причем по величине он почти постоянен при переходе от Nb к Ta [1].

1. Williams D. E., Pechin W. H. Trans. ASM, 1958, v. 50, p. 1081—1089.
2. Rogers B. A. U. S. At. Energy Comm. ISC—835, 1957, p. 25—26.
3. Rhines F. N. Дискуссия по работе [1], Trans. ASM, 1958, p. 1088.

1,9764
0,0236

Nb—Tc. Ниобий—технеций *

Система изучена в работе [1] рентгеновским анализом сплавов Tc, последовательно разбавлявшихся Nb. О. ц. к. решетку типа α-Mn обнаружили у сплава с 14,3% (ат.) Nb, $a = 9,547 \pm 0,001$ А. В работе [2] также обнаружена фаза с кристаллической структурой типа α-Mn, $a = 9,625 \pm 0,002$ А. Для нее указан стехиометрический состав NbTc₃. Судя по данным работ [1, 2], можно предположить, что структура типа α-Mn существует в широком интервале концентраций.

1. Darby J. B., Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.
2. Compton V. B. a. o. Phys. Rev., 1961, v. 123, p. 1567—1568.

238

1,8622
0,1378

Nb—Te. Ниобий—теллур

Фазы в системе Nb—Te изучены в работе [1] рентгеновским анализом и определением электропроводности порошковых сплавов, спеченных в течение 700 и при 900° С. Чистота Nb была 99,8%, Te 99,99%. Обнаружены три промежуточных фазы: α в интервале концентраций 15,3—44,5% (ат.) Te; β в интервале 50—63% (ат.) Te и γ в интервале 70—80% (ат.) Te. Некоторые полученные результаты были подтверждены измерениями т. э. д. с.

Рентгеновский анализ обнаруженных фаз, проведенный в работе [2], дал следующие результаты: α-фаза состава NbTe_{0,82} имеет кубическую решетку с периодом $8,419 \pm 0,001$ А; β-фаза состава NbTe имеет гексагональную решетку; $a = 5,16 \pm 0,01$ А, $c = 7,62 \pm 0,05$ А (измерения при 700° С, затем снова при 20° С, с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры, показали отсутствие полиморфизма); γ-фаза имеет о. ц. тетрагональную решетку, у монокристалла состава NbTe₃ периоды составляют $a = 9,10 \pm 0,05$ А, $c = 21,35 \pm 0,05$ А.

1. Новоселова А. В. и др. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 864—867.
2. Григорян Л. А. и др. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 1133—1134.

1,6024
0,3976

Nb—Th. Ниобий—торий *

На диаграмме, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II), показано небольшое снижение температуры полиморфного превращения Th при добавлении Nb. В работе [1] обнаружено, что указанное снижение температуры более значительно, что связано с удалением С при рафинировании. Таким образом, влияние добавок Nb на температуру полиморфного превращения чистого Th точно не установлено.

1. Chiotti T. Частное сообщение, 1954; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 121.

0,2877
1,7123

Nb—Ti. Ниобий—титан *

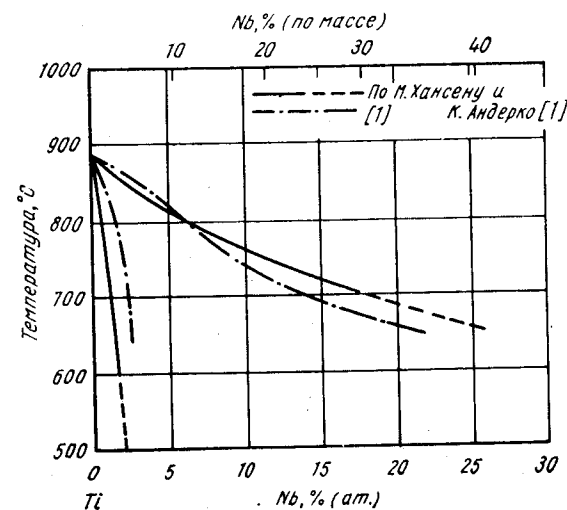


Рис. 332. Nb—Ti

239

Границы фазовых областей $\alpha/(\alpha + \beta)$, а также $(\alpha + \beta)/\beta$ вновь определены в работе [1]. Эти результаты вместе с данными, приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), показаны на рис. 332. Различия между ними невелики, а так как каждое из исследований проведено достаточно тщательно, отдать предпочтение какому-либо из них трудно.

Данные работы [2] подтверждают уже известный факт отсутствия в данной системе промежуточных соединений. Однако, основываясь на данных изменения значений энергии активации диффузии, автор работы [3] предположил возможность существования промежуточных фаз при 25 и 60% (ат.) Nb. Тот же автор, по данным измерения константы Холла [4], предположил промежуточные фазы при 16,7; 50 и 66,7% (ат.) Nb. Указанные предположения мало обоснованы и противоречат более прямым экспериментальным данным. Сообщения об области существования метастабильной переходной фазы, предшествующей превращению β -Ti в $(\alpha + \beta)$, в сплавах, богатых Ti, содержатся в работе [5].

1. I mg г а т А. Г. а. о. WADC Tech. Rept. 59—595, pt II, 1961, p. 59—63.
2. Шахова К. И., Будберг П. Б. Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо, 1961, № 4, с. 56—58.
3. Грум-Гржимайло Н. В. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 7, с. 24—28.
4. Грум-Гржимайло Н. В. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1715—1716.
5. Багаряцкий Ю. А. и др. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 593—596.

1,5914
0,4086

Nb—U. Ниобий—уран *

Равновесия в системе в интервале концентраций от 0 до 100% изучены в работе [1], равновесия только в твердом состоянии — в работах [2—4]. Диаграмма, построенная в работе [1] и приведенная на рис. 333, предпочтительнее других, так как в этой работе одни и те же результаты получены при использовании различных методов исследования. В работах [1—3] исходные материалы имели чистоту по крайней мере 99,9%; в работе [4] — 99,69% U и 98,2% Nb. При изучении равновесий использовали металлографический и рентгеноструктурный анализы [1—4] и в дополнение к ним определение электросопротивления [1, 2], термический [3, 4] и дилатометрический [1, 4] анализы, а также измерения температур с помощью оптического пирометра [1].

За исключением превращения $(\alpha-U) \rightleftharpoons (\gamma-U)$, фазовые равновесия в системе оказались такими же, что и приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 650, a), однако в новых работах они изучены полнее. Все исследователи обнаружили широкую область твердых растворов γ -U в Nb, область расслоения в твердом состоянии и эвтектичный распад у сплавов, лежащих между краем области расслоения в твердом состоянии со стороны Nb и 100% U. Нонвариантное превращение $(\alpha-U) \rightleftharpoons (\beta-U)$, по данным измерения электросопротивления [1], рентгеноструктурного [4] и металлографического [1, 4] анализов, является эвтектичным [1—4], по данным количественной металлографии [3], — перитектичным. В работе [2] рассматриваемое превращение считается перитектичным, однако доказательств не приводится. Эвтектичная температура и концентрация эвтектичной точки составляют: 663° С и 1,27% (ат.) [0,5% (по массе)] Nb [1]; ~667° С и 1,6% (ат.) Nb и 640° С и 1,3% (ат.) Nb [4].

Данные разных исследователей о температуре и концентрации эвтектичной точки в случае распада γ -фазы, а также о температуре и концентрации критической точки области расслоения в твердом состоянии и о границе этой области со стороны Nb разноречивы. Эвтектичная реакция происходит при 647° С, концентрация эвтектичной точки 14,5% (ат.) [6,2% (по массе)] Nb [1]; при 634 ± 2° С 18,4 ± 0,5% (ат.) [8,1 ± 0,2% (по массе)] Nb [2]; при 650 ± 5° С 13,3 ± 1% (ат.) Nb [3]; при 650° С 17,5% (ат.) Nb [4]. Температура и концентрация критической точки области расслоения в твердом состоянии составляют: 975° С и 47,7% (ат.) [70% (по массе)] Nb [1]; ~850° С [2], 950° С [3] или 990° С [4] и ~50% (ат.) Nb [2—4]. Граница области расслоения со стороны Nb при тем-

пературе эвтектичного распада γ -фазы проходит при 73,1% (ат.) [51,5% (по массе)] Nb [1], 75,8% (ат.) [55% (по массе)] Nb [2]; 68 ± 2% (ат.) Nb [3] и 72% (ат.) Nb [4].

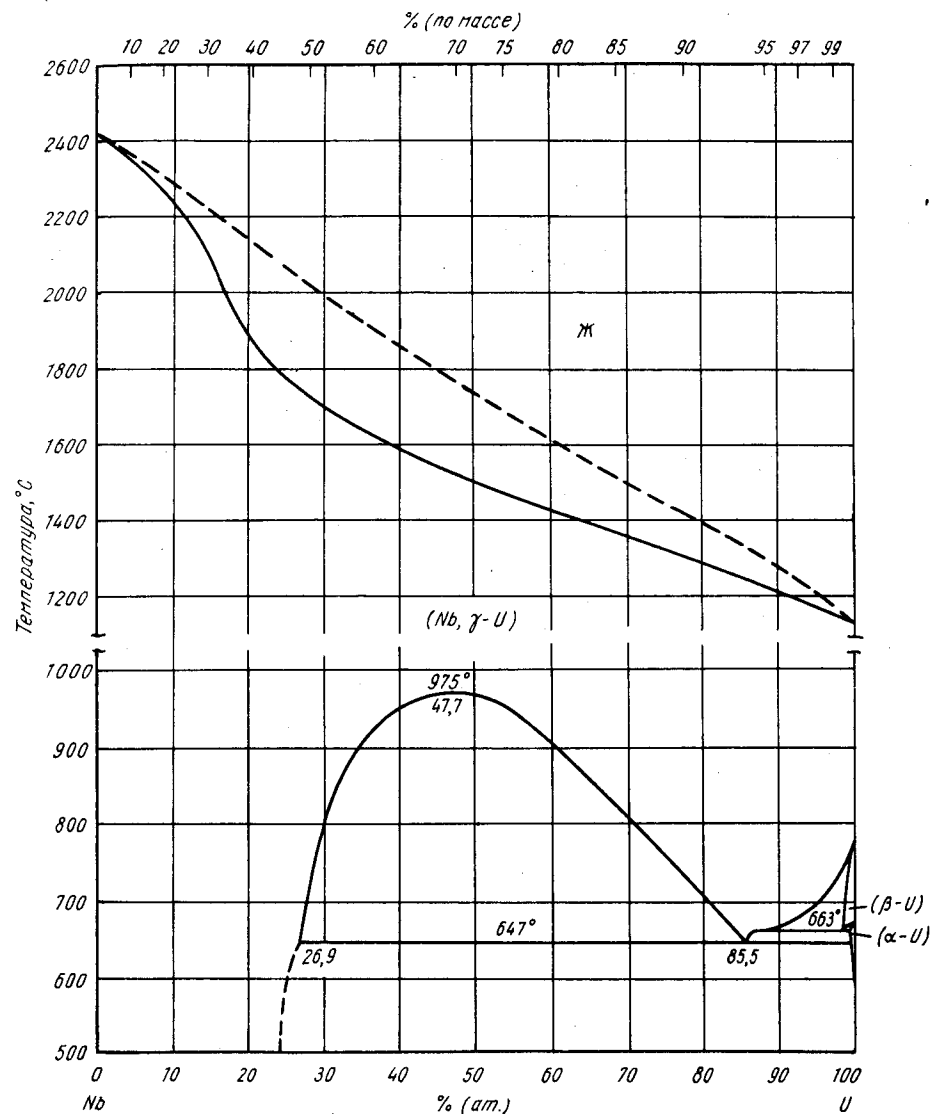


Рис. 333. Nb—U

Растворимость Nb в α -U: >0,64% (ат.) [0,25% (по массе)] при 659° С [1]; ~1,9% (ат.) при 665° С [3]; незначительная по данным работы [4]. Растворимость Nb в β -U: >1,27% (ат.) [0,5% (по массе)] при 663° С [1]; 1,9% (ат.) при 720° С и ~0,6% (ат.) при 667° С [3]; 3,5% (ат.) при 650° С [4].

В работах [2, 4, 5] сообщается об образовании в γ -твердых растворах при закалке с температур, близких к эвтектидной, метастабильной фазы с о. ц. тетрагональной решеткой.

В работе [6] в результате опытов по изучению диффузии с помощью локального рентгеноспектрального анализа в области расслоения в твердом состоянии обнаружена промежуточная фаза. Она существует по крайней мере в температурном интервале 800—996° С, выше которого «интервал концентраций уменьшается и смещается к более высокому содержанию U при повышении температуры». М. Хансен и К. Андерко (см. т. II [2]) уже сообщали об этой фазе, однако она считалась либо «микроструктурной особенностью», либо метастабильной фазой.

1. Rogers B. A. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 387—393.
2. D w i g h t A. E., M u e l l e r M. H. U. S. At. Energy Comm. ANL—5581, 1957, 74 p.
3. P f e i l P. C. L. a. o. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 204—208; Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 172—173.
4. И в а н о в О. С., Т е р е х о в Г. И. Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием. Госатомиздат, 1961, с. 20—34.
5. M u e l l e r M. H. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 211—212.
6. P e t e r s o n N. L., O g i l v i e R. E. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 439—444.

1,7034
0,2966

Nb—W. Ниобий—вольфрам *

Авторы работ [1—3] полностью соглашаются, что оба компонента неограниченно взаимно растворяются как в твердом, так и в жидком состояниях. По данным работ [2, 3], солидус сплавов монотонно возрастает от Nb к W следующим образом:

Содержание, % (ат.)	0	11	25	43	66,6	100
Температура, °С	2450	2700	2870	3050	3240	3400

Периоды решеток твердых растворов определены в работе [2].

1. K i e f f e r R. a. o. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 19—33; Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 18—24.
2. К р и м е р Б. И., М а т в е е в Ю. Е. В сб. «Производство и обработка стали и сплавов». Московский институт стали, 1956, вып. 38, с. 420—426.
3. М и х е е в В. С., П е в ц о в Д. М. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 861—868.

0,0191
1,9809

Nb—Y. Ниобий—иттрий

Диаграмма состояния системы (рис. 334) построена в работе [1] по данным металлографического и термического анализов сплавов, приготовленных дуговой плавкой из Nb и Y чистой соответственно 99,8 и 99,1%. Температура плавления Y изменена до принятой величины. Предварительные исследования, проведенные в работах [2, 3], подтверждают данные [1]; имеются предварительные указания на ограниченную растворимость в твердом состоянии и несмешиваемость — в жидком [4].

Сообщается [1] об «обратной перитектической реакции» $(\beta-Y) \rightleftharpoons \text{Ж} + (\alpha-Y)$, вызываемой аллотропией Y, однако доказательств в пользу ее не приводится.

1. L u n d i n С. Е., K l o d t D. T. J. Inst. Metals, 1961—1962, v. 90, p. 341—347; Л у н д и н К. Е. В книге «Редкоземельные металлы»; под ред. Ф. Х. Спелдинга и А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. C a r l s o n O. N. a. o. U. S. At. Energy Comm. IS—17, 1959, p. 76—77.

242

3. L o v e V. WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, p. 48—53, 68.
4. С а в и ц к и й Е. М., Т е р е х о в а В. Ф. Цветные металлы, 1959, № 1, с. 48—53.

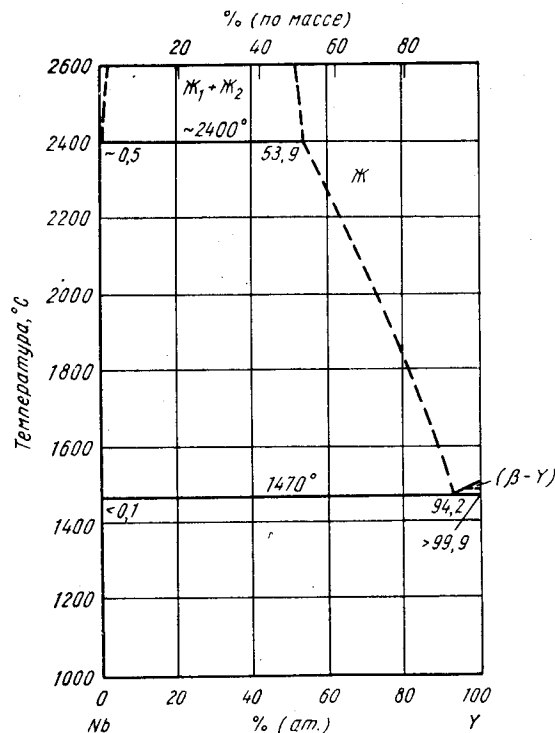


Рис. 334. Nb—Y

0,1526
1,8474

Nb—Zn. Ниобий—цинк

Равновесия в системе изучены по определению потери массы, диффузионными опытами, а также методами локального рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов [1—5]. В работе [6] растворимость Nb в жидком Zn изучали с помощью химического анализа насыщенных образцов. Обнаружено несколько промежуточных фаз [1]: NbZn, Nb₂Zn₃, NbZn₂, NbZn₃ и не идентифицированное соединение, стехиометрический состав которого лежит между NbZn₃ и Zn; все соединения образуются по перитектическим реакциям; при <math><0,14\%</math> (ат.) [0,2% (по массе)] Nb происходит эвтектическое превращение. В работе [6] приведена температура перитектической реакции 478° С (485° С по данным термического анализа) для соединения, не идентифицированного в работе [1]. По измерению давления паров в работе [7] область гомогенности соединения NbZn₃ установлена равной 74,3—75,0% (ат.) [67,1—67,8% (по массе)] Zn при 780° С.

Диаграмма (рис. 335) построена по данным работ [1—7]; в работах [1, 7] опыты проводили при давлении больше атмосферного, в то время как в работе [6] давление было <math><1</math> ат.

Соединение NbZn₃, решетка которого кубическая типа CuAu₃, в температурном интервале 475—870° С упорядочивается [3]; период решетки равен 3,934 А

16*

243

[6]. Решетка NbZn₂ гексагональная типа MgNi₂; $a = 5,05 \text{ \AA}$, $c = 16,32 \text{ \AA}$ [4]. Решетка Nb₂Zn₃ также гексагональная, возможно пространственных групп $R\bar{6}_3/mmc$, $R62c$ или $R\bar{6}_3mc$; $a = 5,063 \text{ \AA}$, $c = 26,43 \text{ \AA}$ [5].

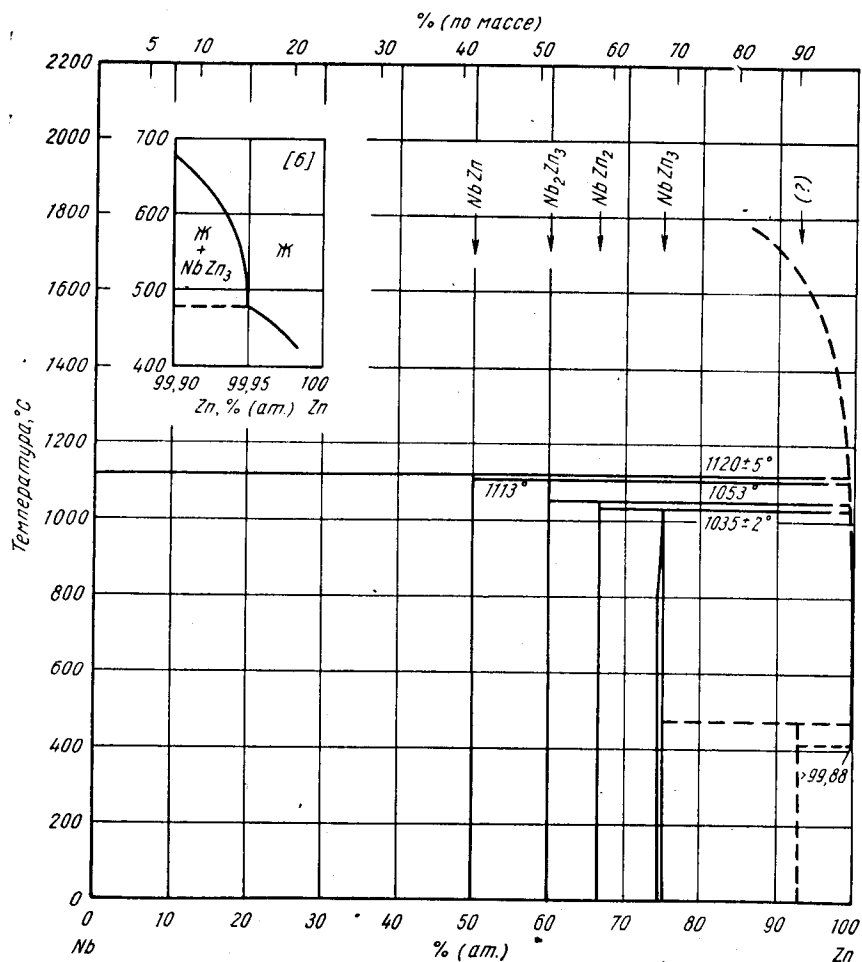


Рис. 335. Nb—Zn

0,0080
1,9920

Nb—Zr. Ниобий—цирконий *

Равновесия в системе изучены с помощью металлографического анализа сплавов, выплавленных в дуговых печах из Nb и Zr, чистотой соответственно 99,8 и 99,75% [1]; в дополнение к этим исследованиям измеряли твердость, температуры плавления, а также определяли момент появления первых капель жидкости.

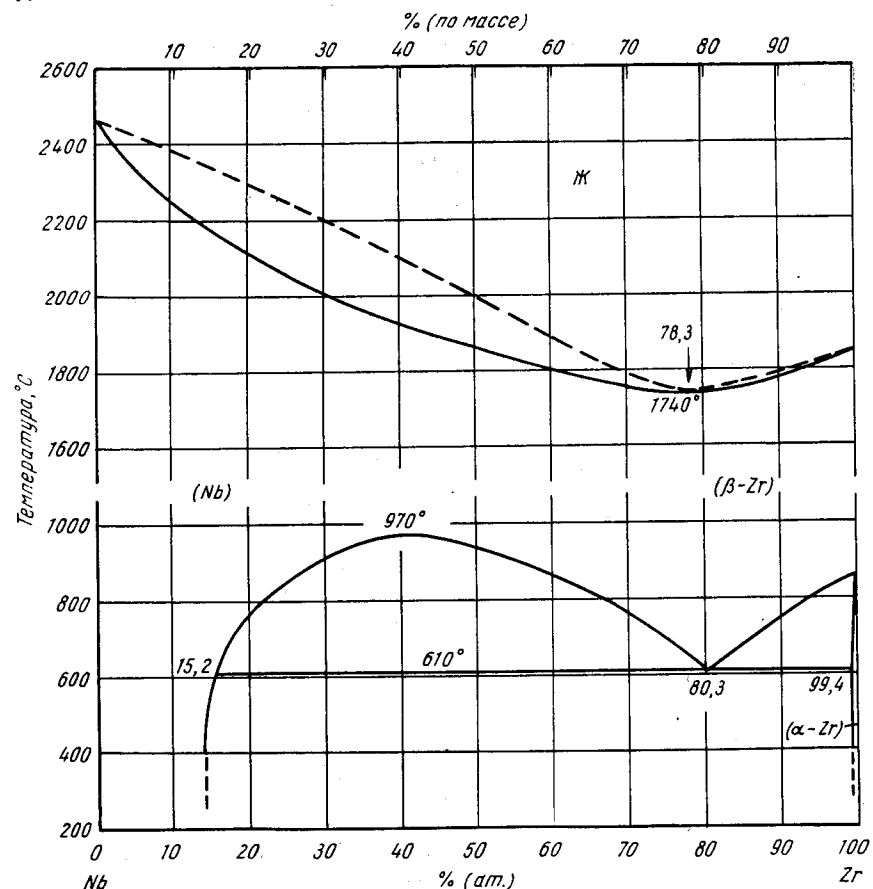


Рис. 336. Nb—Zr

Диаграмма, построенная в работе [1] (рис. 336), хорошо совпадает с приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1], рис. 562), хотя последняя базируется на результатах весьма неполного исследования, в котором даже не применяли микроструктурный анализ. Наиболее значительно расходятся данные работы [1] с приведенным М. Хансеном и К. Андерко (т. II [1]) значением растворимости Nb в Zr; в работе [1] оно определено равным 0,06% (по массе и ат.) Nb. Равновесия в системе изучали также в работе [2] с использованием металлографического и рентгеноструктурного анализов; данные этой работы хорошо согласуются с данными [1], особенно в области, богатой Zr; в то же время, по данным [2], предельная растворимость Zr в Nb составляет 94% (ат.), а минимум кривой ликвидуса

1. Goode R. J. a. o. Rept. NRL (Naval Res. Lab U. S.) Progr., April, 1960, p. 27—28.
2. Seebold R. E., Birks L. S. J. Nucl. Mater., 1961, v. 3, p. 260—266; U. S. Naval Res. Lab. Rept. NRL—5520, September, 1960, 11p.
3. Vold C. L. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 743.
4. Vold C. L. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1289—1290, Rept. NRL (Naval Res. Lab. U. S.) Progr., February, 1961, p. 33—34; July, 1961, p. 19.
5. Vold C. L. Rept. NRL (Naval Res. Lab. U. S.) Progr., October, 1960, p. 28—29.
6. Martin A. E. a. o. J. Chem. Engr. Data, 1961, v. 6, 596—599.
7. Meussner R. A., Goode R. J. U. S. Naval Res. Lab. Rept., NRL—5620, 1961, p. 1—4.

лежит около 60% (ат.) Zr. Результаты других исследователей о деталях диаграммы не совпадают полностью с данными работы [1]. Измерением модуля упругости при охлаждении [5] в работах [3, 4] установлен минимум кривой ликвидуса при 1600° С, эвтектидная реакция при 560° С и концентрации эвтектидной точки 12% (ат.) Nb; по данным работы [6], концентрация эвтектидной точки 24% (ат.) Nb, а измерением внутреннего трения температура эвтектидного превращения определена равной 640 ± 15° С [7]. Данные металлографического анализа, проведенного в работе [1], можно считать весьма надежными, так как они получены после длительного отжига при температурах вблизи эвтектидной.

Существование переходной фазы, названной ω-фазой, образующейся при закалке или низкотемпературном старении сплавов, богатых Zr, проверяли в работах [8—11]; в работе [10] ω-фазу наблюдали в сплавах, содержащих более 33% (ат.) Nb; в работе [1] ее обнаружили у сплавов с 8—35% (ат.) Nb. Кристаллическая структура ω-фазы г. к.; $a = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 3,00 \text{ \AA}$ [11].

1. Lundin C. E., Cox R. H. U. S. At. Energy Comm. TID—12369, 1960, 52p; US. At. Energy Comm. TID—11919, 1960, 52 pp. Оба сообщения идентичны.
2. Клартон А. Г. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 119—121.
3. Бычков Ю. Ф. и др. Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», 1959, вып. 1, с. 179—191.
4. Бычков Ю. Ф. и др. Атомная энергия, 1957, т. 2, с. 146—157.
5. Вучков Ю. Ф. а. о. (Бычков Ю. Ф. и др.) J. Nucl. Energy, 1957, v 5, p. 408—412.
6. Емельянов В. С. и др. Атомная энергия, 1958, т. 4, с. 161—168.
7. Савицкий Е. М., Дашковский А. И. Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо, 1961, № 5, с. 96—100.
8. Robinson H. a. o. J. Metals, 1956, v. 8, p. 1544—1545.
9. Hatt V. A. a. o. Nature, 1957, v. 180, p. 1406.
10. Yakei H. L. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2839, 1959, p. 51—64.
11. Hatt V. A., Roberts J. A. Acta Met., 1960, v. 8, p. 575—584.

0,3907
1,6093

Nd—Ni Неодим—никель

NdNi₅ индифицирован в предположении гексагональной решетки, изотипной с CaCu₅; $a = 4,948 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,977 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1]; $a = 4,956 \text{ \AA}$, $c = 3,976 \text{ \AA}$ [2]. NdNi₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂, $a = 7,270 \text{ \AA}$ [3].

1. Wernick J. H., Geller S. Acta Cryst., 1959, v. 12, pp. 662—665.
2. Dwight A. E., Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500, а также Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.
3. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.

0,9552
1,0448

Nd—O. Неодим—кислород

Предложен вариант диаграммы Nd—Nd₂O₃ (рис. 337) [1], на которой показан окисел NdO [2].

Сплавы, выплавленные из Nd чистой 99% и Nd₂O₃, исследовались термическим и металлографическим методами [1]. В работе [3] обнаружены соединения Nd₆O₁₁ и NdO₂. Температура плавления Nd₂O₃ равна 2272 ± 20° С [4].

NdO имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом 5,068 ± 0,002 Å [2] (в работе [1] была обнаружена г. ц. к. фаза с периодом 5,025 Å при 23° С и 5,115 Å при 1000° С, однако состав ее не определен).

Nd₂O₃ существует в двух модификациях: А (высокотемпературная) и С (низкотемпературная). Температура превращения А ↔ С 600 [5, 6], 650 [7] или 775—850° С [8]. Сообщается [9] о существовании третьей модификации В с моноклинной решеткой. Периоды решетки, рассчитанные в работе [7] по данным работы [9], равны: $a = 14,35 \text{ \AA}$, $b = 3,666 \text{ \AA}$, $c = 8,99 \text{ \AA}$, $\beta = 100,34^\circ$. Однако в работе [6] модификацию В не удалось получить даже при тех же условиях экс-

перимента, как и в работе [9]. В ряде работ [1, 5, 10] предполагается, что стабильна только А-Nd₂O₃. Однако сообщается [6], что превращение А ↔ С обратимо. Нейтронографически подтверждена [11] гексагональная (типа La₂O₃) решетка А-Nd₂O₃; $a = 3,84 \text{ \AA}$, $c = 6,00_2 \text{ \AA}$ [12]; $a = 3,831 \text{ \AA}$; $c = 5,999 \text{ \AA}$ (при 26° С) [13]; $a = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 5,98 \text{ \AA}$ [7]; $a = 3,84 \text{ \AA}$, $c = 6,01 \text{ \AA}$ [14]. С-Nd₂O₃ имеет о. ц. к. решетку типа Mn₂O₃ с периодом 11,078 [15], 11,07₂ [16, 17], 11,04₈ [8] или 11,080 Å [7].

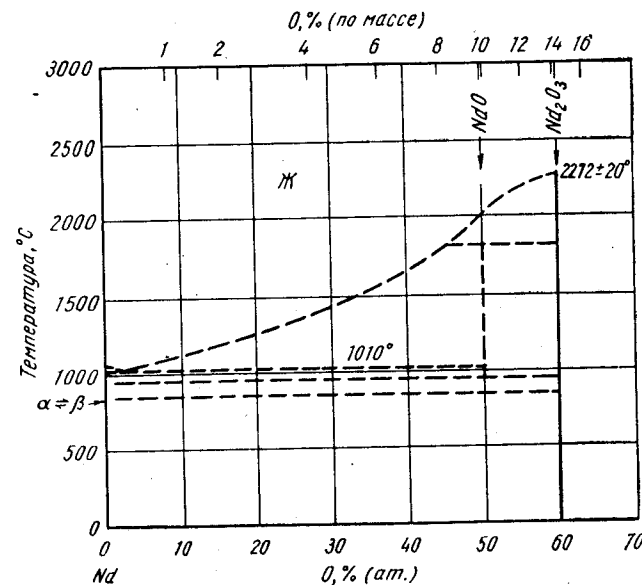


Рис. 337. Nd—O

При нагреве пленки Nd в печи (атмосфера не указана) получено соединение Nd₆O₁₁, имеющее кубическую решетку с периодом 11,05 ± 0,003 Å [3]. Это сообщение нуждается в подтверждении, так как возможно, что за Nd₆O₁₁ принят насыщенный кислородом окисел Nd₂O₃ (модификация С). Окислением паров Nd получено соединение NdO₂ [3].

1. Love B., WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, p. 37—40.
2. Ellinger F. H. U. S. At. Energy Comm. AECU—2593, 1953, 11p.
3. Белецкий М. С., Иерусалимский М. И. ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 355—358.
4. Lambertson W. A., Gunzel F. H. (Jr.), U. S. At. Energy Comm. AECU—3465, 1952, 3p.
5. Blum S. L., Maguire E. A. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1960, v. 39, p. 310—312; Warsaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048, 2051; Warsaw I. Thesis, Pennsylvania State University, 1961, p. 114.
7. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, v. A64, p. 309—316.
8. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1947, v. 77, p. 312—318.
9. Shaffer M. W., Roy R. J. Amer. Ceram. Soc., 1959, v. 42, p. 563—570.
10. Wolf L., Barnighausen H. J. Prakt. Chem., 1956, Bd 3, S. 228—231.
11. Koehler W., Wollan E. Acta Cryst., 1953, v. 6, p. 741.
12. Douglass R. M. Annal. Chem., 1956, v. 28, p. 551—552.
13. Swanson H. Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. 539, 1955, v. IV, p. 26.

- Zachariasen W. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1926, Bd 123, S. 134—150; Chem. Abstr., 1926, v. 20, p. 3597.
- Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.
- Bommer H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 273—280.
- Hund F., Peets V. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1953, Bd 271, S. 6; см. в книге «Редкоземельные металлы»; под ред. Ф. Х. Спеддинга, А. Х. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

1,8801
0,1199

Nd—Os. Неодим—осмий

При рентгеновской съемке порошков сплавов Nd—Os, выплавленных в дуговой печи, обнаружено соединение NdOs₂. NdOs₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn; $a = 5,368 \pm 0,002$ А, $c = 8,926 \pm 0,002$ А [1].

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,6683
1,3317

Nd—P. Неодим—фосфор

NdP имеет г. ц. к. решетку типа NaCl; $a = 5,838$ А [1].

- Iandelli A., Botti E. Atti Acad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1937, v. 25, p. 638—640.

1,8429
0,1571

Nd—Pb. Неодим—свинец

На основании изучения концентрационной зависимости предполагается [1] существование соединений Nd₂Pb, NdPb и NdPb₃. Таким образом, система Nd—Pb аналогична системам Ce—Pb и Pr—Pb. NdPb₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃; $a = 4,852$ А [2].

- Оттоков П. П. и др. ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 616—617.
- Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 3F. 11p, Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,1323
1,8677

Nd—Pd. Неодим—палладий

Соединение NdPd₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃; $a = 4,130$ А [1].

- Dwight A. E. US At. Energy Comm. ANL 6330, 1960, p. 158—162.

1,8688
0,1312

Nd—Pt. Неодим—платина

Соединение NdPt₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂ с периодом $7,694 \pm 0,001$ А [1]. NdPt₅ имеет гексагональную решетку типа CaCu₅; $a = 5,345$ А, $c = 4,391$ А [2].

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
- Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500; Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.

1,7755
0,2245

Nd—Pu. Неодим—плутоний

Система Nd—Pu аналогична системе Ce—Pu (см. [1]). Ранее сообщалось [2], что 1) жидкие Nd и Pu образуют непрерывный ряд растворов, 2) в системе отсутствуют соединения и 3) взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии составляет ~10% (атомн.). Добавки Nd не дают возможности зафиксировать закалкой δ-Pu при комнатной температуре [3].

- Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
- Schonfeld F. W. а. о. «Metallurgy and Fuels», Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599.
- Gschneidner K. A. (Jr.) а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison, а. о., Cleaver—Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,1469
1,8531

Nd—Rh. Неодим—родий

Рентгенограмма порошка NdRh₂ индцирована в предположении г. ц. к. решетки типа MgCu₂ с периодом $7,564 \pm 0,001$ А [1]. Соединение NdRh₂ получено дуговой плавкой [1].

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,1520
1,8480

Nd—Ru. Неодим—рутений

Рентгенограмма порошка NdRu₂ индцирована в предположении г. ц. к. решетки типа MgCu₂ с периодом $7,614 \pm 0,001$ А [1]. Соединение NdRu₂ получено дуговой плавкой [1].

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,6532
1,3468

Nd—S. Неодим—сера

NdS имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 5,691 \pm 0,001$ А [1, 4, 5]. Температура плавления соединения $2200 \pm 60^\circ$ С [1, 3].

Сульфид Nd₃S₄ плавится при 2040° С [6]. Структура его о. ц. к. типа Th₃P₄, $a = 8,524$ А [7].

γ-Nd₂S₃ плавится при 2200° С [6, 8] или 2010° С с одновременной диссоциацией до NdS [9]. Nd₂S₃ имеет три модификации: α-Nd₂S₃ существует до $1050 \pm 50^\circ$ С и превращается в β-Nd₂S₃ [6, 9]; β-Nd₂S₃ стабилен в интервале от 1050 ± 50 до $1300 \pm 200^\circ$ С, а при более высоких температурах переходит в γ-Nd₂S₃ [6, 9]; γ-Nd₂S₃ стабилен до температуры диссоциации [9].

Структуры α- и β-Nd₂S₃ неизвестны [6, 9]. γ-Nd₂S₃, как и Nd₃S₄, имеет о. ц. к. решетку типа Th₃P₄, но с вакансиями металлических ионов, $a = 8,527$ А [6, 9]. Nd₃S₄ и γ-Nd₂S₃ образуют непрерывный ряд твердых растворов.

NdS₂ плавится при 1760° С. Соединение имеет ромбическую решетку типа LaS₂ с 8 формульными единицами в элементарной ячейке, $a = 8,04$ А [9, 10].

- Picon M. C., Patrie M., Compt. Rend., 1956, v. 242, p. 1321.
- Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
- Picon M. C. e. a. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 685.
- Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887.
- Guame-Mahn F. Bull. Soc. Chim. France, 1956, v. 22, p. 1862—1867.
- Picon M. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1960, v. 26, p. 221—228.
- Picon M., Flahaut J. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 2074—2076.
- Litz L. M. High Temperature Technology, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., 1959, p. 134.
- Picon M., Patrie M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 1769—1772.
- Flahaut J. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1959, v. 251, p. 1917—1920.

0,0738
1,9262

Nd—Sb. Неодим—сурьма

NdSb имеет г. ц. к. решетку, $a = 6,322 \text{ \AA}$ [1].

- Iandelli A., Botti E. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1937, v. 25, p. 638—640.

0,2619
1,7381

Nd—Se. Неодим—селен

Сообщается [1] о существовании Nd_2Se_3 и Nd_2Se_4 . Nd_2Se_4 получен методом газопереноса [3]. Соединение гомогенно до состава $\text{Nd}_2\text{Se}_{3,6}$ и находится в равновесии с Nd_2Se_3 . Nd_2Se_4 имеет тетрагональную решетку; $a = 8,35 \text{ \AA}$, $c = 8,43 \text{ \AA}$; $a \text{ Nd}_2\text{Se}_{3,6}$ $a = 8,28$ (средн.) \AA , $c = 8,41 \text{ \AA}$ [2].

В результате распада Nd_2Se_3 при $1200\text{—}1700^\circ \text{C}$ между Nd_2Se_3 и Nd_3Se_4 образуется ряд твердых растворов с кубической решеткой типа Th_3P_4 и переменным количеством вакантных атомов Nd; при составе Nd_3Se_4 $a = 8,859 \text{ \AA}$.

NdSe может быть получен прямым синтезом элементов [4] или при реакции окисла Nd с Al и Se [5]. NdSe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $a = 5,909 + 0,003$ [4] и $5,891 \text{ \AA}$ [5].

- Klemm W., Koszy A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd 233, S. 84—96.
- Venacerraf A. a. o. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 1672—1675.
- Venacerraf A., Guittard M. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2012—2014.
- Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887.
- Guittard M., Venacerraf A. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2589—2591.

0,7106
1,2894

Nd—Si. Неодим—кремний *

При температуре, лежащей в интервале от комнатной до 150°C , NdSi_2 испытывает полиморфное превращение [1]. Низкотемпературная модификация имеет ромбическую решетку; $a = 4,18 \text{ \AA}$, $b = 4,15 \text{ \AA}$, $c = 13,56 \text{ \AA}$ [1]. Высокотемпературная модификация — тетрагональную типа ThSi_2 (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [2]); $a = 4,103 \text{ \AA}$, $c = 13,53 \text{ \AA}$. NdSi_2 плавится при 1525°C [2].

Сообщается о существовании силицида примерного состава Nd_5Si_3 [2, 3]. Структура его (гексагональная) изоморфна со структурой аналогичного соединения в системе La—Si; $a = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 7,04 \text{ \AA}$.

- Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 616—619; Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 69, p. 2073.

250

- Binder I. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, p. 287—292.
- Grinthal R. D. WADC Tech. Rept. 53—190, pt VI, May, 1958; см. Гшнейднер Е. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,0848
1,9152

Nd—Sn. Неодим—олово

NdSn_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 , $a = 4,705 \text{ \AA}$ [1].

- Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Sump. 1959, v. I, № 9, Paper 3F, 11p.

1,9018
0,0982

Nd—Ta. Неодим—тантал

При плавке в Ta тигле загрязнение Nd танталом составляет $<0,04\%$ (ат.) [$<0,05\%$ (по массе)]. Промежуточные соединения в системе не образуются, растворимость Ta в твердом Nd невелика [1].

- Spedding F. H., Daane A. H., Metallurgy and Fuels, chap. V, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. I, Pergamon Press, N. Y., 1956, p. 413, см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов, Изд-во «Мир», 1965.

0,0534
1,9466

Nd—Te. Неодим—теллур

NdTe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 6,262 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [1]. Соединение плавится при $2045 \pm 30^\circ \text{C}$ [2].

В интервале $\text{Nd}_3\text{Te}_4\text{—Nd}_2\text{Te}_3$ сплавы имеют о. ц. к. решетку типа Th_3P_4 с периодами $9,4557 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ (Nd_3Te_4), $9,4389 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ (Nd_2Te_3) [2]. С увеличением содержания Te температура плавления несколько понижается: от 1685 ± 30 для Nd_3Te_4 до $1650 \pm 30^\circ \text{C}$ для Nd_2Te_3 [2].

- Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887.
- Miller J. F. a. o. В книге «Rare Earth Research» eds. J. F. Nachman, C. E. Lundin (Proceedings of the Second Conference), Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., N. Y., 1962, p. 233—248.

1,7938
0,2062

Nd—Th. Неодим—торий

Добавки Nd понижают температуру превращения Th [1].

- Kato H., Copeland M. I. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—887 (QPR 13), 1961, p. 10.

0,4789
1,5211

Nd—Ti. Неодим—титан

По данным термического и металлографического исследования построена диаграмма (рис. 338) на участке $0\text{—}4\%$ (ат.) Nd. Сплавы выплавляли в дуговой печи из Nd и Ti чистотой соответственно 99,8 и 99,97% [1]. Интерметаллических соединений не обнаружено, Nd стабилизирует $\alpha\text{-Ti}$. Температура превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ повышается до 900°C . При этой температуре происходит перитектоидное

251

превращение. Растворимость Nd в α - и β -Ti примерно одинакова [1]. В то же время заметный эффект старения твердого раствора на основе α -Ti указывает на уменьшение растворимости при понижении температуры. Указывается [2], что значения растворимости, определенные в работе [1], слишком высоки, если принять во внимание значительно меньшую растворимость в системах La—Ti, Ce—Ti, Gd—Ti, Er—Ti и Y—Ti.

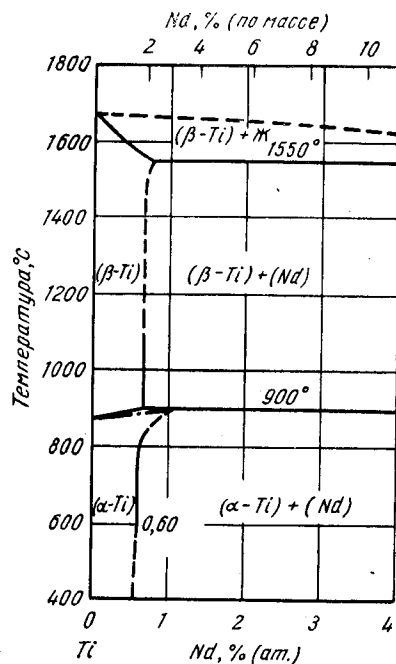


Рис. 338. Nd—Ti

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 751—753.
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

Nd—Ti. Неодим—титан

$NdTi_3$ имеет кубическую решетку $AuCu_3$, $a = 4,733 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, 11p., Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

Nd—Tm. Неодим—тулий

Согласно [1, 2], при 30% (ат.) Tm существует двухфазная область г. к.-Nd + г. к.-Tm. Авторы работы [1] провели контрольное исследование порошкового образца из сплава с 37% (ат.) Tm, приготовленного в работе [2], и обнаружили в нем г. к.-Nd ($a = 3,76 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 12,325 \pm 0,01 \text{ \AA}$) и «д»-фазу (NdTm) с ромбоэдрической г. к. структурой Sm ($a = 3,656 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 26,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$).

1. Valletta R. M. Ph. D. Thesis, Iowa State University of Science and Technology, 1959, 88p.
2. Barton R. J. Ph. D. Thesis (не опубликовано), Iowa State University of Science and Technology, 1957.

$T, 1,7825$
 $0,2175$

Nd—U. Неодим—уран *

Подтверждена несмешиваемость в жидком состоянии [1, 2]. Значения взаимной растворимости приведены в табл. 34. Показано [1], что сплавы со стороны U начинают кристаллизоваться по монотектической реакции; образование эвтектики не наблюдалось.

1. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.
2. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter, WASH—704, December, 1957, (classified); см. Rough F. A., Bauer A. H. U. S. At. Energy Comm. BM1—1300, 1958, p. 43.

252

ТАБЛИЦА 34. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКИХ Nd и U

Температура °C	Растворимость Nd в U		Растворимость U в Nd	
	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)
			По [1]	
1250	0,19	0,31	1,76	1,08
1225	0,12	0,20	1,65	1,01
1200	0,18	0,30	1,99	1,21
1175	0,16	0,26	1,55	0,95
1150	0,14	0,23	1,68	1,03
1100	—	—	0,99	0,60
1050	—	—	1,30	0,80
			По [2]	
1250	0,20	0,33	2,0	1,22
1150	0,15	0,25	—	—
1000	—	—	1,1	0,67

0,4521
1,5479

Nd—V. Неодим—ванадий

В этой системе нет промежуточных фаз [1] и наблюдается только ограниченная растворимость в жидком состоянии вблизи ординат компонентов. Растворимость Nd в жидком V очень мала, что установлено по количеству Nd в V после кристаллизации отделенных сепарацией жидкостей. Растворимость V в Nd около 14% (ат.). Точки кристаллизации расплавов, богатых V или Nd, отличаются не больше, чем на 3 град, от точек плавления не легированных компонентов. В образцах, отожженных при 950° C, Nd из твердого V не выделялся; изменения периода решетки V в результате сплавления с Nd указывают на раскисляющее действие последнего. Растворимость Nd в V в твердом состоянии считается очень малой.

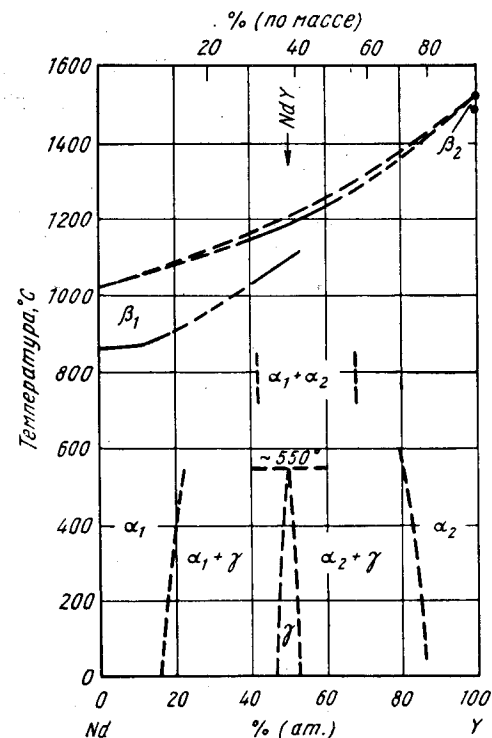


Рис. 339. Nd—Y

1. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69p.; Komjathy S. J. Less-Common Metals, 1961, v. 3, p. 466—488.

0,2103
1,7897

Nd—Y. Неодим—иттрий

В работе [1] обнаружили соединение NdY с гексагональной структурой Sm, образующееся по перитектоидной реакции. В работе [2] для NdY с 47,0% (ат.) Y даны значения $a = 3,665 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 26,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

253

На рис. 339 представлен предварительный вариант равновесной диаграммы состояния этой системы по работе [3]. Ее вид согласуется с данными [1, 2]. Были использованы металлографический, термический и рентгеновский анализы. Обнаружено, что NdY разлагается при $\sim 550^\circ\text{C}$. α -фазы Nd и Y обладают большой взаимной растворимостью, но точно она не была определена. Построение границ фазовых областей рентгеновским методом затруднено из-за идентичности решеток и малой разницы ($\sim 1\%$) в их периодах. Предполагается, что выше 550°C в равновесии находятся фазы α_1 и α_2 . Система характеризуется равномерным возрастанием температуры плавления с увеличением концентрации Y, резкое оплвление связывается с малым температурным интервалом между ликвидусом и солидусом. Дифференциальный термический анализ показывает, что температура $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в Nd повышается по мере увеличения содержания Y; очевидно, что β -Nd и β -Y неограниченно взаимно растворяются, но пока это экспериментально не доказано.

1. Спеддинг Ф., Даан А. Устное сообщение на собрании AIME, 1959; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Valletta R. M. Ph. D. Thesis, Iowa State University of Science and Technology, 1959, 88p.
3. Kirkpatrick C. G., Love B. В книге «Rare Earth Research» eds. J. F. Nachman, C. E. Lundin (Proceedings of the Second Conference), Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., N. Y., 1962, p. 87—103; Love B. WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, 198p., особенно p. 23—28, 85—91, 121—124.

0,3438
1,6562

Nd—Zn. Неодим—цинк

Соединение NdZn имеет кубическую решетку типа CsCl, $a = 3,601 \text{ \AA}$ [1]

1. Iandelli A. Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,1992
1,8008

Nd—Zr. Неодим—цирконий

В работе [1] на выплавленных в дуговой печи сплавах металлографически изучено влияние Nd на полиморфизм Zr. Окончательных результатов не получено из-за присутствия в образцах посторонних фаз. Авторы [1] считают неинвариантную реакцию перитектоидной, хотя пределы растворимости: 0,89% (ат.) [1,4% (по массе)] Nd в β -Zr и $\sim 0,57\%$ (ат.) [0,9% (по массе)] Nd в α -Zr говорят об эвтектоидном превращении. Загрязнение сплавов и гистерезис полиморфного превращения помешали выявить влияние Nd на его температуру.

1. U y J. C. a. o. Rensselaer Polytechnic Institute, Final Report on Contract AT (30—1)—2159, 1961; Lam D. J. Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute, 1960, 107p.

0,5644
1,4356

Ni—O. Никель —кислород *

В работе [1] получены окислы NiO, Ni₂O₃ и NiO₂; последний можно было приготовить только под «высоким давлением». Однако автору работы [2] не удалось окислить NiO больше, чем до NiO_{1,06—1,07}; в работе [3] также показано, что NiO существует в диапазоне концентраций, соответствующих формуле NiO_{1,002—1,32}, и что Ni₃O₄, Ni₃O₂ и NiO₂ не могут быть получены термическим разложением NiNO₃. Сообщается об образовании шпинели Ni₂₈O₃₂ [4]. Считается, что NiO

имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 4,172 \text{ \AA}$ [1], или ромбоэдрическую, $a = 2,9518 \text{ \AA}$ и $\alpha = 60^\circ, 4,2'$ при 18°C [5]. Ni₂O₃ имеет г. ц. к. решетку, $a = 4,186 \text{ \AA}$, и NiO₂ — кубическую, $a = 4,620 \text{ \AA}$ [1].

1. Богацкий Д. П., Манеева И. А. ЖОХ, 1959, т. 29, с. 1382—1390.
2. Holtermann C. В. Ann. Chim. (Paris), 1940, v. 14, p. 121—206: Chem. Abstr., 1941, v. 35, p. 7859.
3. Роде Е. Я. ЖНХ, 1956, т. I, с. 1430—1439.
4. Finch G. J., Sinha K. P. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 623—627.
5. Rooksby H. P. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, v. 56, p. 581—589.

0,2776
1,7224

Ni—P. Никель—фосфор *

Растворимость P в твердом Ni по результатам металлографического исследования отожженных и закаленных высокочистых сплавов Ni—P показана на рис. 340. Термический анализ дал эвтектическую температуру $875 \pm 1^\circ\text{C}$. Решетка Ni₃P тетрагональная, $a = 9,01 \text{ \AA}$, $c = 4,42 \text{ \AA}$ [1]. Эти данные хорошо

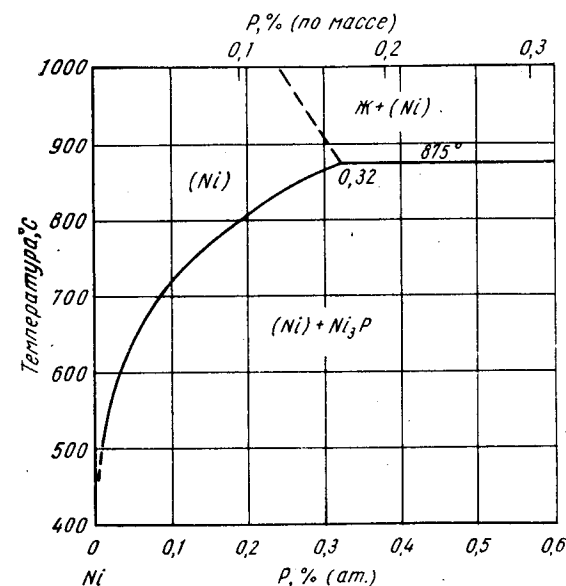


Рис. 340. Ni—P

согласуются с приводимыми М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [5]). Тетрагональная структура Ni₃P подтверждена в работе [2], где получены значения $a = 8,954 \text{ \AA}$, $c = 4,387 \text{ \AA}$.

Проведена работа с монокристаллами фазы Ni₁₂P₅ [2]; ранее о ней не сообщалось, но авторы [2] предположили, что именно к ней относятся данные по Ni₇P₃, приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [6]). Соединение имеет тетрагональную решетку, $a = 8,646 \text{ \AA}$, $c = 5,070 \text{ \AA}$.

Подтверждено, что Ni₂P имеет гексагональную структуру, $a = 5,859 \text{ \AA}$, $c = 3,382 \text{ \AA}$ [2—4]. Это согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [5]). В работе [4] обнаружена двухфазная область Ni₁₂P₅ + Ni₂P,

существующая вплоть до 1000° С. Изменение периода решетки Ni₂P в этой двухфазной области в зависимости от температуры указывает на существование значительной области гомогенности Ni₂P. Элементарная ячейка Ni₂P сжимается с увеличением содержания P.

NiP₂ имеет моноклинную решетку; $a = 6,365_0$ А, $b = 5,615_2$ А, $c = 6,071_5$ А и $\beta = 126,22_4^\circ$, изоморфную с PdP₂ [5]. Фазе NiP₃ приписывается кубическая структура, $a = 7,819$ А [2]. В работе [2] показано существование еще одной фазы — Ni_{2,5}P (Ni₅P₂), близкой по составу к Ni₁₂P₅. Структура этой фазы не определена.

1. Коенеманн J., Metcalfe A. G. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 571—572.
2. Rundqvist S., Larsson E. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 551—560.
3. Rundqvist S., Jellinek F. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 425—432.
4. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1962, v. 6, p. 992—998.
5. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 451—543.

1,4522
0,5478

Ni—Pb. Никель—свинец *

Растворимость Ni в жидком свинце изучали методом химического анализа жидкой фазы [1—4], находящейся в равновесии с твердой. В работе [1] сообщается, что концентрация эвтектической точки 0,46% (ат.) [0,13% (по массе)] Ni, а не 0,38% (ат.) [0,11% (по массе)] Ni (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [7]). Значения растворимости хорошо согласуются, но все же они здесь несколько меньше при температурах выше 500° С, чем это указывается М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7]). В работе [2] изучено также равновесие между двумя жидкими фазами Ж₁ и Ж₂ при 1373 и 1430° С; там же определены составы сосуществующих фаз при 1500 и 1550° С экстраполяцией данных по тройной системе Fe—Pb—Ni на двойную Ni—Pb. Данные о растворимости в твердом состоянии [1—4] и равновесии (Ж₁ + Ж₂) [2] в сочетании со старыми результатами (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 565) дают диаграмму, представленную на рис. 341. При составлении рис. 341 были использованы данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1, 7]) об эвтектической температуре (324° С).

1. Davey T. R. A. AIME Metallurgical Society Conference, v. 7, Physical Chemistry of Process Metallurgy, Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1961, p. 581—600.
2. Miller R. O., Elliott J. F. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 900—910.
3. Alden T. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 15—17.
4. Fleischer B., Elliott J. F. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, № 9, Paper 2F, 12p.

1,7404
0,2596

Ni—Pd. Никель—палладий *

Изотермы электросопротивления и его температурного коэффициента при всех температурах имеют вид, характерный для непрерывного ряда твердых растворов [1], что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 566). В работе [2] наблюдали изменение гальваномагнитных, а в [3] — термомагнитных эффектов вблизи состава, соответствующего формуле NiPd₃, но эти отклонения не сказались на ходе кривых электросопротивления и его температурного коэффициента в зависимости от концентрации [1]. Температура точки Кюри, определенная в работе [1] по максимуму на температурной зависимости термического коэффициента электросопротивления, согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 566).

256

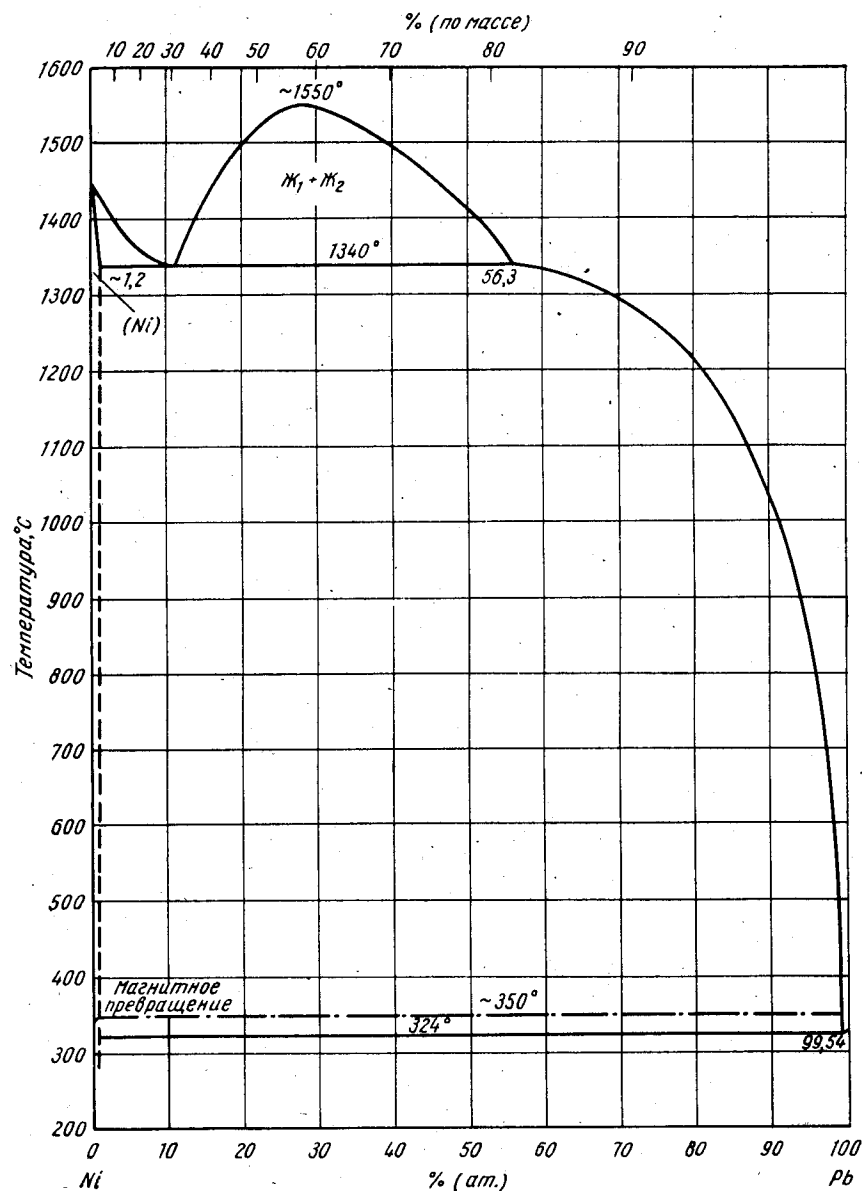


Рис. 341. Ni—Pb

1. Язлев С. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1182—1184.
2. Майаликгулиев Г. Изв. АН Туркм. ССР, 1957, № 3, с. 3; 1957, № 5, с. 116; 1959, № 1, с. 104; см. [1].
3. Аннаев Р. Г., Язлев С. Изв. АН Туркм. ССР, 1957, № 6, с. 3; см. [1].

Ni—Po. Никель—полоний

В работе [1] исследовали сплавы, приготовленные по микрометаллургической методике, где Ni подвергается воздействию паров Po. Между NiPo (со структурой NiAs) и NiPo₂ (со структурой Cd(OH)₂) образуется непрерывный ряд твердых растворов. Периоды гексагональной решетки колеблются в пределах $a = 3,95 \div 3,98$ А и $c = 5,68 \div 5,71$ А. Диаграмма состояния аналогична диаграмме системы Ni—Te.

1. Witteman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

Ni—Pr. Никель—празеодим *

В работах [1, 2] даны периоды решетки PrNi₅ с гексагональной структурой типа CaCu₅: $a = 4,958 \pm 0,005$ А, $c = 3,980 \pm 0,005$ А [1] и $a = 4,964$ А, $c = 3,975$ А [2]. В работе [3] приведено значение периода для соединения PrNi₂ с г. ц. к. решеткой типа MgCu₂; $a = 7,285 \pm 0,005$ А. Термический анализ не показал полиморфных превращений в интервале от комнатной температуры до 880° С.

Предполагается [4], что фаза, которой приписывается формула PrNi₄ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), есть Pr₂Ni₇.

1. Wernick J. H., Geller S. Acta Cris., 1959, v. 12, p. 662—665.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
3. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.
4. Гштейнднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

Ni—Pu. Никель—плутоний *

Диаграмма (рис. 342) построена в работе [1] и уточнена в исследовании [2]. Область существования фазы δ', по [3], дана на вставке. Диаграмма, приведенная М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1, 2]), хорошо согласуется с данными работы [1], однако в первой меньше деталей. В работах [1, 2] использовали Ni с 0,0125% С и следами Mg, Са и Си, а в работе [3] применяли высокочистый Pu. В качестве методов исследования использовали термический анализ [1—3], оптическую металлографию [1, 2], простой рентгеноструктурный [1, 2] и высокотемпературный рентгеновский [3] и химический [1] анализы.

Система характеризуется двумя эвтектиками и шестью промежуточными фазами: PuNi, PuNi₂, PuNi₃, PuNi₄, PuNi₅ и PuNi₉ [1].

В работах [2, 4—6] PuNi₉ приписывается формула Pu₂Ni₁₇. PuNi имеет ромбическую решетку, изоморфную с TII, $a = 3,59 \pm 0,01$ А, $b = 10,21 \pm 0,02$ А, $c = 4,22 \pm 0,01$ А [7]; $a = 3,63$ А, $b = 10,24$ А, $c = 4,20$ А [1]. PuNi₂ характеризуется г. ц. к. решеткой типа MgCu₂ [1, 2, 5, 6, 8] с периодом до 7,141 А (со стороны Pu при 600° С), 7,115₃ (со стороны Ni при 600° С) [1]; 7,141 А (со стороны Pu), 7,115 А (со стороны Ni) [2]; 7,141 ± 0,001 А (со стороны Pu), 7,115 ± 0,001 А (со стороны Ni) [5]; 7,16 ± 0,01 А [6]; 7,14 А [8]. PuNi₃ имеет ромбоэдрическую решетку (R3m), $a = 6,22$ А, $\alpha = 33^\circ 44'$ (периоды гексагональной ячейки: $a = 5,00 \pm 0,02$ А, $c = 24,35 \pm 0,10$ А) [9]; эта фаза имеет ромбическую решетку; $a = 4,268$ А, $b = 4,98$ А, $c = 8,18$ А [1]. У PuNi₄ моноклинная решетка (C2/m); $a = 4,87 \pm 0,01$ А, $b = 8,46 \pm 0,02$ А, $c = 10,27 \pm 0,02$ А, $\beta = 100 \pm 0,1^\circ$ [10]. PuNi₅ имеет гексагональную решетку типа CaZn₅; $a = 4,872 \pm 0,001$ А, $c = 3,980 \pm 0,001$ А [1]; $a = 4,872 \pm 0,002$ А, $c = 3,980 \pm 0,001$ А

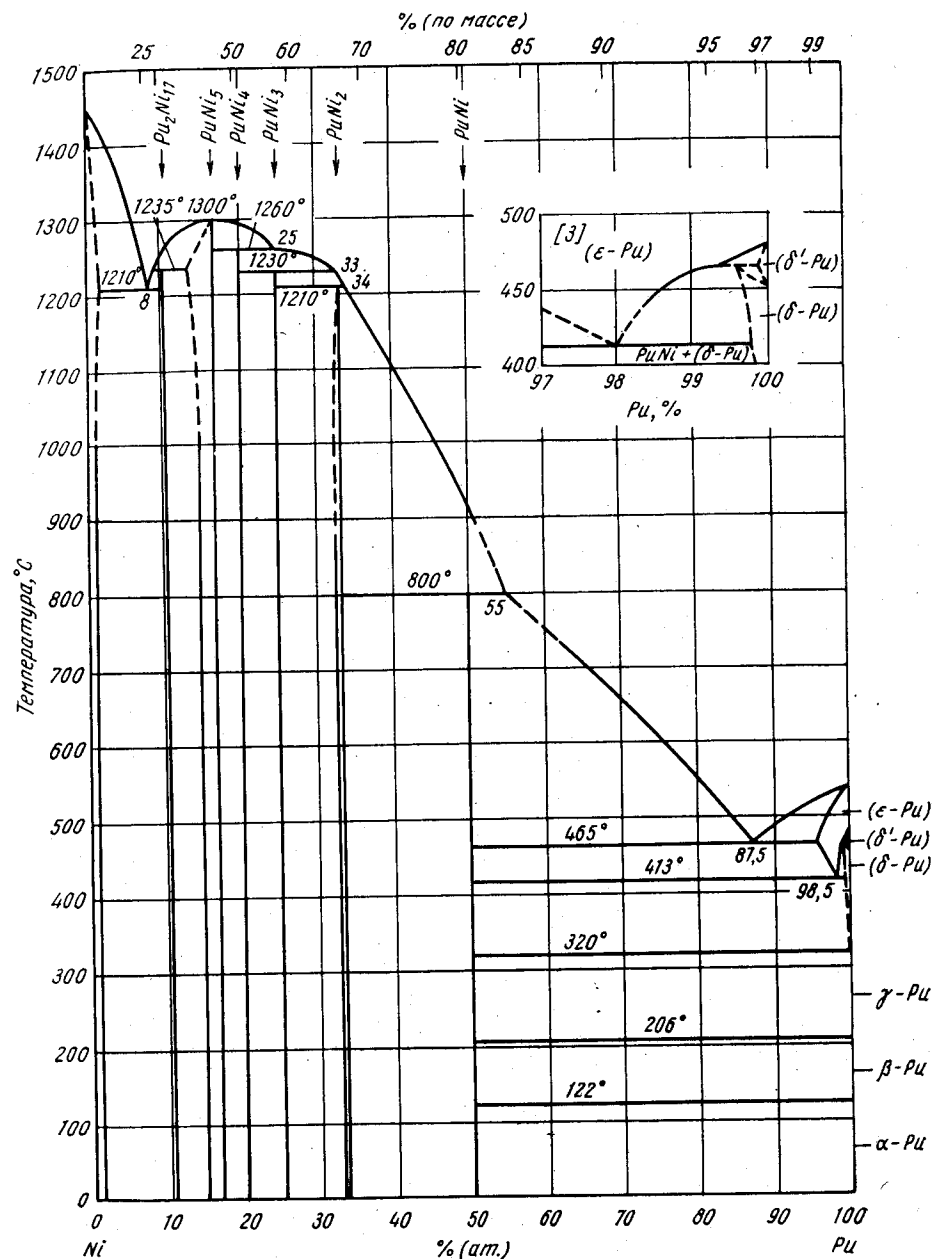


Рис. 342. Ni—Pu

(при избытке Ru); $a = 4,861 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 3,982 \pm 0,001$ (при избытке Ni) [2, 5]; $a = 4,875 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,970 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [6]. У $\text{Ru}_2\text{Ni}_{17}$ гексагональная решетка, изоморфная с $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$; $a = 8,29 \text{ \AA}$, $c = 8,01 \text{ \AA}$ [1]; $a = 8,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [2, 5]; $a = 8,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [6].

1. Wensch G. W., Whyte D. D. U. S. At. Energy Comm. LA-1304, 1951, 28p.
2. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry and W. N. Miner, University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254, Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels. Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N.-Y., 1959, p. 579—599.
3. Elliott R. O., Larson A. C. В кн. «The Metal Plutonium», eds A. S. Coffinberry, W. N. Miner, University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 265, 280.
4. Schonfeld F. W. Там же, p. 255—264.
5. Ellinger F. H. Там же, p. 281—308, Coffinberry A. S., Ellinger F. H. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1955, v. 9, p. 138—146.
6. Runnalls O. J. C. Canad. J. Chem., 1956, v. 34, p. 133—145.
7. Cromer D. T., Root R. B. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 942—943
8. Бочвар А. А. и др. Труды 2-й международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 376—395.
9. Cromer D. T., Olsen C. E. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 689—964.
10. Cromer D. T., Larson A. C. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 909—912.

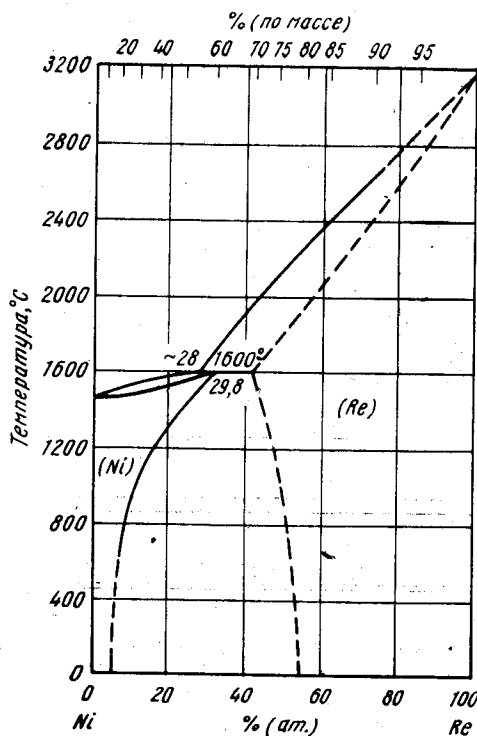


Рис. 343. Ni—Re

1. Погодин С. А., Скрябина М. А. Изв. сектора физ.-хим. анализа, АН СССР, ИОНХ, 1954, т. 25, с. 81—88.

260

использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 376—395.

1,4983
0,5017

Ni—Re. Никель—рений*

Диаграмма на рис. 343 дана по [1], где равновесие оценивалось по результатам термического, металлографического и рентгеноструктурного анализов образцов, приготовленных из высокочистого Ni и Re чистоты 99,6—99,8%. Соединений не обнаружено; наблюдается значительная взаимная растворимость компонентов. Растворимость Re в твердом Ni резко уменьшается с понижением температуры, в то время как растворимость Ni и Re меняется меньше.

В работе [1] ход солидуса не соответствует правилу фаз. Это не отражено на рис. 343.

Ni—Ru. Никель—рутений*

1,7612
0,2388

Диаграмма на рис. 344 построена по результатам термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1]. При 1490° С происходит перитектическая реакция $\text{Ж} + (\text{Ru}) \rightleftharpoons (\text{Ni})$. Твердые растворы на основе Ru и Ni существуют в большом диапазоне концентраций. Кривая солидуса Ru-раствора имеет небольшую ретроградность вблизи перитектической температуры. Между последней

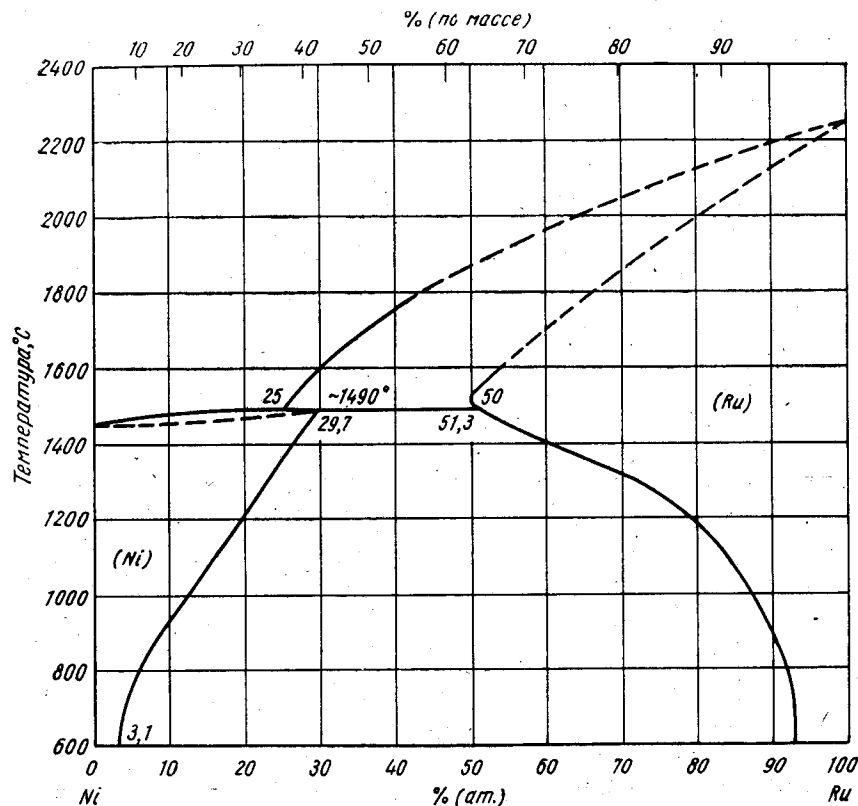


Рис. 344. Ni—Ru

и 600° С растворимость Ru в Ni падает от 29,7 до 3,1% (ат.). В этом же температурном интервале растворимость Ni в Ru уменьшается от 48,7 до 7,2% (ат.). Кривая зависимости периодов решетки твердых растворов Ni—Ru от г. ч. к. Ni до г. ч. к. Ru показывает положительное отклонение от закона Вегарда. При содержании 3,1% (ат.) Ru в Ni (600° С) период равен 3,541 Å. При концентрации Ru 92,8% (ат.) (600° С) периоды решетки твердого раствора на его основе составляют: $a = 2,696 \text{ \AA}$, $c = 4,260 \text{ \AA}$.

1. Raub E., Menzel D. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 831—833.

261

Ni—S. Никель—сера *

Работы [1, 2] подтвердили ранее обнаруженные фазовые равновесия в интервале концентрацией 30—50% (ат.) S. Были использованы термический, металлографический, рентгеновский анализы, методы электропроводности, определения напряжений течения, плотности. В работе [3] был изучен весь диапазон концентраций от 0 до 100% S, что дало возможность представить полный вид диаграммы состояния. Методики исследования не оговариваются [3], хотя очевидно, что большинство данных получено методом рентгеноструктурного анализа. Ni имел чистоту 99,99%. В работе [3] диаграмма дается для сплавов, приводившихся в равновесие с парами S.

Диаграмма состояния системы Ni—S (рис. 345) составлена по результатам работ [1—3] и старых данных (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 569). В системе обнаружено пять соединений, из которых Ni₃S₂, Ni₇S₆ и NiS имеют полиморфные превращения. Высокотемпературная модификация Ni₃S₂ рассматривается в работах [1, 2] как твердый раствор на основе Ni₄S₃, так как на кривой напряжения течения имеется минимум в точке, соответствующей стехиометрическому составу Ni₄S₃.

В работах [1—3] подтверждены данные, обобщенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 569) для интервала концентраций 0—44% (ат.) S. Незначительные колебания температур невариантных реакций отражены в табл. 35.

ТАБЛИЦА 35. СРАВНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР НЕВАРИАНТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Ni—S

Изотермические превращения	Температура, °C		
	М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 569	[1, 2]	[3]
$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{H})$	645	635	637±3
$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{H}) \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{L})$	535	525	~530
$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{L}) \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{H})$	555	550	550±10
$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{H}) \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{L}) + \text{Ni}_7\text{S}_6(\text{H})$	525	518	—
$\text{Ж} + \text{NiS}(\text{H}) \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{H})$	~810	805	806±3
$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{H}) + \text{NiS}(\text{H}) \rightleftharpoons \text{Ni}_7\text{S}_6(\text{H})$	560	575	573±2
$\text{Ni}_7\text{S}_6(\text{H}) \rightleftharpoons \text{Ni}_7\text{S}_6(\text{L})$	~400	400	399±2
$\text{Ni}_7\text{S}_6(\text{L}) + \text{NiS}(\text{H}) \rightleftharpoons \text{NiS}(\text{L})$	>400 *	—	379±3
$\text{NiS}(\text{H}) \rightleftharpoons \text{NiS}(\text{L}) + \text{Ni}_3\text{S}_4$	380 *	—	280±5
$\text{NiS}(\text{H}) + \text{NiS}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{S}_4$	<300 *	—	303±3
NiS, точка плавления	—	~995	992±3
$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NiS}(\text{H}) + \text{NiS}_2$	—	—	982±3
NiS ₂ , точка плавления	—	—	1010
$\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{NiS}_2 + \text{Ж}_2$	—	—	998

* Реакция, эквивалентная эвтектондному разложению или образованию соединения по перитектоидной реакции.

Данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II) и работ [1—3] расходятся в отношении природы полиморфных превращений в Ni₇S₆. М. Хансен и К. Андерко считают высокотемпературную модификацию этого соединения твердым раствором на основе Ni₈S₅; авторы работ [1, 2] высокотемпературную модификацию

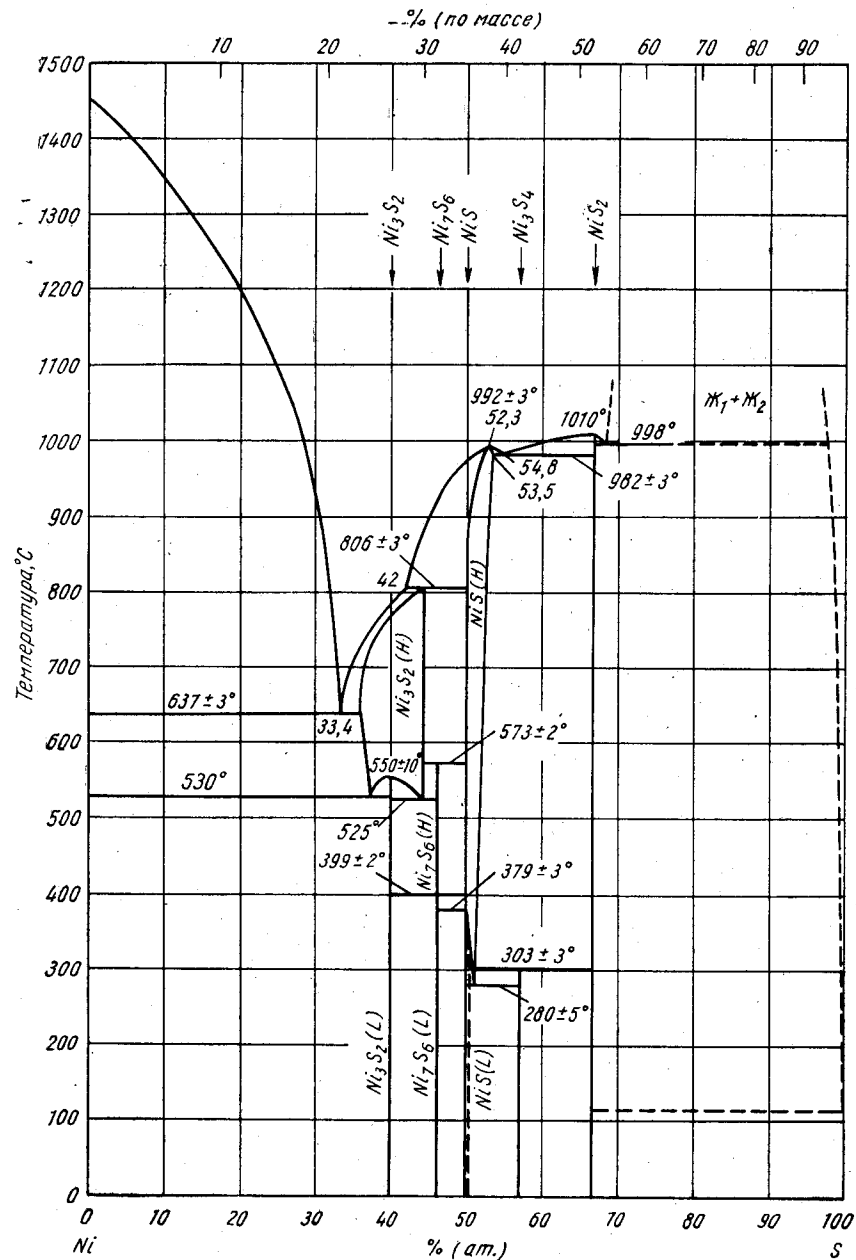


Рис. 345. Ni—S

рассматривают как Ni_6S_5 , а низкотемпературную — как Ni_9S_8 ; в работе [3] соответствующая реакция считается простым полиморфным превращением.

Показано, что высокотемпературные модификации NiS и NiS_2 плавятся конгруэнтно [3] и образуют между собой эвтектику. В интервале концентраций от NiS до S выше $1000^\circ C$ сосуществуют две жидкости [3]. Заключительная стадия кристаллизации сплавов от NiS_2 до S считается эвтектической, хотя подтверждений этому не дается [3].

Границы растворимости S в высокотемпературной модификации NiS в интервале $480-780^\circ C$ составляют $50-51,5\%$ (ат.) (по данным изменения периода решетки) [4]. В работах [5-9] показано, что область гомогенности высокотемпературной модификации NiS существует за счет образования вакансий на месте атомов Ni , и дается соответствующая термодинамическая трактовка. Область гомогенности NiS лежит в пределах $NiS_{2,00\pm 0,005}$ [3].

Сообщается [10], что растворимость S в $Ni < 0,011\%$ (ат.) [$< 0,006\%$ (по массе)]. Однако в работе [11] обнаружили охрупчивание границ зерен из-за присутствия на них сульфидной фазы в высокочистом Ni , содержащем $0,0011\%$ (ат.) [$0,009\%$ (по массе)] S ; сульфид отсутствовал при $800^\circ C$.

Высокотемпературная модификация NiS имеет гексагональную решетку типа $NiAs$; $a = 3,4392 \text{ \AA}$, $c = 5,3484 \text{ \AA}$ для $Ni_{1,000}S$ [9]; изменение периодов с концентрацией дано в [9, 12]. В соответствии с данными [13], высокотемпературная модификация Ni_3S_2 , рассматриваемая как Ni_4S_{3+x} , имеет гексагональную решетку; $a = 5,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 12,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ($650^\circ C$); у Ni_7S_8 (в [13] — Ni_9S_8) гексагональная решетка; $a = 12,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 11,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$; 6 формульных единиц на элементарную ячейку.

Стабильность Ni_3S_4 в зависимости от температуры и давления рассматривается в работе [14]. Период г. ц. к. решетки соединения NiS_2 равен $5,6893 \text{ \AA}$ (при избытке Ni) и $5,6890 \text{ \AA}$ (при избытке S) при $900^\circ C$; согласно работе [15], $a = 5,677 \text{ \AA}$.

1. Соколова М. А. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 1440—1454.
2. Соколова М. А. ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 286—289.
3. Kullerud G., Yund R. A. Carnegie Inst. Wash. Year. Book, 1959, v. 58, p. 139—142.
4. Laffitte M., Benard J. Compt. Rend., 1956, v. 242, p. 518—521.
5. Laffitte M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 58—61.
6. Laffitte M., Benard J. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957; Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 193—200.
7. Laffitte M. Rev. Nickel, 1959, v. 25, p. 79—84, 109—112.
8. Laffitte M. Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1223—1233.
9. Laffitte M. Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1211—1222.
10. Pfeiffer I. Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 516—520.
11. Olsen K. M. a. o. Trans. ASM, 1961, v. 53, 349—348.
12. Кузнецов В. Г., Елисеев А. А. Ж. структурн. химии, 1961, т. 2, с. 578—584.
13. Кузнецов В. Г. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 4-го совещания. Изд-во АН СССР, 1961, с. 159—173.
14. Kullerud G., Yund R. A. Carnegie Inst. Wash. Year. Book, 1961, v. 60, p. 176—178.
15. Elliott N. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 903—905.

1,6831
0,3169

Ni—Sb. Никель—сурьма *

Область концентраций $20,2-34\%$ (ат.) Sb была повторно исследована с использованием термического и металлографического анализов 11 сплавов, закаленных с восьмью температур отжига [1]. Этот участок диаграммы заново приводится на рис. 346.

Кристаллическая структура сплавов с содержанием $20-30\%$ (ат.) Sb нуждается во всестороннем исследовании. В работе [2] рассматриваются две аллотропические модификации Ni_3Sb : г. ц. к. типа Fe_3Al ($a = 5,96 \text{ \AA}$) при высокой температуре и искаженная гексагональная (ромбическая) типа Cu_3Ti ($a = 2,68 \text{ \AA}$, $b = 4,53 \text{ \AA}$, $c = 4,30 \text{ \AA}$) при-комнатной температуре. В работе [2] не указано, является ли высокотемпературная модификация β -фазой или Ni_3Sb стехиометрического состава претерпевает полиморфное превращение ниже эвтектоидной температуры.

В работе [3] методами металлографического, электрического анализов и измерением т. э. д. с. определена область существования фазы $NiSb$: $47,2-54,1\%$ (ат.) Sb . Показано [4, 5], что $NiSb$ имеет решетку $NiAs$.

1. Еременко В. Н., Кручинина Г. И. Труды Института черной металлургии АН УССР, 1951, вып. 5, с. 110—122.
2. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1956, Bd 43, S. 248—249.
3. Дудкин Л. Д., Абрикосов Н. Х. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 212—221.
4. Schmid H. Cobalt, 1960, № 7, p. 26—32.
5. Schneider A., Imhagen K. H. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 324.

0,1159
1,8841
Ni—Sc.
Никель—скандий

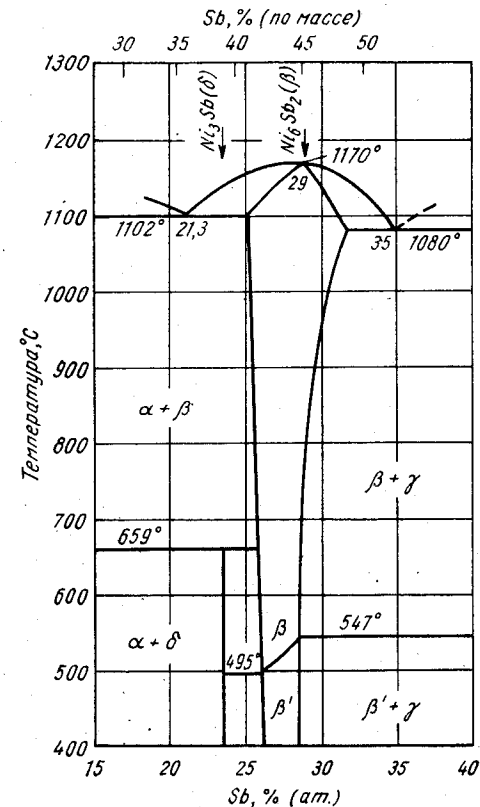


Рис. 346. Ni—Sb

Хотя количественных данных не было получено, в работе [1] отмечается, что Sc мало растворим в твердом Ni . У $ScNi_2$ г. ц. к. решетка типа $MgCu_2$, $a = 6,926 \text{ \AA}$ [2]. Показано [3], что $ScNi$ имеет кубическую решетку типа $CsCl$; данные о ее периоде не приводятся.

1. Корнилов И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, с. 475—484; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
3. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 259—260.

1,8712
0,1288

Ni—Se. Никель—селен *

Диаграмма состояния была построена [1] с использованием термического и рентгеноструктурного анализов (рис. 347). В данном случае [1] нет неясностей относительно методики рентгеновских измерений, которые были основными

в работе. γ -модификация NiSe [2] определена в работе [1] как $Ni_{21}Se_{20}$. Соединение Ni_8Se_5 , существующее в температурном интервале 670—400° С [1], ранее не обнаруживалось. Область гомогенности NiSe [50,5—56,5% (ат.) Se] была определена ранее в работе [3], авторы которой установили, что твердые растворы образуются по способу вычитания. В обеих работах [1, 3] отмечается, что гексагональная решетка NiSe (β) существует вплоть до ~54,5% (ат.) Se [3], а моноклинная — вблизи концентрации, соответствующей фазе Ni_3Se_4 (β'), которая располагается внутри области гомогенности NiSe. Полиморфизм у Ni_3Se_2 доказан

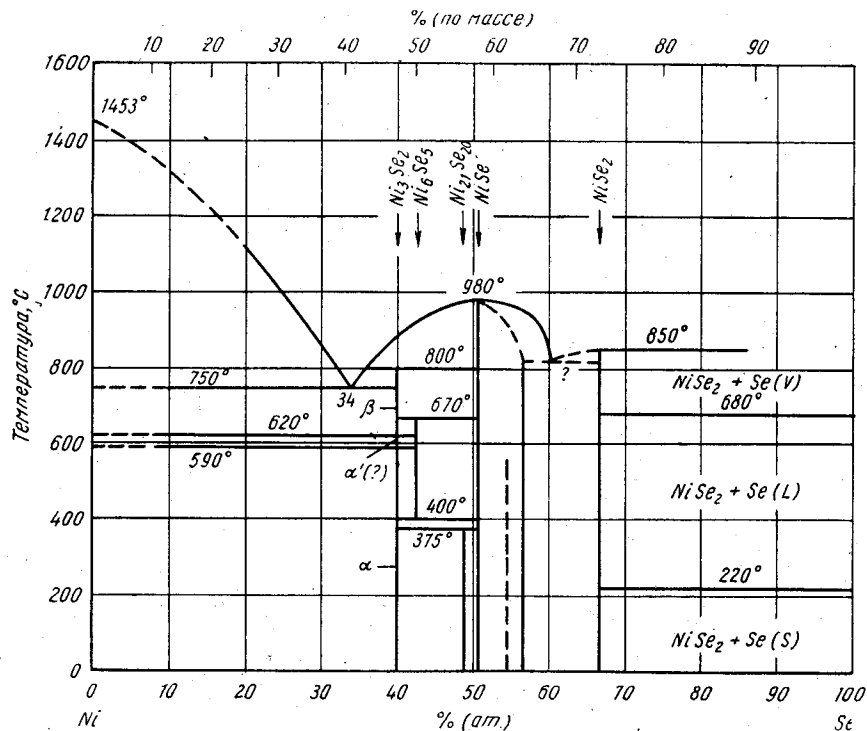


Рис. 347. Ni—Se

только появлением остановки на термограмме [1]. Поиски фазовых превращений по результатам измерения теплоемкости в сплавах с 53,3—55,5% (ат.) Se в температурном интервале от —173 до 77° С не дали положительных результатов [4]. Термическая остановка, наблюдавшаяся при 320° С в сплавах с 40—50% (ат.) Se [2], может соответствовать образованию соединения $Ni_{21}Se_{20}$ по перитектоидной реакции, которая, по [1], проходит при 375° С.

У α - Ni_3Se_2 ромбоэдрическая решетка ($R\bar{3}2$) [2, 5]; $a = 4,24$ А, $\alpha = 90^\circ 38,6'$ эквивалентные гексагональные параметры: $a = 6,03$ А, $c = 7,26$ А), с 1 формульной единицей на элементарную ячейку [5]; по [2], $a = 4,2375$ А, $\alpha = 90^\circ 42'$. Структуры α' - и β - Ni_3Se_2 неизвестны.

Ni_8Se_5 имеет гексагональную решетку, $a = 3,78 \pm 0,01$ А, $c = 15,89 \pm 0,02$ А, но точно структура этой фазы не установлена [1]. Соединение $Ni_{21}Se_{20}$ (γ -NiSe по [2]) имеет ромбоэдрическую структуру типа миллерита NiS; $a = 5,8834$ А, $\alpha = 116^\circ 31'$ [2].

У фазы NiSe в области, богатой Ni, гексагональная решетка типа NiAs; $a = 3,6613$ А, $c = 3,3562$ А [3]; $a = 3,660$ А, $c = 3,55$ А [2]. Изменение этих

параметров с температурой обсуждается в работе [6], а с концентрацией — в [2]. NiSe с избытком Se имеет моноклинную решетку ($C2/m$); $a = 6,196$ А, $b = 3,634$ А, $c = 2 \cdot 5,232$ А, $\beta = 90,78^\circ$ при 56,5% (ат.) Se [3]; $a = 12,15$ А, $b = 3,633$ А, $c = 10,45$ А, $\beta = 149^\circ 22'$ [2]. Как видно, различия данных разных авторов весьма существенны.

У фазы $NiSe_2$ кубическая пиритная структура с периодом от 5,9626 А ($NiSe_{1,975}$) до 5,9604 А ($NiSe_{2,00}$) при 20° С [3]; по [2] $a = 5,962$ А.

1. Кузнецов В. Г. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 4-го совещания. Изд-во АН СССР, 1961, с. 159—173.
2. Heller J. E., Wegener W. Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 1960, Bd 94, S. 1147—1159.
3. Gronvold F., Jacobson E. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 1440—1454.
4. Gronvold F. a. o. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 634—640.
5. Agarwala R. P., Sinha A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd 289, S. 203—206.
6. Schneider A., Imhagen K. H. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 324.

0,3200
1,6800

Ni—Si. Никель—кремний *

В работе [1] при изучении растворимости двойных силицидов подтверждена ромбическая структура MnP у соединения NiSi с периодом, приведенным М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [18]) для NiSi₂.

Анализ монокристаллического и порошкового соединения Ni₃S₂ показал, что оно имеет ромбическую решетку ($Cmc2_1$), 16 формульных единиц на элементарную ячейку; $a = 12,229$ А, $b = 10,805$ А, $c = 6,924$ А [2]. У Ni₅Si₂ гексагональная (тригональной симметрии) решетка со следующими значениями периодов в зависимости от концентрации: при избытке Si $a = 6,670$ А, $c = 12,267$ А; при избытке Ni $a = 6,670$ А, $c = 12,332$ А [2]; детали кристаллической структуры Ni₅Si₂, которая очень сложна, приведены в работе [2].

1. Wittman K. u. a. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 961—966.
2. Pilström G. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 893—902.

1,5916
0,4084

Ni—Sm. Никель—самарий

У $SmNi_2$ г. ц. к. решетка типа $MgCu_2$ [1, 2], $a = 7,226 \pm 0,005$ А [2]. $SmNi_5$ имеет гексагональную решетку типа $CaCu_5$ [1, 3]; $a = 4,924 \pm 0,005$ А, $c = 3,974 \pm 0,005$ А [3].

1. Nassau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
2. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.
3. Haszko S. E. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 763.

1,6941
0,3059

Ni—Sn. Никель—олово *

Высокотемпературная модификация Ni₃Sn имеет кубическую решетку типа Fe_3Al , $a = 5,98 \pm 0,01$ А [1]. Температура полиморфного превращения 950° С [1].

Температурная зависимость периода решетки Ni₃Sn₂ (типа NiAs) дана в работе [2]. В работе [3] определили период решетки твердых растворов на основе никеля.

1. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1956, Bd 43, S. 248—249.
2. Schneider A., Imhagen K. H. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 324.
3. Pearson W. B., Thompson L. T. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 349—357.

I, 5112
0, 4888

Ni—Ta. Никель—тантал *

Фаза Ni_3Ta конгруэнтно плавится при $1530^\circ C$ [1]. Решетка у Ni_3Ta ромбическая, изоморфная с упорядоченным Cu_3Ti [2], $a = 5,10 \text{ \AA}$, $b = 4,24 \text{ \AA}$, $c = 4,52 \text{ \AA}$. В остатке после растворения в кислоте сплава $Cu + 30\%$ (по массе) $Ni + 6,4\%$ (по массе) та и нейтрализации примесей силицида была получена фаза, точно соответствующая по составу Ni_2Ta [3].

В работе [4] с использованием рентгеноспектрального микроанализатора в диффузионных парах после отжига при $1100^\circ C$ в течение 96 ч идентифицированы фазы Ni_3Ta , Ni_2Ta , $NiTa$, Ni_2Ta_3 .

1. Корнилов И. И., Пылаева Е. Н. ДАН СССР, 1957, т. 97, с. 455—457.
2. Пылаева Е. Н. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1626—1631.
3. Smith C. S. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 905—909.
4. Seebold R. E., Birks L. S. J. Nucl. Mater., 1961, v. 3, p. 260—266, U. S. Naval Res. Lab. Rept. NRL 5520, 1960, 11 p.

I, 5676
0, 4324

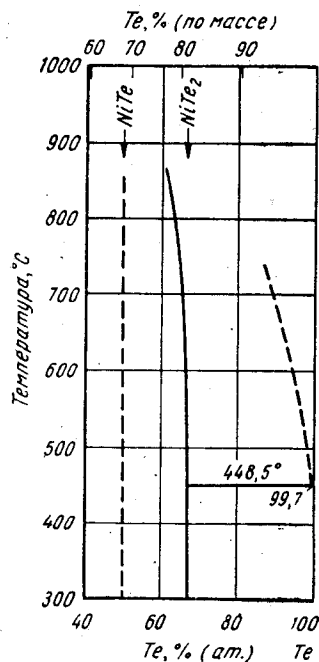


Рис. 348. Ni—Te

Ni—Tb. Никель—тербий

У $TbNi_2$ г. ц. к. решетка типа $MgCu_2$, $a = 7,160 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1]. $TbNi_2$ имеет гексагональную решетку типа $CaCu_5$, $a = 4,894 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,966 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2].

1. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 866—868.
2. Haszko S. E. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 763.

I, 6627
0, 3373

Ni—Te. Никель—теллур

Часть диаграммы состояния $NiTe$ — Te получена в связи с термодинамическим изучением этой системы [1]. $NiTe$ и $NiTe_2$ неограниченно взаимно растворимы; их твердый раствор образует с Te эвтектику при $99,7\%$ (ат.) Te и температуре $448,4^\circ C$ — на 1° град ниже точки плавления Te . Вид участка диаграммы по работе [1] дан на рис. 348.

Неограниченная взаимная растворимость $NiTe$ и $NiTe_2$ подтверждена в работах [2, 3], где определены периоды решетки в зависимости от состава и температуры. Методом измерения теплоемкости показано отсутствие упорядочения в сплавах вблизи состава $NiTe_2$ [4].

Фазы $NiTe_{0,82}$ и $NiTe_{0,88}$ при $900^\circ C$ имеют узкие области гомогенности [3]. Авторы [3]

обнаружили также существование однофазной области между $NiTe_{0,66-0,67}$ и $NiTe_{0,82-0,83}$.

1. Westrum E. F. (Jr.), Machol R. E. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 824—828.
2. Schneider A., Imhagen K. H. Naturwissenschaften, 1957, v. 44, p. 324—325 (две статьи).
3. Щукарев С. А., Апурина М. С. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2410—2413.
4. Westrum E. F. (Jr.) a. o. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 497—503.

I, 4028
0, 5972

Ni—Th. Никель—торий *

В обзорной работе [1] приведен вариант диаграммы, близкий к опубликованному М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II). Диаграмма [1] дана до 100% Th и подтверждает образование Th_7Ni_3 по перитектической реакции и наличие эвтектической реакции $Ж \rightleftharpoons (\alpha-Th) + Th_7Ni_3$ при $1000^\circ C$. Показано также существование аллотропического превращения в Th , но влияние Ni на него осталось неизвестным. Последнее, возможно, нашло отражение в работе [2], где показано также, что добавка 4% (ат.) Th не влияет на период решетки Ni . Подтверждено [3] существование пяти соединений, о чем ранее сообщалось в работе [1].

Подтверждено [4], что Th_7Ni_3 имеет решетку Fe_3Th_7 и следующие периоды гексагональной ячейки: $a = 9,885 \text{ \AA}$, $c = 6,225 \text{ \AA}$. Подтверждено [5], что $ThNi_2$ имеет гексагональную решетку AlB_2 ; даны более точные значения периодов: $a = 3,960 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 3,844 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

1. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 119—120.
2. Wilhelm H. A. a. o. U. S. At. Energy Comm. ISC—6 (Progr. Rept), 1947, p. 75—77.
3. Murray J. R. J. Inst. Metals, 1955—1956, v. 84, p. 91—96.
4. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
5. Brown A. Acta Crist., 1961, v. 14, p. 860—865.

0, 0882
I, 9118

Ni—Ti. Никель—титан *

Структура закаленного β - Ti зависит от содержания Ni . При концентрации $Ni < 4\%$ (ат.) образуется гексагональная мартенситная α' -фаза [1], температура M_s резко падает при определенной концентрации. В сплавах с 5 — 10% (ат.) Ni в процессе закалки образуется метастабильная ω -фаза [1, 2].

Последние определения растворимости Ti в Ni хорошо согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 575, 575 а): $11,8 \pm 0,3\%$ (ат.) Ti при $1100^\circ C$; $9,6 \pm 0,3\%$ (ат.) Ti [3] или $9,6$ — $12,9\%$ (ат.) Ti [4] при $800^\circ C$; по [5], максимальная растворимость 10% (ат.) Ti .

Область гомогенности Ti_2Ni простирается не больше, чем на 1% (по массе) с каждой стороны от ординаты, соответствующей идеальной стехиометрическому составу [6]. Наличие у Ti_2Ni г. ц. к. решетки с $Fd3m$ -симметрией подтверждено в работе [7]; $a = 11,3231 \pm 0,0004$ [7], $a = 11,278 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [8].

Соединение $TiNi$ не распадается при понижении температуры по эвтектической реакции [9]. Ширина области его существования быстро уменьшается: 48 — 54% (ат.) Ni при $1000^\circ C$; 51 — $52,8\%$ (ат.) Ni при $800^\circ C$; 51 — 52% (ат.) при $600^\circ C$; $\sim 51\%$ (ат.) Ni при $< 600^\circ C$. Некоторые признаки обратимых структурных изменений обнаружены в сплаве с 51% (ат.) Ni при $36^\circ C$. Низкотемпературную модификацию можно было выявить рентгенографически; по дифракционным линиям решетка была ориентировочно идентифицирована как гексагональная; $a = 4,572 \text{ \AA}$, $c = 4,660 \text{ \AA}$. Период кубической решетки $TiNi$, по данным [10],

равен $3,015 \pm 0,001$ А. Признаков упорядочения здесь не было обнаружено. В работе [11] решетка TiNi была идентифицирована как упорядоченная типа CsCl.

1. Barton J. W. a. o. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 844—849.
2. Агеев Н. В., Петрова Л. А. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1092—1099.
3. Багаряцкий Ю. А., Тяпкин Ю. Д. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 934—935.
4. Прякина Л. И. Труды Института металлургии А. А. Байкова. Изд-во АН СССР, 1957, 2, с. 119—125.
5. Корнилов И. И., Снетков А. Я. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, вып. 7, с. 84—98.
6. Yurko G. A. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 698—700.
7. Mueller M. H., Knott H. W. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 175—178.
8. Yurko G. A. a. o. Acta Cris. 1959, v. 12, p. 909—911.
9. Purdy G. R., Parr J. G. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 636—639.
10. Phillip T. V., Beck P. A., Trans. AIME, 1957, v. 209, p. 1269—1271.
11. Pietrokowsky P., Youngkin F. G. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1763—1766.

0,0614
Г,9386

Ni—V. Никель—ванадий *

В работе [1] приведено теоретическое обсуждение предельной растворимости и соотношений между ликвидусом и солидусом в богатой Ni части диаграммы состояния.

1. Hume-Rothery W. Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 769—774.

Г,5039
0,4961

Ni—W. Никель—вольфрам *

В работе [1] дается участок диаграммы от 0 до 24,2% (ат.) [50% (по массе)] W, очевидно, как обобщение данных других авторов. Фазовые равновесия здесь идентичны приведенным у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 579), за исключением присутствия фазы WNi_6 . Авторы [1] показали, что эта фаза образуется по перитектойдной реакции $WNi_4 + (Ni) \rightleftharpoons WNi_6$ при $\sim 875^\circ C$, однако доказательств ее существования не привели.

По данным работы [2], «ограниченная растворимость» W в Ni больше 15,8% (ат.), но соответствующая температура не оговаривается. «Максимальная растворимость» W в Ni при эвтектической температуре 18,1% (ат.), а при $700^\circ C$ 13,0% (ат.) [3]. Необходимо отметить ограниченность экспериментального обоснования данных [2, 3].

До проведения более тщательно поставленных работ следует предпочесть вариант диаграммы, данный М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 579).

1. Корнилов И. И., Будберг П. Б. ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 73—75.
2. Корнилов И. И., Снетков А. Я. Изв. АН СССР, ОТН, 1955, вып. 7, с. 84—88.
3. Корнилов И. И., Домотенко Н. Т. ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 311—313.

Г,8196
0,1804

Ni—Y. Никель—иттрий

Проведено окончательное исследование этой системы [1, 2]. Результаты этих независимо выполненных работ хорошо согласуются, за исключением области сплавов с 10—30% (ат.) Y, где имеется несоответствие по количеству фаз. Диа-

грамма на рис. 349 является компромиссной между работами [1, 2] и в основном взята из обзора их [3]. В работах [1, 2] использованы выплавленные в дуговой печи сплавы, приготовленные из высокочистых исходных материалов. Эксперименты проводили методами металлографического, рентгеновского и термического анализов.

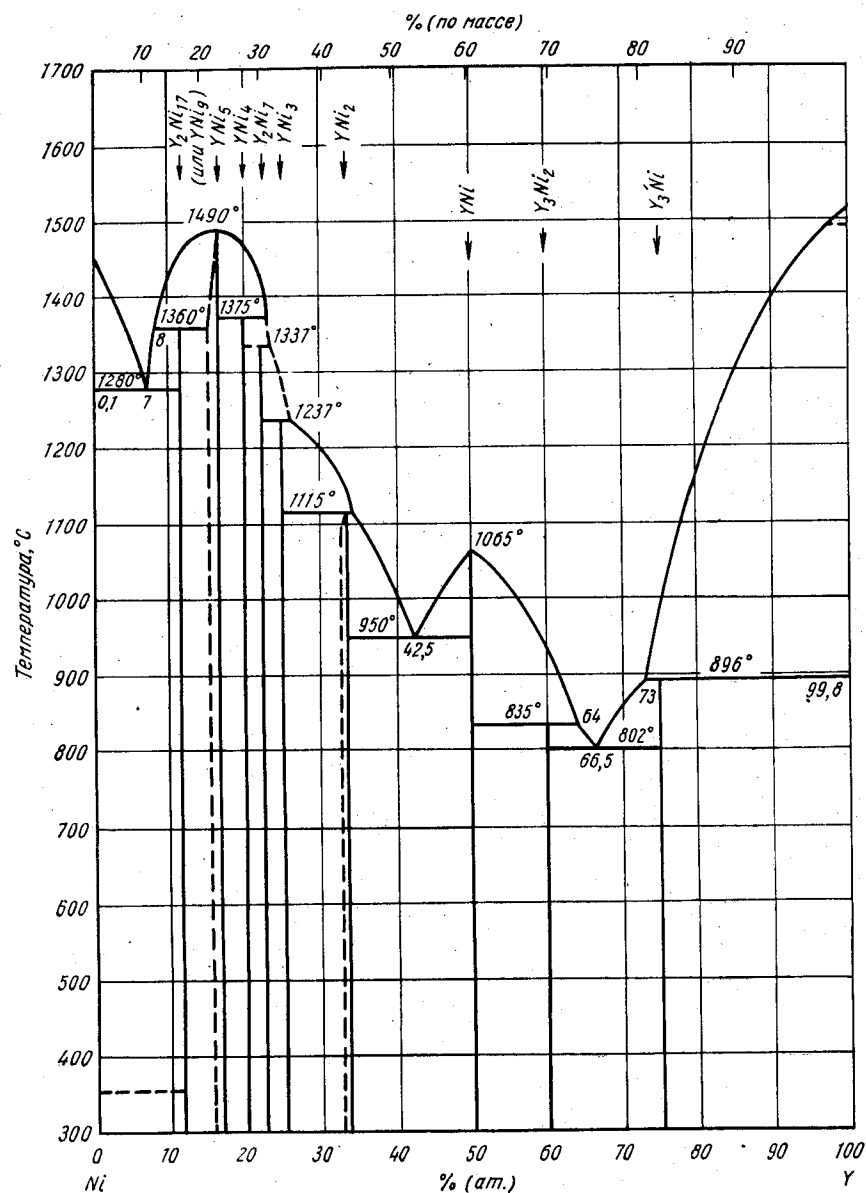


Рис. 349. Ni—Y

Принципиальным расхождением является существование фазы Y_2Ni_7 , по [1], и ее отсутствие, по [2], а также стехиометрический состав наиболее богатого Ni интерметаллида: Y_2Ni_{17} [1] или YNi_9 [2].

YNi имеет ромбическую решетку; $a = 4,10 \pm 0,02$ А, $b = 5,51 \pm 0,02$ А, $c = 7,12 \pm 0,02$ А [1]; у YNi_2 г. ц. к. решетка типа $MgCu_2$ с периодом $7,181 \pm 0,002$ [1, 4]; $7,18$ [2]; $7,184$ [5] и $7,12$ А [6]. Фаза YNi_2 существует в области шириной $\sim 0,7\%$ (ат.) [1, 4]. YNi_3 имеет ромбоэдрическую решетку; $a = 8,60 \pm 0,02$ А, $\alpha = 33^\circ 48'$ [1]. У YNi_5 решетка гексагональная типа $CaCu_5$; $a = 4,883 \pm 0,001$ А, $c = 3,967 \pm 0,001$ А [1]; $a = 4,891$ А, $c = 3,961$ А [5]; в работах [2, 6, 7] данные о периодах хорошо согласуются. Сообщается об узкой области гомогенности у YNi_5 [1]. Фаза Y_2Ni_{17} имеет гексагональную решетку; $a = 8,34 \pm 0,02$ А, $c = 8,08 \pm 0,02$ А [1].

Рентгеновские данные о других промежуточных фазах [1, 2] еще не окончательны.

В соответствии с приведенной здесь диаграммой в работе [8] дан предел растворимости Y в Ni $\sim 0,14\%$ (ат.) [0,28% по массе].

1. Beaudry B. J., Daane A. H. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 854—859.
2. Domagala R. F. a. o. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 137—155; дискуссия, p. 899—903.
3. Гшнейднер Е. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
4. Beaudry B. I. a. o. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 743—744.
5. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
6. Nassau K. a. o. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 16, p. 123—130.
7. Wernick J. H., Geller S. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 662—665.
8. Love B. WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, p. 47.

I, 5307
0, 4693

Ni—Yb. Никель—иттербий

$YbNi_2$ имеет г. ц. к. решетку типа $MgCu_2$; $a = 7,060 \pm 0,005$ А [1]. У $YbNi_3$ гексагональная решетка типа $CaCu_5$; $a = 4,841 \pm 0,005$ А, $c = 3,965 \pm 0,005$ А [2].

1. Haszko S. E. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 958.
2. Haszko S. E. Trans., AIME, 1960, v. 218, p. 763.

I, 9531
0, 0469

Ni—Zn. Никель—цинк *

По данным об изменении периода решетки установлено [1], что растворимость Zn в Ni достигает 33% (ат.). Предположение М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [23]) о значительно меньшей растворимости оказалось неправильным.

1. Pearson W. B., Thompson L. T. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 349—357.

I, 8085
0, 1915

Ni—Zr. Никель—цирконий *

В работе [1] исследована вся область концентраций от 0 до 100%. Металлографически и рентгенографически определены ликвидус и солидус; методами электросопротивления и металлографии — температура эвтектондного распада (β -Zr), которая оказалась значительно выше, чем указано М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]). Ликвидус, построенный в работе [1] с точностью ± 10 град, показан на рис. 350. Малые размеры диаграммы [1] помешали более тщательному ее воспроизведению. Сообщается [1] о существовании семи интерме-

таллических соединений, формулы которых приведены на рис. 350. Ликвидус был изучен [2] с меньшей точностью для диапазона концентраций 0—55% (ат.) Zr; образующиеся по перитектическим реакциям соединения Ni_5Zr_2 , $Ni_{10}Zr_7$, $Ni_{11}Zr_9$ не были обнаружены, а вместо Ni_5Zr и Ni_7Zr_2 были получены формулы Ni_4Zr и Ni_3Zr , $Ni—NiZr_2$ соответственно. При изучении участка диаграммы Ni—NiZr

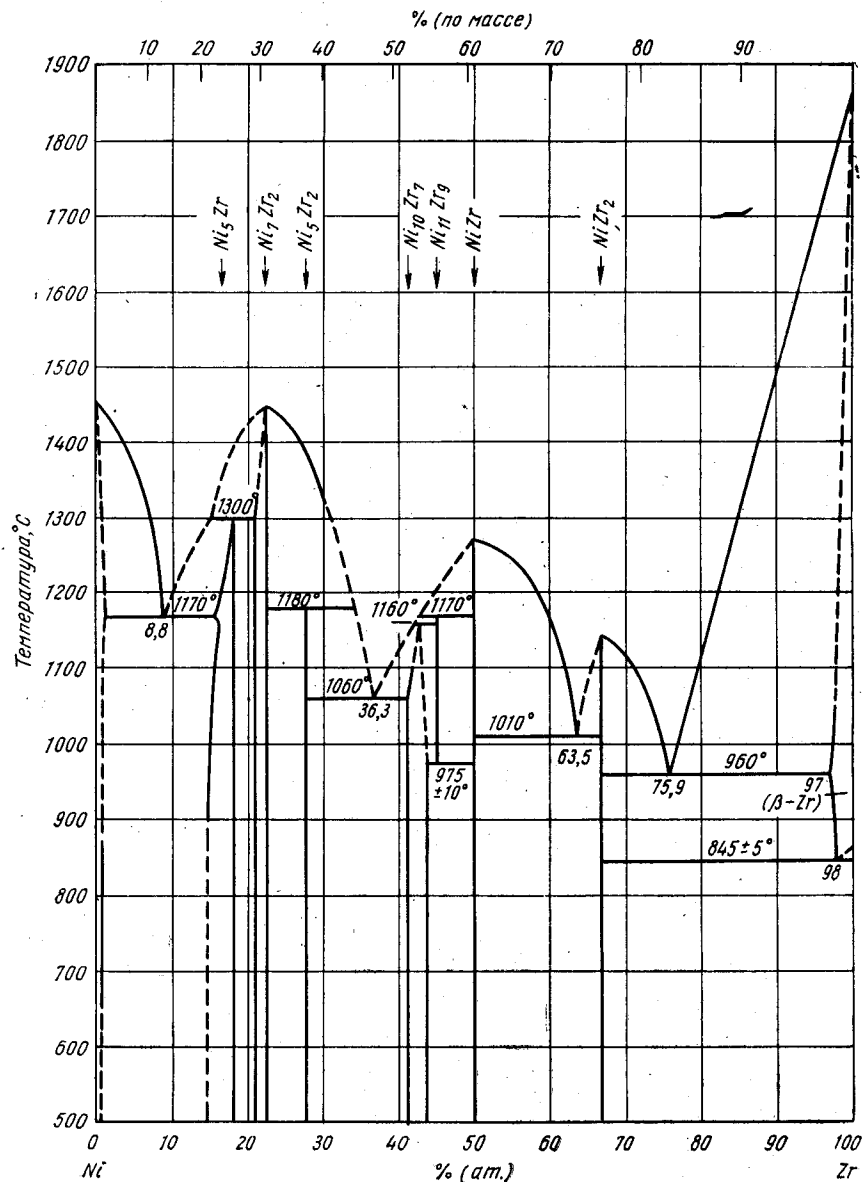


Рис. 350. Ni—Zr

авторы [3] получили данные, очень близкие к приведенным в работе [1], за исключением вопроса об образующихся по перитектическим реакциям $Ni_{10}Zr_7$ и $Ni_{11}Zr_9$, которые не были разделены авторами [3] и которые они назвали « Ni_5Zr_4 ». В работе [4] показана область гомогенности при $900^\circ C$ в интервале 14,5—18,0% (ат.) Zr у Ni_5Zr_4 и 21,0—22,5% (ат.) Zr у Ni_7Zr_2 ; по [1], область существования $Ni_{10}Zr_7$ 41,1—43,5% (ат.) Zr. Авторы [2] показали неизменность растворимости Zr в Ni 0,6% (ат.) [0,9% (по массе)] — в интервале $850-650^\circ C$, что хорошо согласуется с данными [3] [$<1\%$ (ат.)]. Сравнение температур и концентраций конвариантных точек, по данным [1—4], приведено в табл. 36 для участка диаграммы Ni— $NiZr_2$. Часть диаграммы $NiZr_2$ —Zr, заново построенная в работе [1], хорошо согласуется с вариантом М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1], рис. 581), за исключением более точно определенной эвтектоидной температуры.

ТАБЛИЦА 36. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ТЕМПЕРАТУРАХ И КОНЦЕНТРАЦИИ КОНВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК НА УЧАСТКЕ Ni— $NiZr_2$

Изотермические превращения	По данным			
	[1]	[2]	[3]	[4]
Эвтектика Ni— Ni_5Zr_4 : содержание Zr, % (ат.) температура, $^\circ C$	8,8 1170	9,8 1175	9,7 1210±5	— 1185±10
Перитектическое образование Ni_5Zr_4 , $^\circ C$	1300	1300	1280±10	1340±10
Точка плавления Ni_5Zr_4 , $^\circ C$	~1440	1420	1450	1575±25
Перитектическое образование Ni_7Zr_2 , $^\circ C$	1180	Не обнаружено	1180±10	—
Эвтектика Ni_7Zr_2 — $Ni_{10}Zr_7$: содержание Zr, % (ат.) температура, $^\circ C$	36,3 1060	37,5 1070	37 1070±10	— —
Перитектическое образование $Ni_{10}Zr_7$, $^\circ C$	1160	Не обнаружено	1195±10	—
Перитектическое образование $Ni_{11}Zr_9$, $^\circ C$	1170			
Точка плавления $NiZr_2$, $^\circ C$	~1270	~1270	1350	—
Эвтектика $NiZr_2$ — $NiZr_2$: содержание Zr, % (ат.) температура, $^\circ C$	63,5 1010	52,3 1165	—	—
Точка плавления $NiZr_2$, $^\circ C$	~1140	—	—	—

Кристаллическая структура. У Ni_5Zr_4 г. ц. к. решетка типа $AuBe_5$ [1,3—5] с периодом $6,7064 \pm 0,0006$ А (при избытке Ni) и $6,7072 \pm 0,0006$ А (при избытке Zr) [1].

Ni_7Zr_2 имеет, очевидно, ромбическую решетку; $a = 4,8$ А, $b = 8,1$ А, $c =$ [1].

Решетка Ni_5Zr_4 ориентировочно идентифицирована как псевдоромбическая ($C2ca$); $a = 12,386 \pm 0,006$ А, $b = 9,156 \pm 0,008$ А, $c = 9,211 \pm 0,005$ А (для стехиометрического состава); разбавление цирконием приводит к образованию простой ромбической решетки ($Pbca$); $a = 12,497 \pm 0,004$ А, $b = 9,210 \pm 0,008$ А, $c = 9,325 \pm 0,002$ А [1, 6].

У $Ni_{11}Zr_9$ о. ц. тетрагональная решетка; $a = 9,90 \pm 0,002$ А, $c = 6,62 \pm 0,04$ А, 2 атома на элементарную ячейку [1].

$NiZr$ имеет г. ц. ромбическую решетку ($Cmcm$); $a = 3,268 \pm 0,008$ А, $b = 9,937 \pm 0,004$ А, $c = 4,101 \pm 0,005$ А [1, 7].

У $NiZr_2$ о. ц. тетрагональная решетка типа $CuAl_2$ [1, 7, 8]; $a = 6,477 \pm 0,004$ А, $c = 5,241 \pm 0,006$ А [7].

1. Kirkpatrick M. E., Larsen W. L. Trans. ASM, 1961, v. 54, p. 580—590.

2. Погодин С. А., Скоробогатова В. И. Изв. сектора физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, 1954, т. 25, с. 70—80.
3. Smith E., Guard R. W. Trans. AIME, 1957, v. 209, p. 1189—1190.
4. Kramer D. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 256—258.
5. Burkhardt W., Schubert K. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 442—452.
6. Kirkpatrick M. E. a. o. Acta Crist., 1962, v. 15, p. 894—903.
7. Kirkpatrick M. E. a. o. Acta Crist., 1962, v. 15, p. 252—255.
8. Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 164—165.

1,1706
2,8294

№—О. Нептуний—кислород

Известны три окисла: NpO , NpO_2 и Np_2O_8 . У NpO г. ц. к. решетка $NaCl$, $a = 5,00 \pm 0,01$ А [1]; NpO_2 имеет кубическую решетку типа CaF_2 с периодом $5,425 \pm 0,001$ [1]; $5,433 \pm 0,001$ [2] и $5,4341 \pm 0,002$ А [3]. Окисел Np_2O_8 изоморфен с ромбическим U_3O_8 [4, 5]. В работе [6], по рентгеновским данным, определены периоды решетки Np_2O_8 : $a = 6,54$ А, $b = 4,08$ А, $c = 4,18$ А, значения которых хорошо согласуются с результатами работ [7, 8].

1. Zachariasen W. H. Acta Crist., 1949, v. 2, p. 388—390.
2. McKay H. A. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 28, p. 299—306.
3. Asprey L. B. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1707—1708.
4. Gibson G. a. o. U. S. At. Energy Comm. AEC—2930, 1950, см. [6].
5. Katz J. J., Gruen D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2106—2112.
6. Collins D. A., Philips G. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 6, p. 67—69.
7. Roberts L. E. a. o. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2d, Geneva, 1958, v. 28, p. 215—221.
8. Mooney R. C. L. U. S. At. Energy Comm. ANL—4031, 1947; см. [7].

1,9909
0,0091

№—Pu. Нептуний—плутоний

Система была изучена в [1—4]. Диаграмма на рис. 351 построена на основе результатов термического, дилатометрического и рентгеновского анализов [1]. Все исследование было проведено с использованием лишь 2—3 г Np по методике постепенного разбавления его плутонием. Исходный Np содержал 0,34% (по массе) Са и 0,22% (по массе) U, а Pu $< 0,01\%$ всех примесей. Была обнаружена значительная растворимость Np в α -Pu, хотя точно границы области существования α -растворов на основе Pu и Np не определены. Результаты дилатометрического и электрического анализов сплавов, содержащих ~50,5% (ат.) [50% (по массе)] Np, позволяют наметить фазовую границу между 100 и $200^\circ C$; однако рентгеновое исследование не выявило структурных изменений, и поэтому здесь предполагается фазовый переход второго рода [1].

В работе [1] обнаружена значительная растворимость Np в β -Pu, но фазовая граница не определена. Рентгеноструктурный анализ не дал стабильных результатов; предполагается, что в двухфазной области сосуществуют β -Np + β -Pu; результаты термического анализа согласуются с этим предположением [1]. Существенная взаимная растворимость β -модификаций противоречит диаграмме [2], основывающейся на дилатометрических измерениях. В работе [2] обнаружена очень малая растворимость Np в β -Pu и сообщается о существовании промежуточной фазы ζ ; однако, по данным рентгеноструктурного анализа [1], эта фаза имеет структуру β -Pu. Результаты работы [1] предпочтительнее, чем данные, основанные на косвенных экспериментах [2]. Интерпретация фазовой области α -Np + α -Pu, как видно из диаграммы [1], предполагает перитектоидную реакцию $(\beta$ -Np) + (β -Pu) \rightleftharpoons (α -Pu), а не простое превращение $(\alpha$ -Pu) \rightleftharpoons (β -Np), как сооб-

щалося ранее [3]. Нонвариантное превращение при 325° С было обнаружено рентгенографически с точностью ± 5 град; полученных данных достаточно, чтобы идентифицировать реакцию как перитектоидную и исключить возможность эвтектоидной реакции. Дилатометрические данные подтвердили эти результаты [1].

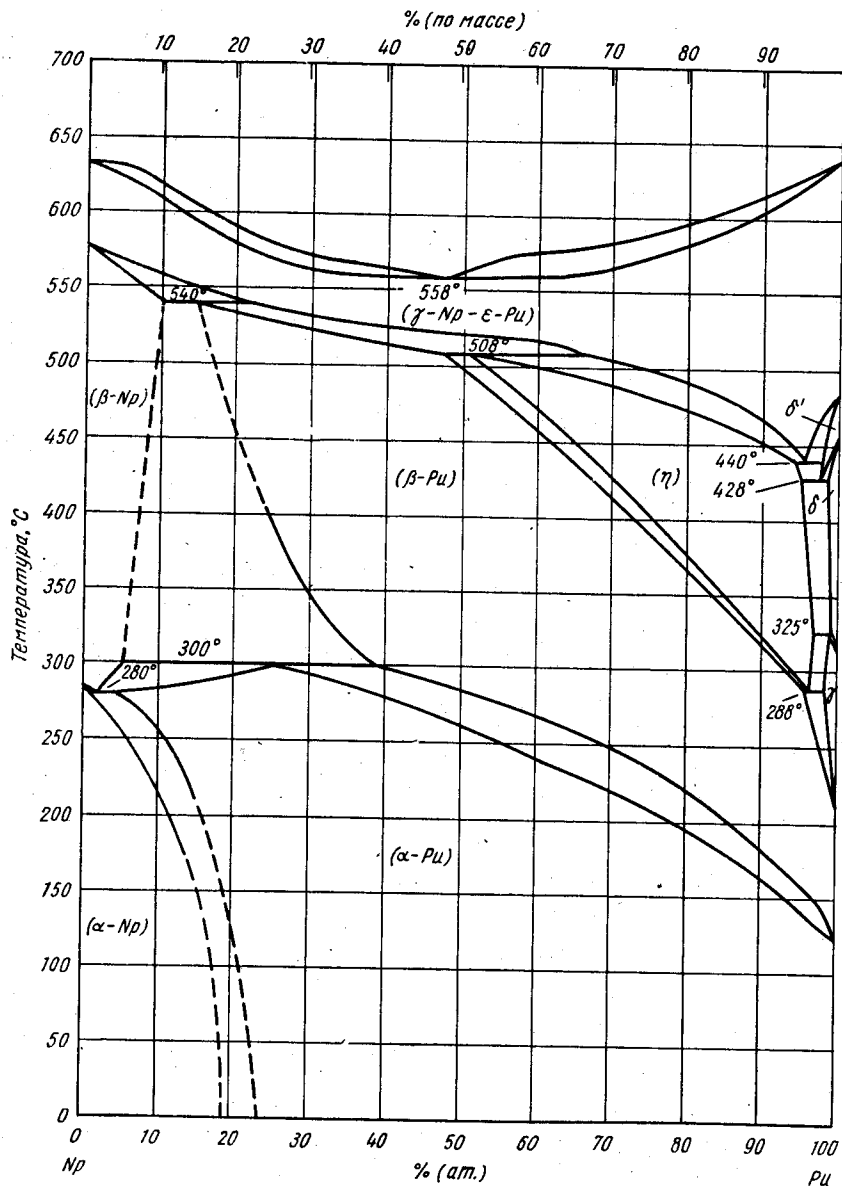


Рис. 351. Np—Pu

Линиям η -фазы на рентгенограммах нельзя было присвоить индексы по стандартной методике, но в работе [1] путем сравнения с линиями ζ (Pu—U)-фазы сумели идентифицировать решетку, как кубическую, характерную для ζ (Pu—U)-фазы, но ромбически искаженную. Периоды ее для сплава с 19,3% (ат.) [19% (по массе)] Np при 375° С: $a = 10,86$ А; $b = 10,67$ А; $c = 10,43$ А.

Между γ -Np и ϵ -Pu образуется непрерывный ряд твердых растворов, хотя минимум термическим анализом не определен [1]. Вероятно, богатый Np сплав, использованный в работе [1], слегка загрязнился, на что указывает некоторая прерывность в ходе изменения солидуса, хотя никаких признаков превращений в твердом состоянии у этого сплава не наблюдалось.

1. Mardon P. G. a. o. J. Less-Common Metals, 1961, v. 3, p. 281—292.
2. Core R. G. a. o. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison a. o. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 280—289.
3. Poole D. M. a. o. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison a. o. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 267—280.
4. McKay H. A. C. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful. Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 28, p. 299—306.

0,9262
1,0738

Np—Si. Нептуний—кремний *

У NpSi_2 о. ц. тетрагональная решетка типа ThSi_2 ; $a = 3,97 \pm 0,01$ А, $c = 13,70 \pm 0,03$ А [1].

1. Zachariasen W. H. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 94—98.

1,9982
0,0018

Np—U. Нептуний—уран

Детальное исследование этой диаграммы состояния [1] проведено с использованием очень малого количества Np, всего около 2 г. Работа [1] выполнена с применением различных методов — термического, дилатометрического, металлографического и рентгенового — на образцах, которые получали растворением U в расплавленном Np. Последний имел чистоту 99,44%, а U более 99,9%. Полученная диаграмма представлена на рис. 352.

Из трех модификаций Np и U только высокотемпературные образуют непрерывный ряд твердых растворов. Авторы твердо уверены в этом, несмотря на трудности в интерпретации некоторых противоречивых данных, свидетельствующих о существовании небольшой области отсутствия растворимости. Максимальная растворимость U в β -Np около 26% (ат.), Np в β -U также около 26% (ат.). Ограниченные твердые растворы на основе β -Np и β -U распадаются по эвтектоидной реакции с образованием α -Np или α -U. Максимальная растворимость U в α -Np составляет 20% (ат.), а Np в α -U — около 43% (ат.)

Единственная промежуточная фаза (δ) имеет широкую область гомогенности. Она образуется по перитектоидной реакции при 668° С. Эта фаза изоструктурна с ζ -фазой системы Pu—U. Она имеет кубическую решетку с периодом, изменяющимся от 10,55 А при 25% (ат.) U до 10,63 А при 50% (ат.) U. При 500° С кубическая решетка претерпевает тетрагональное искажение.

1. Mardon P. G., Pierce J. H. J. Less-Common Metals, 1959, v. I, p. 467—475.

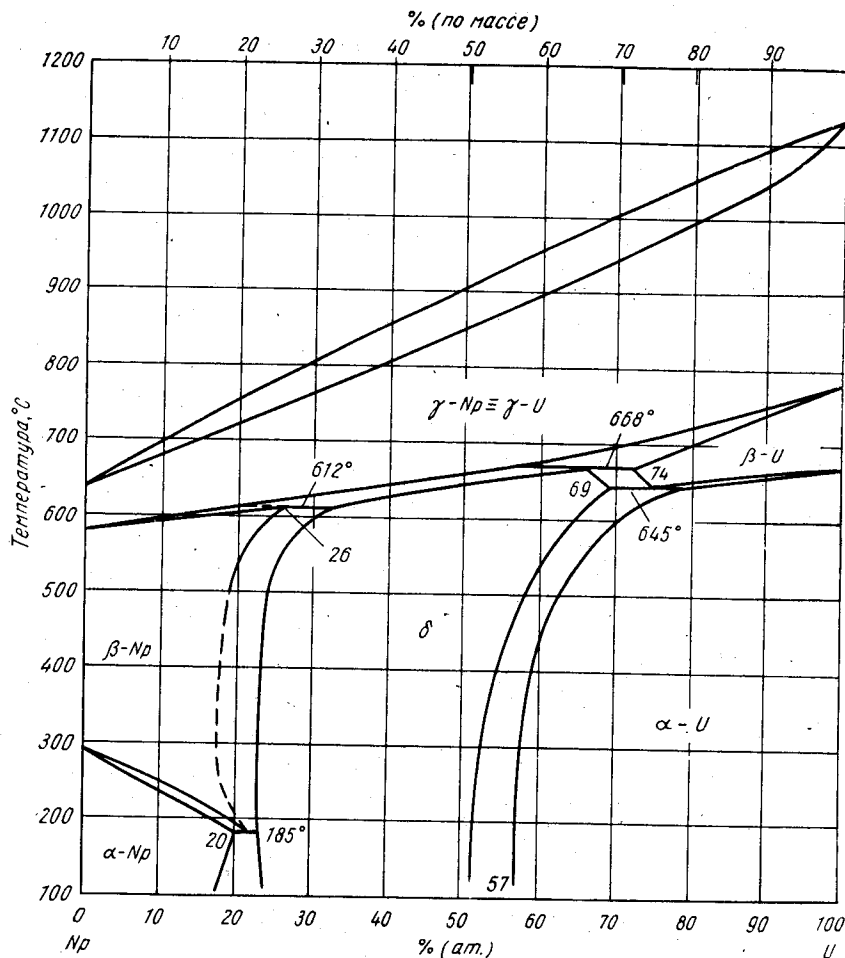


Рис. 352. Np—U

О—Pa. Кислород—протактиний

2,8405
1,1595

Пленка на Pa была идентифицирована как PaO; у этого окисла г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 4,961 \pm 0,003$ А [1]. PaO₂ черного цвета, имеет г. ц. к. решетку флюоритного типа. Он был получен в работе [2] восстановлением Pa₂O₅ в H₂ при 1550° С. Период решетки, равный $5,505 \pm 0,001$ А, согласуется с теоретическим значением 5,52 А, рассчитанным интерполяцией между ThO₂ и UO₂ [3]. Pa₂O₅ получен нагревом частиц гидроокиси Pa до 500° С на воздухе. У него белый цвет, г. ц. к. решетка флюоритного типа, $a = 5,455 \pm 0,007$ А [2]. Pa₂O₅ с ромбической решеткой, изоморфной с U₂O₅, был получен при воздействии ВгF₅ на окись Pa при 500° С. У Pa₂O₅ в этом случае $a = 6,92 \pm 0,02$ А, $b = 4,02 \pm 0,01$ А, $c = 4,18 \pm 0,02$ А [2]. У г. ц. к. Pa₂O₅, нагретого в вакууме

278

до 1000—1500° С, изменяется решетка на тетрагональную; $a = 3,835 \pm 0,001$ А, $c = 5,573 \pm 0,001$ А [2]. После нагрева до 1800° С Pa₂O₅ имеет г. ц. к. решетку, $a = 5,476 \pm 0,002$ А [2]. Элементарную ячейку тетрагонального Pa₂O₅ можно считать гранецентрированной ($a = 5,42$ А, $c = 5,573$ А) по аналогии с тетрагональной γ-фазой в системе U—O [4].

1. Zachariasen W. H. Acta Crist., 1952, v. 5, p. 19; см. [2].
2. Sellers P. A. а. о. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5935—5938.
3. Zachariasen W. H. Acta Crist., 1949, v. 2, p. 388—390.
4. Roberts L. E. J. Quart. Rev. (London), 1961, v. 15, p. 442—460.

2,8877
1,1123

О—Pb. Кислород—свинец *

В работах [1—3] изучены с применением нейтронструктурного анализа две модификации PbO — тетрагональная (красного цвета) [1] и ромбическая (желтого цвета) [2, 3]. Данные [1] подтверждают существование тетрагональной (P4/nmm) структуры, упоминавшейся ранее М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [24]). Определенные рентгеновским способом периоды решетки равны: $a = 3,96 \pm 0,01$ А, $c = 5,01 \pm 0,01$ А. Подтверждено [3] существование у PbO ромбической структуры (Pbma), обнаруженной в работе [2]; кроме того, приведены значения периодов решетки по результатам рентгеновского анализа [3]: $a = 5,476$ А, $b = 4,743$ А, $c = 5,876$ А.

Сообщения о ряде высших окислов Pb основывались на экспериментах по окислению PbO или восстановлению PbO₂ или Pb₂O₄, однако стабильность этих окислов обычно не оценивалась. В работе [4], показано, что окисел PbO_x ($x > 1,45$) стабилен; его состав близок к β-PbO₂ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [20]) и находится в области PbO_x (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [22]). Данные [4], в соответствии с результатами, приводимыми М. Хансеном и К. Андерко (т. II [20]), говорят, что эта фаза имеет ромбическую решетку; $a = 7,78$ А, $b = 10,98$ А, $c = 11,48$ А [4] или $a = 7,78$ А, $b = 5,49$ А, $c = 7,64$ А (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, 20); однако фаза β-PbO_x ($1,42 < x < 1,50$) имеет о. ц. к. решетку с периодом 5,485А [5].

PbO₂ существует в двух модификациях — тетрагональной β и ромбической α-PbO₂. У β-PbO₂ $a = 4,91_8$ А, $c = 3,36_5$ А [6] или $a = 4,943 \pm 0,001$ А, $c = 3,368 \pm 0,002$ А [7]; пространственная группа β-PbO₂ P4₂mm [7]. Периоды решетки α-PbO₂ определены в работе [8]: $a = 4,938$ А, $b = 5,939$ А; $c = 5,486$ А.

По концентрационным изотермам поверхностного натяжения установили [9] растворимость PbO в Pb 0,4% (ат.) [0,42% (по массе)] O при 750° С; эта величина несколько превышает приведенную М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [4,7]).

1. Leciejewicz J. Acta Crist., 1961, v. 14, p. 1304.
2. Kay M. J. Acta Crist., 1961, v. 14, p. 80—81.
3. Leciejewicz J. Acta Crist., 1961, v. 14, p. 66.
4. Anderson J. S., Sterns M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 11, p. 272—285.
5. Butler G., Copp J. L. J. Chem. Soc., 1956, p. 725; см. [4].
6. Perrault G., Brenet J. Compt. Rend., 1960, v. 250, p. 325—327.
7. Толкачев С. С. Вестник ЛГУ. Серия физ. и хим. 1958, т. 13, № 4, вып. 1, с. 152—153.
8. Заславский И. и др. ДАН СССР, 1950, т. 75, с. 559—561.
9. Bradhurst D. H., Buchanan A. S. Australian J. Chem., 1959, v. 12, p. 523—524.

279

1,1772
0,8228

O—Pd. Кислород—палладий

Обзор литературы по кристаллической структуре PdO приведен в работе [1]. У PdO тетрагональная решетка ($P4_2/mmc$), 2 атома на элементарную ячейку. Наиболее точные значения периода решетки [2]: $a = 3,035 \pm 0,005$ А, $c = 5,325 \pm 0,005$ А. Положения атомов определены методом нейтронструктурного анализа [3].

При изучении этой системы не обнаружили высших окислов [4]; PdO находится в равновесии с (Pd). В более старых работах фиксировалось существование Pd₂O₃ и PdO₃ [4].

1. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1024.
2. Zachariassen W. H. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1927, Bd 128, S. 412; см. [1].
3. Waser J. a. o. Acta Cryst., 1953, v. 6, p. 661; см. [1].
4. Levi G. R., Fontana C. Gazz. Chim. Ital., 1926, v. 56, p. 388—396

1,0428
0,9572

O—Pm. Кислород—прометий

Из закономерностей образования аллотропических модификаций полторных окислов редкоземельных металлов авторы работы [1] сделали вывод о существовании всех трех модификаций у Pm₂O₃. Однако в работах [2, 3] по результатам сопоставления Pm₂O₃ с другими окислами редкоземельных металлов считают, что он имеет о. ц. к. решетку типа Mn₂O₃, так называемая «С-форма» полторного окисла.

1. Warshaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.
2. Bruno M., Croatto U. Nature, 1959, v. 183, p. 601; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
3. Pizzini S., Barbieri R. Ric. Sci., 1959, v. 29, p. 1042—1052.

2,8819
1,1181

O—Po. Кислород—полоний

Окисел Po идентифицирован как PoO₂ [1, 2]. У него сразу после образования тетрагональная решетка, которая затем переходит в г. ц. к. типа CaF₂ [1]. Подтверждено [2] существование двух модификаций, но показано, что г. ц. к. структура существует в интервале концентраций и что переход из г. ц. к. решетки в тетрагональную обратим в зависимости от температуры. Период г. ц. к. PoO₂ стехиометрического состава равен 5,59 [1] и $5,637 \pm 0,005$ А [2], для тетрагональной модификации $a = 5,45$ А, $c = 8,36$ А [2].

1. Martin A. W. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 911—913.
2. Vagnall K. W., D'Eye R. W. M. J. Chem. Soc., 1954, v. 4, p. 4295—4299.

1,0552
0,9448

O—Pr. Кислород—празеодим

Фазовые равновесия в концентрационной области PrO₂—Pr₂O₃ детально изучены в работах [1, 2], а для концентраций вблизи PrO₂ — в работе [3]. У соединения PrO₂ узкая область гомогенности [1]. Между PrO_{1,88} и PrO_{1,83} имеется область существования промежуточной фазы с г. ц. к. решеткой флюорита

при недостатке O, которая постепенно переходит в о. ц. к. типа Mn₂O₃ (С-форма) при его избытке. Таким образом, существование твердого раствора здесь невозможно. По данным работы [2], при различных температурах до 1050° С и давлении меньше 1 ат O₂ между PrO₂ и PrO_{1,79} существует г. ц. к. решетка флюорита, между PrO_{1,79} и PrO_{1,70} — ромбоэдрическая, между PrO_{1,70} и PrO_{1,67} — о. ц. к. и при концентрациях, соответствующих PrO_{<1,67}, — гексагональная структура.

Рентгеновским методом показано существование разрыва растворимости в флюоритной области ниже ~350° С [3]. Из работы [3] следует, что стехиометрический состав Pr₆O₁₁ находится в области расслоения при недостатке кислорода; однако, по [4], Pr₆O₁₁ является отдельной фазой.

Температура плавления Pr₂O₃ равна 2200° С [5].

Кристаллическая структура. У PrO₂ г. ц. к. решетка типа CaF₂ с периодом $5,3938 \pm 0,0003$ (для примерно стехиометрического состава), $5,467$ (PrO_{1,833}) [3] и $5,394 \pm 0,002$ А [4]. Промежуточная фаза с о. ц. к. решеткой типа Mn₂O₃ [1] и периодом от 5,458 (PrO_{1,83}) до 5,510 А (PrO_{1,68}) [1]; $11,30 \pm 0,05$ А (PrO_{1,70}) [2].

Pr₂O₃ существует в двух модификациях [6—8]: С-типа с о. ц. к. (Mn₂O₃) решеткой до 600° С [6]; $a = 11,14 \pm 0,01$ А [4, 9] и А-типа с гексагональной решеткой в интервале 700—1400° С [6—8], $a = 3,85$ А, $c = 6,00$ А [8]; $a = 3,859 \pm 0,003$ А, $c = 6,008 \pm 0,003$ А [9]; $a = 3,854$ А, $c = 6,007$ А [10]; $a = 3,86$ А, $c = 6,01$ А [11].

Pr₆O₁₁ приписывается кубическая решетка с периодом 5,462 [10] и 5,468 ± 0,001 А [4].

1. Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 277 S. 89—95.
2. Guth E. D. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5239—5242.
3. Sieglaff G. L., Eyring L. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3024—3026.
4. McCullough J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1386—1390.
5. Eyring L., Eick H. Symposium on Rare Earth Chemistry, Ames, Iowa, American Chemical Society, November, 1956; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
6. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital. 1947, v. 77, p. 312—318.
7. Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.
8. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, 64A, p. 309—316.
9. Eyring L. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1186—1190.
10. Reed W. R. Thesis, Michigan State University, 1954, 83 p; Dissertation Abstr., 1959, 19, p. 1538—1539.
11. Zachariassen W. Z. Physik. Chem (Leipzig), 1926, Bd 123, S. 134—150

2,9138
1,0862

O—Pt. Кислород—платина

Рентгеновое исследование позволило обнаружить только одно соединение — Pt₃O₄, которое разлагается на Pt и O₂ [1]. По данным исследования [1], оно имеет тетрагональную решетку; $a = 7,98$ А, $c = 5,44$ А, однако по работе [2] его решетка о. ц. к. с периодом 6,226 А. PtO₂ обнаружена в опытах по окислению; в работе [3] по электронографическим данным [4] решетка PtO₂ идентифицирована как гексагональная; $a = 3,10$ А, $c = 4,8$ А. В работе [5], также по электронографическим данным, приводятся другие значения периодов: $a = 1,75$ А, $c = 2,62$ А; однако рентгеноструктурный анализ [6] подтвердил результаты [3] ($a = 3,08$ А, $c = 4,19$ А). Авторы работы [7] при 1107 и 1208° С обнаружили протекание реакции $Pt + O_2 \rightarrow PtO_2$ (газ).

PtO приписывается тетрагональная структура; $a = 3,05 \pm 0,003$ А, $c = 5,35 \pm 0,005$ А [8].

1. Ария С. М. и др. Сб. статей по общей химии, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1953, с. 76—82.
2. Galloni E. E., Roffo A. E. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 875—877; Chem. Abstr. 1942, v. 36, p. 696.
3. Шишаков Н. А. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 689—690.
4. Finch G. J. a. o. Proc. Roy. Soc. (London), 1933, 141, p. 414; см. [3].
5. Voche O. Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., 1951, v. 37, p. 393—396; Chem. Abstr., 1952, v. 46, p. 2868.
6. Busch R. H. a. o. Anais Acad. Brasil. Cienc., 1952, v. 24, p. 185—201; Chem. Abstr., 1953, v. 47, p. 4162.
7. Schäfer H., Tebben A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1960, Bd 304, S. 317—321.
8. Moore W. J., Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 1392; см. W. B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1025.

2,8203
1,1797

О—Pu. Кислород—плутоний

Исследование [1] базировалось на существовании известных соединений: PuO , Pu_2O_3 (σ), Pu_2O_3 (η) и PuO_2 (ζ) [1, 2]. На рис. 353 объединены данные работ [1—5]. В них использовали металлографический и рентгеновский методы, дополненные экспериментами по оплавлению. Растворимость О в Pu в интервале 580—1150° С составляет $3,8 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) [(25 ± 10) · 10⁻⁴% (по массе)] [1].

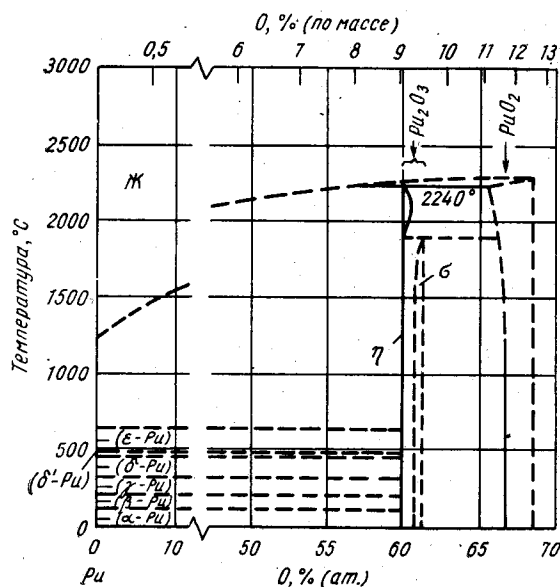


Рис. 353. О—Pu

Соединение PuO , очевидно, не стабильная фаза [1]. Состав Pu_2O_3 изменяется от 60 до 63,6% (ат.) О [2]; по-видимому, некоторые из исследованных образцов содержали PuO_2 . Обнаруженная кубическая модификация Pu_2O_3 (σ) [2] была изучена в работе [1], авторы которой заключили, что эта фаза не образуется при полиморфном превращении гексагонального $\eta = \text{Pu}_2\text{O}_3$, открытого позднее в ра-

282

ботах [1, 3]. Температура плавления η -фазы (2240° С) была определена как среднее из нескольких значений, колебавшихся между 2170 и 2290° С [1]. Точка плавления PuO_2 $2280 \pm 30^\circ \text{C}$ [4] и $2295 \pm 30^\circ \text{C}$ (в He). Эти данные заставляют предполагать, что PuO_2 — конгруэнтно плавящееся соединение. Если бы PuO_2 образовывалось по перитектической реакции, оно должно было находиться в равновесии с более тугоплавким (и более стабильным) соединением, которое наверняка было бы обнаружено в многочисленных исследованиях этой системы.

У PuO г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $4,958 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2]. σ -фаза имеет гексагональную структуру типа La_2O_3 ; $a = 3,841 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 5,958 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [3, 6]; η -фазы о. ц. к. решетка типа Mn_2O_3 с периодом $11,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [1]; PuO_2 имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 с периодом $5,396 \pm 0,001$ [7] и $5,3950 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ [8].

1. Holley C. E. Jr. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 6, p. 215—220, Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Zachariassen W. H. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 388—390; Mooney R. C. L., Zachariassen W. H. В книге «The Transuranium Elements», eds G. T. Seaborg a. o. pt. II, National Nuclear Energy Series, Div. IV, v. 14B, McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1949, p. 1442—1447.
3. Templeton D. H., Dauben C. H. U. S. At. Energy Comm. UCRL — 1886, 1952; см. Coffinberry A. S., Ellinger F. H. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1955, p. 138—146.
4. Chikalla T. D. U. S. At. Energy Comm. HW — 69832, 1961, 23 p., Chem. Abstr., 1962, v. 57, p. 122.
5. Pijanowski S. W., DeLucas L. S. U. S. At. Energy Comm. KAPL — 1957, 1960, p. 1—5; Chem. Abstr., 1961, v. 55, p. 11973.
6. Ellinger F. H. В книге «The Metal Plutonium», eds A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 281—308.
7. Drummond J. L., Welch G., Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 379—383.
8. Asprey L. B. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1707—1708.

1,2723
1,7277

О—Rb. Кислород—рубидий

Получение Rb_2O описано в работе [1]. Рентгеновский анализ методом порошка показал, что у Rb_2O г. ц. к. решетка антифлюоритного типа с периодом 6,742 Å. Сообщалось [2] о получении RbO химическими методами. Несколько авторов [2, 3] сообщают об окисле, которому они приписывают формулу Rb_2O_3 . Магнитным и рентгеновским методами показано, что это может быть сложный окисел с формулой $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{RbO}_2$ [1].

1. Helms A., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd. 242, S. 33—40; см. [3].
2. Rengade E. Ann. Chim. Phys., 1907, v. 11, p. 348; см. [3].
3. Schechter W. H., Kleinberg J. J. Chem. Educ., 1947, v. 24, p. 302—303.

2,9341
1,0659

О—Re. Кислород—рений

Исследовано несколько окислов рения. Re_2O_7 получали окислением Re или химически [1]. Он кипит при 360° С с образованием мономерных паров. У Re_2O_7 ромбическая решетка; $a = 15,25 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b = 5,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 12,5 \pm 0,01 \text{ \AA}$, пространственная группа $Pm\bar{3}c$ [2].

283

ReO₃ получали восстановлением Re₂O₇ и химическим способом [1]. ReO₃ быстро разлагается выше 300° С [1] на Re₂O₇ и ReO₂ [3]. У него кубическая решетка с периодом $3,7510 \pm 0,0005$ А [4].

ReO₂ существует в двух модификациях: моноклинной, стабильной ниже 300° С, и ромбической, стабильной в интервале 300—1050° С [4]. Ромбическую модификацию получали совместным нагревом Re и ReO₃ при 800° С [1, 4] и в результате реакции Re с парами Re₂O₇ при 500° С [1, 2]. Моноклинная модификация была получена в работе [5]. У ромбического ReO₂ $a = 4,8094 \pm 0,0005$ А, $b = 5,6433 \pm 0,0005$ А, $c = 4,6007 \pm 0,0005$ А [4, 6]. Периоды моноклинной (типа MoO₂) решетки ReO₂ следующие: $a = 5,562$ А, $b = 4,838$ А, $c = 5,561$ А, $\beta = 120^\circ 87'$ [7].

Известны также водные окислы Re: гидратированный Re₂O₃ [1], ReO·H₂O и Re₂O·2H₂O [8], полученные химическим способом.

1. Deschannes A. Ann. Chim. (Paris), 1959, v. 4, p. 1217—1246.
2. Wilhelmi K. A. Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 693.
3. Freundlich W., Deschannes A. Compt. Rend., 1957, v. 245, p. 1809—1810.
4. Magneli A. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 28—33.
5. Zachariassen W. H. A. C. A. Program and Abstracts of Winter Meeting, 1951, F. 4; см. [4].
6. Magneli A. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 1038—1039.
7. Zachariassen W. H. Частное сообщение, Magneli A., Andersson G. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1378—1381.
8. Young R. C., Irvine J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 2648, см. [1].

$\bar{1}, 1917$
0,8083

О—Rh. Кислород—родий

Интерпретация авторами работы [1] экспериментов [2] с горячей проволокой Rh показывает существование летучего окисла Rh_xO₂.

1. Schäfer H., Heitland H. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1960, Bd 304, S. 249—265.
2. Holborn L. u. a. Wiss. Abhandl. Physik.—Techn. Reichsanstalt, 1904, Bd 4, S. 85.

$\bar{1}, 1994$
0,8006

О—Ru. Кислород—рутений

RuO₂ имеет тетрагональную решетку рутила; $a = 4,52 \pm 0,02$ А, $c = 3,12 \pm 0,02$ А, 2 атома на элементарную ячейку [1]. RuO₂ вступает в реакцию с кислородом при температурах выше 800° С, образуя газообразный RuO₃ или RuO₄ в зависимости от температуры и давления [2].

1. Goldschmidt V. M. «Geochemische Verteilungsgesetze», v. VI, измерения Zachariassen W. H., см. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N.—Y., 1958, p. 1026.
2. Schäfer H. Angew. Chem., 1961, Bd 73, S. 27.

$\bar{1}, 1186$
0,8814

О—Sb. Кислород—сурьма

В работах [1, 2] термическим разложением Sb₂O₅ получены соединения Sb₂O₁₃, Sb₂O₄ (SbO₂) [3] и Sb₂O₃. У Sb₂O₄ ромбическая решетка, изоморфная SbTaO₄; $a = 4,814$ А, $b = 5,435$ А [4]; ранее [6] Sb₂O₄ приписывалась г. ц. к.

решетка ($a = 10,22$ А), однако показано [7], что эту решетку имеет не Sb₂O₄, а Sb₂O₆OH. В работе [6] на рентгенограммах соединений, предположительно считающихся Sb₂O₁₃ и Sb₂O₅, получены линии, идентичные «Sb₂O₄».

У Sb₂O₃ две модификации. Выше 570° С у него ромбическая решетка (Pccn); $a = 4,93$ А, $b = 12,48$ А, $c = 5,43$ А [8]; ниже 570° С решетка г. ц. к. (Fd3m), $a = 11,15$ А [9].

1. Simon A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1927, Bd. 165, S. 31—40; Chem. Abstr. 1927, v. 21, p. 3775.
2. Simon A., Thaler E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1927, Bd 162, S. 253—278; Chem. Abstr., 1927, v. 21, p. 3169.
3. Уразов Г. Г., Сперанская Е. И. ЖНХ, 1956, т. I, с. 1418—1429.
4. Dählstrom K. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1938, Bd 239, S. 57; см. [5].
5. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 1026.
6. Dehlinger U. Z. Krist., 1927, Bd 66, S. 108—119; Chem. Abstr., 1928, 33, p. 2088.
7. Dählstrom K., Westgren A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd 235, S. 153; см. [5].
8. Buerger M. J. Amer. Mineralogist, 1936, v. 21, p. 206; см. [5]; Buerger M. J., Hendricks S. B. Z. Krist. 1937—1938, Bd 98, S. 1; см. [5].
9. Almin K. E., Westgren A. Arkiv Kemi Mineral Geol., 15B (22), 1942, 6 p. см. [5]; Chem. Abstr., 1942, v. 36, p. 5688.

$\bar{1}, 5499$
0,4501

О—Sc. Кислород—скандий

У Sc₂O₃ о. ц. к. решетка типа Mn₂O₃ [1—3], $a = 9,855 \pm 0,005$ А [3]; в работах [1, 2] приводится меньший по величине и менее точно определенный период. По оценке [4] точка плавления Sc₂O₃ составляет ~2300° С, по данным более новой работы [5] 2470 ± 50° С.

1. Goldschmidt V. M. u. a., Geochemische Verteilungsgesetze, 1925, Bd IV, V; см. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, N.—Y., 1958.
2. Zachariassen W. Norsk Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
3. Менков А. А. и др. ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 364—367.
4. Barta C. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 36.
5. Торопов Н. А., Васильева В. А. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 968—972.

$\bar{1}, 7556$
0,2444

О—Si. Кислород—кремний

Диаграмма состояния этой системы не построена; исчерпывающий обзор работ содержится в [1]. Существование твердых соединений, кроме SiO₂, точно не установлено. Показано, что SiO является газообразным соединением [2, 3]. Существование кристаллического SiO [4] опровергнуто в работе [5]; авторы [6, 7] считают, что кристаллический или аморфный «SiO» в действительности — смесь Si и SiO₂. В работе [8] предполагается наличие газообразных окислов Si₂O и Si₂O₃. Авторы [9] доказывают возможность образования кристаллического Si₂O₃; по [10] Si₂O₃ существует и имеет кубическую решетку, $a = 5,77 \pm 0,03$ А.

Растворимость О в твердом кремнии, определенная методом поглощения инфракрасных лучей, составляет [11] 3,4; 1,8; 0,8 и 0,4% (ат.)·10⁻³ при соответственно 1412 (точка плавления), 1250, 1100 и 1000° С. Растворимость О в жидком Si при 1410° С составляет 3,6·10⁻³% (ат.) [12]. Показано [11] выделение SiO₂ из (Si)

при высокой температуре, что опровергает возможность существования твердых SiO и Si_2O_3 .

SiO_2 может существовать в виде различных аллотропических модификаций, называемых кварцем, тридимитом или кристобалитом. Диаграмма состояния SiO_2 в зависимости от температуры и давления построена в работе [13] и переработана в [1]. Четыре модификации стабильны при атмосферном давлении [1]: β -кварц при температурах ниже 573°C ; α -кварц в интервале 573 — 867°C ; α -тридимит в интервале 867 — 1470°C и α -кристобалит от 1470°C до точки плавления (1728°C). При атмосферном давлении наблюдаются следующие метастабильные превращения: α -кварц \rightarrow α -кристобалит (1027°C) и α -кварц \rightarrow жидкость при 1610°C . Точка кипения SiO_2 по расчетам составляет $2793 \pm 75^\circ\text{C}$, а экспериментально измеренная для кварца $2677 \pm 125^\circ\text{C}$ [14]. Ниже даются кристаллографические параметры различных форм SiO_2 по [1]: β -кварц — гексагональная решетка; $a = 4,903 \text{ \AA}$, $c = 5,394 \text{ \AA}$; α -кварц — гексагональная решетка; $a = 5,01 \text{ \AA}$, $c = 5,47 \text{ \AA}$; α -тридимит — гексагональная решетка; $a = 5,03 \text{ \AA}$, $c = 8,22 \text{ \AA}$; α -кристобалит — г. ц. к. решетка $a = 7,12 \text{ \AA}$. Как правило, синтетические сорта кварца имеют большие периоды, чем натуральные. У последних периоды решетки меняются в зависимости от концентрации примесей [15].

1. Бережной А. С. Кремний и его двойные системы. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
2. Ramstad H. F. a. o. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 1021—1028.
3. Charman A. T. a. o. ARL Tech. Note, 60—154, 1960, 14 p.
4. Hoch M., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5224—5225; см. в [6].
5. Geller S., Thurmond C. D. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5285—5287; см. В [6].
6. Brewer L., Greene F. T. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 2, p. 286—288.
7. Brady G. W. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1119—1120.
8. Faessler A., Krämer H. Ann. Physik, 1959, Bd. 4, S. 263—268.
9. Rhode G., Weiner K. L. Angew. Chem., 1961, Bd 73, S. 410.
10. Dadape V. V., Margave J. L. Abstr. Sci. Papers, 18th Intern. Congr. Pure Appl. Chem., Montreal, 1961, p. 103—104.
11. Hrostowski H. J., Kaiser R. H. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 9, p. 214—216.
12. Абрикосов Н. Х., и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, № 6, с. 65—68.
13. Mosesman M. A., Pitzer K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 2348—2356.
14. Schick H. L. Chem. Rev., 1960, v. 60, p. 331—362.
15. Франк-Каменецкий В. А. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 650—654.

T, 0270
0, 9730

О—Sm. Кислород—самарий

На основе экспериментальных исследований в работе [1] дается вариант части диаграммы состояния от 0 до 22,5% (ат.) О ($\text{Sm} - \text{Sm}_2\text{O}_3$), включающей область существования SmO . По рентгеновским данным, α -Sm находится в равновесии с Sm_2O_3 В-типа; температура полиморфного превращения Sm при добавлении О повышается с 930 до 1000°C . Кривые ликвидуса и солидуса очень близки к горизонтали при 1070 — 1080°C . SmO образуется при 625°C (по перитектоидной реакции) [2], или при 1175°C (перитектически) [3]. И те, и другие данные противоречат наблюдавшемуся в работе [1] равновесию между Sm и Sm_2O_3 . Здесь необходимо повторное исследование.

Кроме Sm_2O_3 , хорошо описанного в литературе по химии, и SmO , в работе [3], показано существование субоксида $\text{SmO}_{0,4-0,6}$.

Sm_2O_3 существует в двух модификациях: с моноклинной решеткой (В-тип, высокотемпературная модификация); $a = 14,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 3,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$,

286

$c = 8,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 99,96 \pm 0,03^\circ$ [4]; $a = 14,16 \text{ \AA}$, $b = 3,621 \text{ \AA}$, $c = 8,84 \text{ \AA}$, $\beta = 100,25^\circ$ [5], и с о. ц. к. решеткой Mn_2O_3 при низких температурах (С-тип) с периодом $10,934$ [5]; $10,932 \pm 0,009 \text{ \AA}$ [6] и $10,928 \text{ \AA}$ [7]. Эти данные хорошо согласуются с результатами более старых работ [8—10] по определению периода решетки о. ц. к. Sm_2O_3 . Сообщается [11], что переход С-тип \rightarrow В-тип обратим, в то время как, по [1, 5], стабильна только модификация В-типа, С-тип метастабилен. Температура превращения составляет 900 [5], 875 [11] и 1100 — 1200°C [10].

У SmO г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $4,9883 \pm 0,0003$ [3], $5,026 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

$\text{SmO}_{0,4-0,6}$ имеет г. ц. к. решетку типа ZnS [3]; период меняется от $5,3698 \pm 0,0006$ до $5,3790 \pm 0,0008 \text{ \AA}$, однако линейной зависимости периода от концентрации не обнаружено.

1. Love B. WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, p. 40—42.
2. Ellinger F. H., Zachariassen W. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5650.
3. Eick H. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5147—5149, Eick H. A., Thesis, University of Iowa, 1956, 121 p.
4. Douglas R. M., Staritzky E. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 552.
5. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, A64, p. 309—316.
6. Templeton D. H., Dauben C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5237—5239.
7. Brauer G.; Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, v. 276, p. 209—226.
8. Zachariassen W. Norsk Geol. Tidsskr., 1927, v. 9 p. 310—316, Chem. Abstr., 1928, v. 22, p. 2087.
9. Bommer H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 273—280.
10. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1947, v. 77, p. 312—318.
11. Warshaw J., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051; Warshaw J. Thesis, Pennsylvania State University, 1961, 107 p.

T, 1297
0, 8703

О—Sn. Кислород—олово

Красному SnO в работе [1] приписывается ромбическая решетка ($Pbcn$); $a = 5,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 5,72 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 11,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$; 8 формульных единиц на элементарную ячейку. При комнатной температуре SnO метастабилен; интервал его стабильности вероятно, лежит выше 385°C [1].

По электронограммам монокристаллов определены [2] периоды тетрагональной решетки SnO_2 : $a = 3,74 \text{ \AA}$, $c = 3,19 \text{ \AA}$. Под действием электронного пучка SnO_2 испарялся и конденсировался на угольной подложке на кольце вокруг исходного кристалла SnO_2 в виде смеси Sn и SnO_2 , затем $\text{SnO}_2 + \text{SnO}$ и, наконец, SnO .

Переход от нестабильного SnO к стабильному SnO_2 исследовался в работах [3, 4].

1. Donaldson J. D. a. o. J. Chem. Soc., 1961, p. 839—841.
2. Selme P., Croissant O. Compt. Rend., 1960, v. 251, p. 564—566.
3. Spinedi P., Gauzzi F. Ann. Chim. (Rome), 1957, v. 47, p. 1305—1315.
4. Niwa K. a. o. Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, v. 31, p. 725—727.

T, 2615
0, 7385

О—Sr. Кислород—стронций

Моноксид SrO [1—3] и перекись SrO_2 [3, 4] были получены химическим путем.

287

У SrO г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 5,1602 \text{ \AA}$ (25°C) [5]. SrO₂ имеет о. ц. тетрагональную решетку типа CaC₂; $a = 5,0445 \text{ \AA}$, $c = 6,6161 \text{ \AA}$ (24°C) [6].

1. Guntz A., Benoit F. Bull. Soc. Chim. France, 1924, v. 35, p. 709—728.
2. Holtermann C. B. Ann. Chim. (Paris), 1940, v. 14, p. 121—206.
3. Holtermann C., Laffitte P. Compt. Rend., 1939, v. 208, p. 517—518.
4. Baumann D. J. Iowa State J. Sci., 1954, v. 28, p. 280—281.
5. Swanson E. H. a. o. Natl. Bur. Stand. (U. S.) Circ. 539, V, 1955, p. 68—69.
6. Swanson H. E. a. o. Natl. Bur. Std., (U. S.), Circ. 539, VI, 1956, p. 52.

2,9467
1,0533

O—Ta. Кислород—тантал *

Пока нет окончательных данных о диаграмме состояния Ta—Ta₂O₅, построенной с использованием обычных металлургических методов; поэтому сейчас неясно, какие из множества полученных окислов стабильны. Предельная растворимость O в Ta была определена с помощью металлографического [1], рентгеновского (по периодам решетки) [1, 2] анализов и методом микротвердости [2]; она составляет < 5,3; 3,65; 2,95 и 2,5% (ат.) при соответственно 1800, 1500, 1000, 500° С [1] и 6,4; 4,2; 3,1; 2,2 и 1,5% (ат.) при соответственно 1650, 1300, 1100, 900 и 700° С. Величины предельной растворимости приводятся также в работе [3]: 4,6%, и 0,8% (ат.) при соответственно 1500 и 800° С, и в [4] ~ 4% (ат.) при 1500° С. По [2, 3] в равновесии с твердым раствором на основе Ta находится Ta₂O, по [1] Ta₂O₅. Растворимость O в твердом Ta в функции давления O₂ в интервале 2390—3020° С определена в работе [5].

В литературе сообщается о существовании нескольких окислов: Ta₂O [6—8], Ta₂O [9, 10], TaO [8, 9], TaO₂ [7, 11, 12] и Ta₂O₅ [1, 2, 6, 7, 10—16]. Авторам работы [1] не удалось установить существования ни одного окисла, кроме Ta₂O₅. В работе [9] обнаружено, что описанный М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]) окисел Ta₂O фактически представляет собой Ta₂ (O₂N_{1-x}). Ta₂O и TaO получали только в экспериментах по окислению и восстановлению. Показано, что когда Ta₂O₅ вступает в реакцию с C, перед образованием TaC в качестве промежуточных фаз образуются TaO₂ и Ta₄O [11]. Состав и кристаллическая структура этих окислов точно не определены: у Ta₄O ромбическая решетка [7] с периодами $a = 3,60 \text{ \AA}$, $b = 3,27 \text{ \AA}$, $c = 3,20 \text{ \AA}$ [6], которые относятся к окислу, «близкому к Ta₄O». У «Ta₂O» тетрагональная решетка [6]. Фаза, которую считают Ta₂O, по результатам микроанализа изоморфна с NbO₂, т. е. имеет тетрагональную решетку ($a = 3,68_0 \text{ \AA}$, $c = 4,75_8 \text{ \AA}$) [7]. Все вышеперечисленные окислы при непрерывном окислении в конце концов превращаются в Ta₂O₅ при температурах > 600° С; сейчас нельзя сделать положительного заключения об их стабильности.

Ta₂O₅ существует по меньшей мере в двух модификациях, как отмечали М. Хансен и К. Андерко (см. т. II). Сообщается [14] о существовании еще трех модификаций. Низкотемпературный β-Ta₂O₅ переходит в высокотемпературную α-модификацию при $1360 \pm 5^\circ \text{C}$, α-Ta₂O₅ плавится при $1872 \pm 10^\circ \text{C}$ [13]. α ↔ β-превращение проходит исключительно медленно, и поэтому при быстром нагреве β-Ta₂O₅ плавится при $1785 \pm 30^\circ \text{C}$ [13]. У β-Ta₂O₅ ромбическая решетка, пространственная группа P2₁2₁2; $a = 6,192 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $b = 44,02 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,898 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [16]; $a = 7,753 \text{ \AA}$, $b = 7,487 \text{ \AA}$; $c = 7,487 \text{ \AA}$ [15]. Авторы работы [15] считают, что эта структура существует только между 500 и 600° С. α-Ta₂O₅ имеет тетрагональную решетку, пространственная группа I4₁/amd; $a = 3,81 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 35,67 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [16], а по работе [15] — ромбическую; $a = 7,938 \text{ \AA}$, $b = 8,905 \text{ \AA}$, $c = 11,224 \text{ \AA}$. Однако отмечается [13], что у α-Ta₂O₅ моноклинная или возможно триклинная структура. Кроме того, даются значения периодов ромбической решетки окисла нестехиометрического состава вблизи Ta₂O₅ [12]: $a = 6,20 \text{ \AA}$, $b = 69,6 \text{ \AA}$, $c = 3,90 \text{ \AA}$ (возможно, они

относятся к β-Ta₂O₅), а также периоды гексагонального окисла с составом, также близким к Ta₂O₅; $a = 6,17 \text{ \AA}$, $c = 11,72 \text{ \AA}$. Три модификации Ta₂O₅ имеют следующие решетки [14]: гексагональную (образуется при 800° С); $a = 7,303 \text{ \AA}$, $c = 11,65 \text{ \AA}$; ромбическую (образуется при 920° С), $a = 7,787 \text{ \AA}$, $b = 7,679 \text{ \AA}$, $c = 12,70 \text{ \AA}$ и вновь ромбическую (образуется при 1100° С) с $a = 7,776 \text{ \AA}$, $b = 12,40 \text{ \AA}$, $c = 12,60 \text{ \AA}$.

1. Vaughan D. A. a. o. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 937—946.
2. Gebhardt E., Seghezzi H. D. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 521—527; Plansee Proceedings, 1958, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 280—290.
3. Gerhardt E., Seghezzi H. D. Z. Metallkunde, 1957, Bd 48, S. 503—508.
4. Perkins R. H. U. S. At. Energy Comm. LA—2316, 1957; см. Schmidt F. F. DMIC Report 133, 1960, p. 84.
5. Pemsler J. P. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 744—750.
6. Brauer G., Müller H. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957; Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 63—67; Chem. Abstr., 1960, v. 54, p. 10 379.
7. Norman N. J. Less-Common Metals, 1962, v. 4, p. 52—61; Norman N. a. o. Там же, p. 124—137.
8. Hägg G., Schönberg N. IV A Tidskr., 1953, Bd 24, S. 345—346.
9. Wasilewski R. J. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 647.
10. Brauer G., Müller H. Plansee Proceedings, 1958, Pergamon Press, N.—Y., 1959, p. 257—263.
11. Самсонов Г. В. Укр. хим. журнал, 1957, т. 23, с. 287—296.
12. Harvey J., Wilman H. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1278—1281.
13. Reisman A. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4514—4520.
14. Симанов Ю. П. и др. Вестник МГУ, Серия физ.-мат. и естествен. наук, 1954, № 6, с. 109—113.
15. Лапцкий А. В. и др. Вестник МГУ, Серия физ.-мат. и естествен. наук, 1954, № 2, с. 85—89.
16. Заславский А. И. и др. ДАН СССР, 1955, т. 104, с. 409—411.

1,0022
0,9978

O—Tb. Кислород—тербий

Tb₂O₃ описан в работах [1, 2]. TbO₂ получали из Tb₂O₃ путем реакции с атомарным O [3]. Авторы работы [3] предположили, что Tb₂O₃ и TbO₂ образуют непрерывный ряд твердых растворов. Однако в тщательно проведенной работе [4] показано существование пяти отдельных фаз: Tb₂O₃, TbO_{1,715}, TbO_{1,81}, TbO_{1,83} и TbO₂, каждая из которых имеет узкую область гомогенности [по более старым данным [5], интервал существования Tb₂O₃ 60—61,5% (ат.) O].

Эти области располагаются вблизи Tb₂O₃ и TbO₂ [4]. Промежуточная фаза TbO_{1,81} обнаружена также в работе [6]; описанный здесь окисел Tb₄O₇ (TbO_{1,75}) на самом деле не существует [4, 5].

Tb₂O₃ с точкой плавления 2387° С [7] первоначально считался мономорфным и ему приписывалась о. ц. к. решетка Mп₂O₃ (С-тип) [8, 9]; однако в работе [10] показали, что выше 1875° С образуется (обратимо) моноклинная А-модификация типа Sm₂O₃. В исследовании [4] также наблюдали А-модификацию в расплавленном Tb₂O₃, что подтверждает существование полиморфного превращения. Период о. ц. к. решетки Tb₂O₃ типа Mп₂O₃ по разным данным следующий: 10,70 [1]; 10,69 [2]; $10,7281 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ [4].

У TbO_{1,715} ромбоэдрическая решетка; $a = 6,509 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\alpha = 99^\circ 21' \pm 0,5'$; TbO_{1,81} имеет триклинную решетку, $a = b = c = 5,286 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 89^\circ 25,1'$, $\gamma = 90^\circ$; у TbO_{1,833} ромбоэдрическая структура, $a = 5,233 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 41'$ [4]. Соотношение между TbO_{1,715}, TbO_{1,81}, TbO_{1,833} и TbO₂ типа CaF₂, дано в работе [4].

ThO_2 имеет г. ц. к. решетку CaF_2 с периодом $5,220 \pm 0,001$ ($\text{ThO}_{1,95}$ [4] и $5,213 \pm 0,002$ А [3]).

1. Zachariassen W. Norsk Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
2. Bommer H. Z. Anorg. Allgem. Chem.: 1939, Bd 241, S. 273—280.
3. Gruen D. M. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1475—1479.
4. Baenziger N. C. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2219—2223.
5. Guth E. D., Eyring L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5242—5244.
6. Prandtl W., Rieder G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1938, Bd 238, S. 225, см. [5].
7. Eyring L., Eick. Неопубликованные данные, см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
8. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1947, v. 77, p. 312—318.
9. Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., A64, 1960, p. 309—316.
10. Warshaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.

1,2085
0,7915

О—Тс. Кислород—технеций

Соединение TcO_2 было идентифицировано в работе [1]. У него моноклинная решетка типа MoO_2 ; $a \approx 5,53$ А, $b \approx 4,79$ А, $c \approx 5,53$ А, $\beta \approx 120^\circ$.

1. Zachariassen W. H. A. C. A. Program and Abstracts of Winter Meeting (1951), F-4; см. Magneli A., Andersson G. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1378—1381.

1,0983
0,9017

О—Те. Кислород—теллур

Минерал теллурид имеет ромбическую решетку; $a = 5,50$ А, $b = 11,75$ А, $c = 5,59$ А [1]. Однако у TeO_2 , полученного осаждением из водных растворов или плавного, решетка тетрагональная; $a = 4,796$ А, $c = 7,588$ А [2]. Полное описание структуры TeO_2 сделано в работе [3]. По-видимому, приписывание TeO_2 решетки рутила (в которой c в два раза меньше приведенного выше значения) связано с неполным индицированием [1].

Попытки получить соединение TeO окислением Te , сплавлением Te и TeO_2 или химическими способами были безуспешными [4].

1. Бокый Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954, с. 425; см. [2].
2. Зломанов В. П. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1473—1477.
3. Stehlik B., Balak L. Collection Czech. Chem. Commun., 1949, Bd 14, S. 595; см. [2].
4. Glemser O., Poscher W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1948, Bd 256, S. 103—106.

2,8386
1,1614

О—Тh. Кислород—торий

В работе [1] определена растворимость О в Th в интервале от 1000 до 1200° С: 0,009; 0,0052 и 0,0035% (по массе) при соответственно 1200, 1100 и 1000° С. Максимальный предел растворимости О в Th при 1415° С составляет 0,4% (ат.) [0,028% (по массе)] [2]. В системе обнаружены два соединения. У ThO г. ц. к. решетка типа NaCl . По [3], межатомное расстояние Th—Th составляет 3,71 А (период

290

решетки 5,25 А); по [4], межатомное расстояние Th—О составляет 2,60 А (период решетки 5,20 А). В работе [5] определена точка плавления ThO_2 $3300 \pm \pm 100^\circ$ С. ThO_2 имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 с периодом $5,5859 \pm 0,005$ [6]; $5,586 \pm 0,0015$ [7]; $5,597$ [8]; $5,5961 \pm 0,0001$ А [3].

1. Peterson D. T. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 924—926.
2. Gerds A. F., Mallett M. W. J. Electrochem. Soc., 1954, v. 101, p. 171—174.
3. Rundle R. E. Acta Cryst., 1948, v. 1, p. 180—185.
4. Zachariassen W. H. Acta Cryst., 1952, v. 5, p. 19—21.
5. Lambertson W. A. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1953, v. 36, p. 397—399.
6. Zachariassen W. H. Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 1104—1105.
7. Slowinski E., Norman E. Acta Cryst., 1952, v. 5, p. 768—770.
8. Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.

1,5238
0,4762

О—Ti. Кислород—титан *

Ti—TiO. Последние сведения по участку диаграммы Ti—TiO в основном подтверждают данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), однако имеются подтверждения и другой работы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [29]). Предельное содержание О в α -Ti соответствует $\text{TiO}_{0,48}$ [32,4% (ат.)] [1]; по [2, 3] ~ 33% (ат.) (по результатам измерения периода решетки); однако из результатов измерения магнитной восприимчивости [4] следует, что при 850° С предельная растворимость составляет 29,0—30,9% (ат.) [12,5 \pm 0,5%] (по массе). Сообщается [5] о существовании фазы с упорядоченной тригональной решеткой (пространственная группа $R\bar{3}m1$), которая приписывается Ti_3O ; по [5, 6], этой структурой обладает сплав с составом, соответствующим Ti_2O , по [1]—

$\text{TiO}_{0,401-0,600}$ [28,6—37,5% (ат.)]. δ -фаза, по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [1]), соответствует по составу Ti_3O_2 [3] или 40,5—42,1% (ат.) [1,90 \pm 0,5% (по массе)] О [4].

TiO—TiO₂. Полиморфное превращение в TiO все еще точно не установлено; наиболее вероятно, что оно происходит ниже 950° С, но кристаллическая структура и реакции в твердом состоянии ниже 950° С не выяснены [7, 8] (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [29]). Для сплавов, содержащих более 50% (ат.) О, реакции в твердом состоянии совсем неизвестны (см. М. Хансен, К. Андерко, т. II [21]). Пределы растворимости (TiO) по результатам измерения периодов решетки составляют 47,4—54,0% (ат.) О [9]; предел растворимости со стороны, богатой О, при 1800° С соответствует 58,9% (ат.) [32,4% (по массе)], а при комнатной температуре ~ 56,2% (ат.) [30% (по массе)] О [10].

Существование фаз Ti_2O_3 и Ti_3O_5 твердо установлено. Область гомогенности Ti_2O_3 находится в интервале 59,0—61,2% (ат.) [32,5—34,5% (по массе)] О [11]. В работе [10] приводится участок диаграммы (рис. 354), построенный по результатам рентгеновского, микроскопического и термического анализов. Положение кривой ликвидуса на участке Ti_2O_3 —TiO₂, по [12], хорошо согласуется с данными [10]. Необходимо отметить, что положение границы существования TiO со стороны О, по [11], значительно отличается от соответствующей кривой М. Хан-

19*

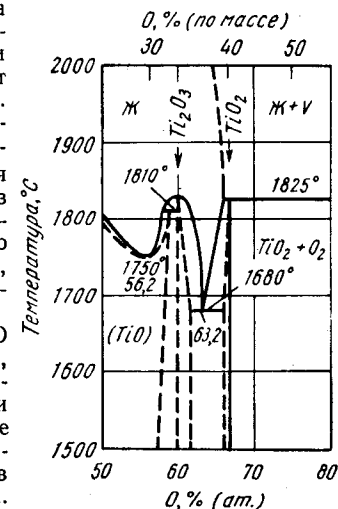


Рис. 354. О—Ti

291

сена и К. Андерко (см. т. II [1,29]). Установлено [12], что температура плавления Ti_2O_3 1820°С, а эвтектическая температура 1660°С [эвтектическая точка 63,2% (ат.) О]. В окончательном варианте диаграммы необходимо показать область существования Ti_3O_5 (см. [7, 13]). В работах [14, 15] исследована область диаграммы от $TiO_{1,75}$ до $TiO_{1,90}$ и приведены рентгеновские данные для серии соединений Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$).

TiO_2 существует в интервале концентраций $TiO_{1,983-2,000}$ [11]; область гомогенности простирается до $TiO_{1,90}$ [15] и до $TiO_{1,96}$ [16]. Температура плавления TiO_2 1640°С [16].

Кристаллическая структура. Подтверждено существование δ -фазы; по [3], она имеет тетрагональную решетку; $a = 3,20$ А, $c = 5,12$ А, по [4], — гексагональную ($P6/mmm$); $a = 4,991$ А, $c = 2,879$ А [17]. Высокотемпературный TiO имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом 4,174 [9]; $4,1766 \pm 0,0001$ [18] или $4,181 \pm 0,005$ А [8]. У Ti_2O_3 ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R3c$; $a = 5,42$ А, $\alpha = 56,9^\circ$ [19]; $a = 5,428$ А, $\alpha = 56,65^\circ$ [8] или $a = 5,431 \pm 0,001$ А, $\alpha = 56,58 \pm 0,002^\circ$ (гексагональные периоды: $a = 5,148 \pm 0,002$ А, $c = 13,636 \pm 0,002$ А [11]). В работе [20] даются значения периода решетки Ti_2O_3 .

Широко исследовавшийся окисел Ti_3O_5 имеет моноклинную решетку и существует по крайней мере в двух модификациях. В работе [13] установлены две модификации с температурой перехода 120°С. Низкотемпературная модификация имеет следующие периоды решетки: $a = 9,752$ А, $b = 3,8020$ А, $c = 9,4419$ А, $\beta = 91,547^\circ$; у высокотемпературной модификации «искаженная псевдобрукитовая структура»; $a = 9,82$ А, $b = 3,78$ А, $c = 9,97$ А, $\beta = 91,0^\circ$. Однако в работе [7] получили предварительные данные, противоположные приведенным выше: высокотемпературная модификация относится к пространственной группе $A2/m$; $a = 9,898$ А, $b = 3,776$ А, $c = 9,828$ А, $\beta = 91,32^\circ$, а низкотемпературная — к пространственной группе $C2/m$; $a = 9,76$ А, $b = 7,61$ А, $c = 9,44$ А, $\beta = 91,50^\circ$. Хотя температуры превращения не приводятся, предполагается, что может существовать третья модификация. В работе [21] приведены периоды решетки по 86 линиям соединения с составом, соответствующим Ti_3O_5 .

Работы [5, 14, 15, 19, 22] содержат данные о последовательной серии соединений Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$), базирующихся на рутиловой структуре TiO_2 . Утверждается, что периодические изменения вида рентгенограмм порошков скорее дискретные, чем непрерывные. Из этой серии был также обнаружен окисел Ti_8O_{11} [23]. Соединению Ti_5O_7 было уделено особое внимание в работах [22, 24].

Последние данные по TiO_2 : брукит — ромбическая решетка, пространственная группа $Pbca$; $a = 9,25 \pm 0,03$ А, $b = 5,46 \pm 0,02$ А, $c = 5,16 \pm 0,01$ А [25] рутил — тетрагональная решетка; $a = 4,5937$ А, $c = 2,9581$ А [11].

- Макаров Е. С., Кузнецов Л. М. Ж. структурн. химии, 1960, т. 1, с. 170—177.
- Skulari P., Chvatalova L. Hutnicke Listy, 1958, Bd 13, S. 899—908.
- Koncz J., Koncz-Deri M. Periodica Polytech., 1957, v. 1, p. 67—687.
- Yao Y. L. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 851—854.
- Andersson S. a. o. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1641—1652.
- Nowotny H., Dimakoroulo E. Monatsh. Chem., 1959, Bd 90, S. 620—622.
- Bright N. F. H. Advan. X-ray Anal., 1960, v. 4, p. 175—193.
- Pearson A. D. Phys. Chem. Solids, 1958, v. 5, p. 316—327.
- Вольф Е. и др. Вестник ЛГУ, 1959, 14, № 10, Серия физ. и хим. 2, с. 87—92.
- Nishimura H., Kimura H. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1956, v. 20, p. 524—528.
- Ejima T. Thesis, University of Missouri School of Mines and Metallurgy, 1959, 190 p.; Straumanis M. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 493—

- 497; Straumanis M. E., Ejima T. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 404—409.
- Brauer G., Littke W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 16, p. 67—76.
- Asbrink S., Magneli A. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 575—581; Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1606—1607.
- Andersson S. Congr. Intern. Chim. Pure Appl. 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 53—57; Andersson S., Magneli A. Naturwissenschaften, 1959, Bd 43, S. 495—496.
- Andersson S. a. o. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1653—1657.
- Корнилов И. И. Тр. Комиссии по аналит. химии, АН СССР. Ин-т геохимии и аналит. химии, 1960, вып. 10, с. 17—26.
- Andersson S. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 415—419.
- Straumanis M. E., Li H. W. Z. Anorg. Allgem. Chem. 1960, v. 305, p. 143—147.
- Magneli A. a. o. Final Technical Report. No. 1 (Oct. 1, 1957—Sept. 30, 1958) on Contract DA-91—508—EUC—245, PB—145, 923, 1961, 82 p., Chem. Abstr., 1962, v. 57, p. 164.
- Модель М. С., Уколова Т. П. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2274—2276.
- Белецкий М. С. и др. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2276—2278.
- Andersson S. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1161—1172.
- Руднева А. В., Малышева Т. Я., ДАН СССР, 1959, т. 125, с. 363—365.
- Халимов Ф. В., Резниченко В. А. Сб. «Титан и его сплавы». Изд-во АН СССР, 1960, с. 21—23.
- Yoganarasimhan S. R., Rao C. N. R. Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 155.

2,8936
1,1064

О—Тl. Кислород—галлий

Известны два соединения: Tl_2O [1, 2] и Tl_2O_3 [2—4]. Существование более богатого О окисла, чем Tl_2O_3 , предполагается в связи с присутствием тетрагональной фазы, находящейся в равновесии с Tl_2O_3 , пересыщенным по О [3]. Tl_2O_3 плавится при 717 ± 5 [5] или $716 \pm 2^\circ$ С [2] и кипит при 1169° С [2].

У Tl_2O_3 о. ц. к. решетка типа Mn_2O_3 с периодом 10,57 [4] и 10,534 А (пересыщение по О) [3]. Твердые растворы образуются за счет и анионных и катионных вакансий, что вызывает изменение цвета в зависимости от состава [3].

- Brewer L. Chem. Rev., 1953, 52; см. [2].
- Щукарев С. А. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2817—2818.
- Scatturin V. a. o. Ric. Sci., 1956, v. 26, p. 3108—3114.
- Zachariassen W. Norsk. Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
- Duncan A. B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1929, v. 51, p. 2697.

2,9760
1,0240

О—Тm. Кислород—тулий

Кристаллическая структура Tm_2O_3 исследована в работах [1—4]. У него о. ц. к. решетка типа Mn_2O_3 с периодом $10,488 \pm 0,006$ [3] или 10,4866 А [4] (в обоих случаях чистота окисла была 99,9%). В работах [4, 5] показано отсутствие других аллотропических модификаций, кроме этой (С-типа).

- Zachariassen W. Norsk. Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 210—316.
- Воммер Н. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 278—280.
- Templeton D. H., Dauben C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5237—5239.
- Roth R. S., Schneider S. J. J. Res. Natl. Bur. Std., 64A, 1960, p. 309—316.
- Warshaw I., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.

O—U. Кислород—уран

Равновесие в этой системе исследовано главным образом в связи с окислением UO_2 до U_3O_8 ; другим участкам диаграммы посвящено значительно меньшее число работ. Обзоры [1] (1940—1960), [2] (1951—1956) и [3] (1927—1951 гг.) очень полно охватывают опубликованные вплоть до 1960 г. данные. В настоящем

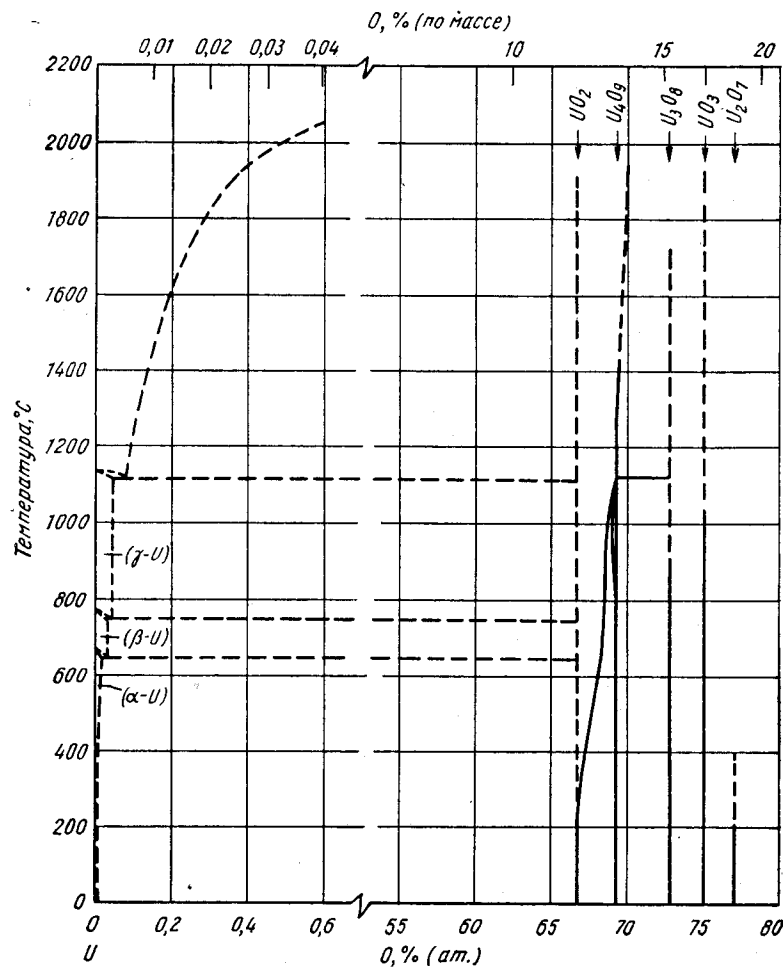


Рис. 355. O—U

обзоре использованы материалы этих работ, особенно когда необходимо дополнить довольно обширный список литературы.

В библиографии перечислены не все использованные источники. На рис. 355 показан лучший вариант диаграммы, являющийся результатом обобщения материалов разных авторов, как это показано ниже в обсуждении.

$U-UO_2$. Растворимость O в U дано в работах [4, 5], а предложенная [6] соответствующая область диаграммы основывается на данных одной работы о рас-

творимости O в α-U и трех работ с результатами определения растворимости O в жидком U. Диаграмма эвтектическая при малых содержаниях O с температурными кривыми превращения γ- и β-U, снижающимися до эвтектичных точек.

Соединение UO появляется в малых количествах в виде тонких, но не изолированных окисных пленок [7, 8]. Предполагается, что оно метастабильно [7] или стабильно только при высоких температурах по аналогии с ThO [9]. У UO г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 4,92$ А [7, 8].

$U_2O_3-U_3O_8$. Существование обедненного кислородом окисла UO_2 описано в работах [10—12]; его состав может дойти до $UO_{1,75}$ [10]. Однако в работе [13] на основе рентгеновских измерений периодов решетки был сделан вывод о том, что UO_2 не теряет O при плавке в восстановительной атмосфере H_2 .

UO_2 имеет г. ц. к. решетку типа CaF_2 , $a = 5,469 \pm 0,002$ А (приведенное значение периода получено в работах [12, 14—17]). Температура плавления UO_2 на воздухе составляет $2700 \pm 50^\circ C$ [13, 16, 18, 19], а в He или H_2 $2270^\circ C$ [20].

Область растворимости O в UO_2 существует при температурах выше $\sim 200^\circ C$. В работах [21—24] дан общий вид участка диаграммы от области гомогенности UO_2 в сторону кислорода при температурах выше $600^\circ C$; между данными разных авторов имеются некоторые различия в положении границ фазовых областей. Данные работ [22, 24] были использованы при построении соответствующего участка диаграммы на рис. 355 между 1000 и $1300^\circ C$, а данные [21] — ниже $1000^\circ C$ до U_3O_8 . В работе [25] показано, что граница между областями существования UO_2 и $(UO_2 + U_4O_9)$ должна соответствовать ниже $600^\circ C$ максимальной концентрации O. Ниже $600^\circ C$ обнаружено существование целого ряда соединений. Наиболее важными можно считать U_4O_9 ($UO_{2,25}$) [26—32], $UO_{2,3}$ [30], U_3O_7 ($UO_{2,33}$) [22, 28, 30, 33] и U_5O_{13} ($UO_{2,6}$) [30]. Твердо установлено, что U_4O_9 является равновесной фазой; детальный структурный анализ позволил установить о. ц. к. решетку этого окисла (пространственная группа $I43d$, $a = 21,77$ А [32]). В экспериментах по окислению и восстановлению обнаружено существование двух модификаций. О. ц. тетрагональный U_3O_7 ($a = 3,78$ А, $c = 5,55$ А) стабилен вплоть до $300^\circ C$ (при отжиге). U_3O_7 с недостатком O ($UO_{2,3}$) стабилен выше $300^\circ C$ — до $\sim 500^\circ C$ [30]. В работе [33] показано, что в процессе окисления при $350^\circ C$ на рентгенограммах не выявляются линии тетрагональной фазы; по [22], сплавы в интервале от $U_{2,30}$ до $U_{2,40}$ метастабильны; авторы работы [27] при описании экспериментов с достижением равновесия не упоминают об U_3O_7 . Вблизи состава, соответствующего U_3O_8 , отмечено [21] существование области гомогенности до $UO_{2,56}$; сообщается о фазе U_2O_5 [7] и U_5O_{13} [34]. Структура всех этих фаз ромбическая; $a = 6,716$ А, $b = 35,80$ А, $c = 8,42$ А [21]; $a = 6,73$ А, $b = 31,71$ А, $c = 8,28$ А [7]; $a = 6,751$ А, $b = 31,76$ А, $c = 8,285$ А [34]. Хотя на рис. 355 показаны только соединения U_4O_9 и U_3O_8 , требуются дополнительные исследования, чтобы установить, нет ли в этом концентрационном интервале стабильных промежуточных фаз.

U_3O_8 и области с большей концентрацией кислорода. На основе экспериментов по определению теплоемкости в работе [35] установлены три модификации U_3O_8 : α- U_3O_8 при $350-770^\circ C$, β- U_3O_8 при $770-940^\circ C$ и γ- U_3O_8 при температурах выше $940^\circ C$. В работе [34] показано, что две модификации имеют ромбическую решетку и несколько отличаются по составу. У третьей модификации U_3O_8 решетка гексагональная (тригональная) [36]. Однако указывается [37], что β- U_3O_8 [34] может быть метастабильной модификацией. Ромбический U_3O_8 подробно изучали с помощью рентгеновской [38] и нейтронной дифракций [39]. Решетка этой модификации базоцентрированная ромбическая, пространственная группа $C222$ [39]; $a = 11,901$ А, $b = 6,71$ А, $c = 8,28$ А [36]. Период решетки a обладает тройной, а c — двойной периодичностью. В работе [40] даны следующие значения периодов ромбической решетки U_3O_8 : $a = 6,71$ А, $b = 3,96$ А, $c = 4,15$ А. Гексагональный U_3O_8 стабилен выше $400^\circ C$; $a = 6,814 \pm 0,001$ А, $c = 4,136 \pm 0,001$ А [36].

Описано шесть модификаций UO_3 , но, по данным работы [37], только одна из них (ромбическая) стабильна и имеет $a = 9,70$ А, $b = 9,80$ А, $c = 19,92$ А [41] (вначале решетка этой модификации была идентифицирована как моноклин-

ная [42]). Автор работы [43] UO_3 также приписывает ромбическую структуру по периоды дает другие: $a = 13,00 \text{ \AA}$, $b = 10,72 \text{ \AA}$, $c = 7,50 \text{ \AA}$.

При концентрациях O, превышающих его содержание в UO_3 , необходимо отметить существование еще двух фаз: $UO_4 \cdot 2H_2O$ и перекиси U_2O_7 . При нагреве $UO_4 \cdot 2H_2O$ до 195°C и выше он разлагается с образованием U_2O_7 [44]. Поскольку $UO_4 \cdot 2H_2O$ никогда не получали в виде ангидрида, его можно считать нестабильным по отношению к UO_3 и U_2O_7 . После нагрева до $200\text{--}400^\circ \text{C}$ U_2O_7 разлагается с образованием красного UO_3 и O_2 , по [37], красный UO_3 нестабилен.

В работе [45] высказана интересная идея о том, что многие окислы, содержащие больше O, чем UO_3 , образуют ряд U_nO_{2n+2} . Хотя большинство обсуждавшихся здесь окислов соответствует этой формуле, недостаток данных об их структуре не позволяет в настоящее время принять или отклонить эту теорию.

1. Hoekstra H. R. В книге «Uranium Dioxide», ed. J. Belle. U. S. Atomic Energy Comm. Available from Superintendent of Documents, Washington, 1961, p. 230—271, 299—302.
2. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI-1300, 1953, p. 49—52.
3. The Chemistry of Uranium, eds. J. J. Katz, E. Rabinowitch, pt. I, National Nuclear Energy Series, Div. VIII, v. 5, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1951, p. 224—281.
4. Cleaves H. E. a. o. U. S. At. Energy Comm. CT—1696; Cleaves H. E. a. o.; там же, CT—2618; Cleaves H. E., там же, CT—1819; см. [6].
5. Sloman H. A., Harvey C. A. J. Inst. Met., 1951—1952, v. 80, p. 391—407.
6. Bagley K. Q., Oliver D. S. U. S. At. Energy Authority, Ind. Group, R. and DB (C) TN—41, 1959, p. 1—10, 17 and figs. 1—5.
7. Rundle R. E. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 99—105.
8. Dickerson R. F. a. o. J. Metals, 1956, v. 8, p. 456—460.
9. Ackermann R. J. U. S. At. Energy Comm. ANL — 5482, 1955, 114 p.
10. Zachariassen W. H. U. S. At. Energy Comm. N — 1973, 1945; см. [6].
11. Hering H., Péro P. Bull. Soc. Chim. France, 1952, p. 351—357.
12. Anderson J. S. a. o. Nature, 1960, v. 185, p. 915—916.
13. Wisnyi L. G., Pijanowski S. W. U. S. At. Energy Comm. KAPL — 1702, 1957, 20 p.
14. Mueller M. H., Heston L. U. S. At. Energy Comm. ANL — 6176, 1961, 29 p.
15. Hashiguchi R. a. o. Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Tokyo), 1960, v. 2, p. 1—5; Chem. Abstr., 1961, v. 55, p. 5067.
16. Chikalla T. D. U. S. At. Energy Comm. HW — 69832, 1961, 23 p.
17. Anderson J. S., Sawyer J. O. Proc. Chem. Soc., 1960, p. 145—146.
18. Newkirk H. W., Bates J. L. U. S. At. Energy Comm. HW—59468, 1959, 5 p.
19. Powers R. M. a. o. U. S. At. Energy Comm. SCNC—317, 1960, 128 p.
20. Pijanowski S. W., DeLucas L. S. U. S. At. Energy Comm. KAPL — 1957, 1960, 5 p.
21. Gronvold F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1955, v. 1, p. 357—370.
22. Blackburn P. E. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 897—902; Blackburn P. E. a. o., там же, p. 902—908.
23. Schaner B. E. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 110—120.
24. Roberts L. E., Waiter A. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 22, p. 213—229.
25. Willardson R. K. a. o. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 6, p. 19—33.
26. Anderson J. S. Proceedings of the Austral. Atomic Energy Symposium, 1958. Melbourne University Press, 1959, p. 588—598.
27. Sudo K., Kigoshi A. Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., 1961, A13, p. 31—38, 448—455.
28. DeMarco R. E. a. o. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1959, v. 38, p. 360—362.

29. Clayton J. C., Aronson S. U. S. At. Energy Comm. WAPD—BT—10, 1958, p. 96—100.
30. Hoekstra H. R. a. o. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, p. 166—178.
31. Будников П. П. и др. ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 85—88.
32. Whiteoch P. V. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 837—843.
33. Бессенов А. Ф., Власов В. Г. ФММ, 1961, № 11, с. 957—959.
34. Hoekstra H. R. a. o. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 136—138.
35. Хомяков К. Г. и др. Сб. «Исследования в области химии урана». Атомиздат, 1961, с. 141—144.
36. Siegel S. Acta Cryst., 1955, v. 8, p. 617—619.
37. Hoekstra H. R., Siegel S. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 28, p. 231—234.
38. Chodura B., Maly J. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 28, p. 223—230; Ходура Б. и др. Атомная энергия, 1958, т. 5, с. 1027—1031.
39. Andresen A. F. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 612—614.
40. Holser W. T., Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 196.
41. Connolly D. E. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 949.
42. De Wolff P. M. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 322—323.
43. Péro P. Bull. Soc. Chim. France, 1953, v. 19 p. 776—777.
44. Бродский А. И., Франчук Н. Ф. ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 1345—1348.
45. Макаров Е. С. ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 612—615.

Т. 4970
0,5030

O—V. Кислород—ванадий *

V — VO. Границы области гомогенности VO 43,0—54,5% (ат.) O [1]; 46,2—55,9% (ат.) O [2]; 45,3—54,5% (ат.) O при 800°C [3]. Все эти концентрации получены по результатам исследования периодов решетки. По пикнометрическим данным граница области гомогенности VO со стороны O определена при 55,5—56% (ат.) O [4]. В этой области существуют три фазы: $VO_{0,7 \pm 0,1}$, $VO_{0,8-1,2}$, $VO_{1,2-1,37}$ [5]; однако, по [6], в диапазоне 46,2—55,9% (ат.) O (VO) содержит анионные и катионные вакансии, а в [7] методами рентгеновского, пикнометрического и микроскопического анализа установлено, что сплавы, соответствующие по составу $VO_{0,75}$ и $VO_{1,30}$, двухфазны. $VO_{0,53}$ «возможно» представляет собой V_2O , на что указывают рентгеновские данные [3]. Переломы на кривых объема и энтальпии вблизи $VO_{\sim 0,30}$ интерпретированы в работе [8] как указание на появление новой фазы или границу растворимости β -фазы (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 586). В работе [6] даны периоды решетки при 800 и 1600°C для сплавов с 42,8—57% (ат.) O, а в [9] — периоды V_4O и VO, полученных в процессе образования VC из V_2O_3 .

VO — V_2O_5 . В этом диапазоне концентраций достаточно твердо установлено существование 10 соединений: V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 , V_6O_{13} ; V_2O_5 и серии V_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 8$). Кроме того, сообщается [3] существование о. ц. тетрагонального соединения $VO_{1,27}$, образующегося ниже 900°C (возможно, что это «X-фаза», по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [3])). Однако утверждается [5], что этот состав находится в области существования фазы с г. ц. к. решеткой (см. выше), а согласно работе [7], в сплаве, соответствующем по составу $VO_{1,30}$, в равновесии находятся VO и V_2O_3 . Для выяснения вопроса о существовании этого «соединения» ($VO_{1,27}$) необходима дополнительная работа.

Область существования V_2O_3 соответствует VO_x , ($1,44 < x < 1,65$) [7]. В работе [10] на основе измерений магнитной восприимчивости, подтвержденных рентгеновским и металлографическим анализом, построен участок диаграммы от V_2O_3 до V_2O_5 . Здесь имеется эвтектика при $663 \pm 3^\circ \text{C}$ [эвтектическая точка 70,5% O]; соединения V_nO_{2n-1} распадаются по эвтектичным реакциям ($VO_{1,87}$ при $\sim 680^\circ \text{C}$, а четыре других — при $\sim 710^\circ \text{C}$). В исследовании [11] также на основе измерений магнитной восприимчивости показано, что VO_2 и V_2O_5 не могут

7. Veda R., Kobayashi J. Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 1565.
8. Архаров В. И., Козманов Ю. Д. ФММ, 1956, т. 2, с. 361—369.
9. Андриевский А. И., Набитович И. Д. ФТТ, 1960, т. 2, с. 982—986.
10. Бергер И. и др. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 1713—1716.
11. Морозова М. П., Гетскина Л. Вестник ЛГУ, 1959, т. 14, № 22, Серия физ. и хим., вып. 4, с. 128—131.
12. Magneli A., Andersson G. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1378—1381.
13. Burgers W. G., van Liempt I. A. M. Rec. Trav. Chim., 1931, v. 50, p. 1050; см. Озеров Р. П. Усп. хим., 1955, т. 24, с. 951—984.

1,2551
0,7449

О—У. Кислород—иттрий

Предварительный вариант области диаграммы от У до Y_2O_3 построен в работах [1, 2] на основании рентгеновского и металлографического исследований. Работа [1] (рис. 357) кажется более подробной, чем [2]. Указывается [3], без приведения экспериментальных результатов, на существование соединения УО;

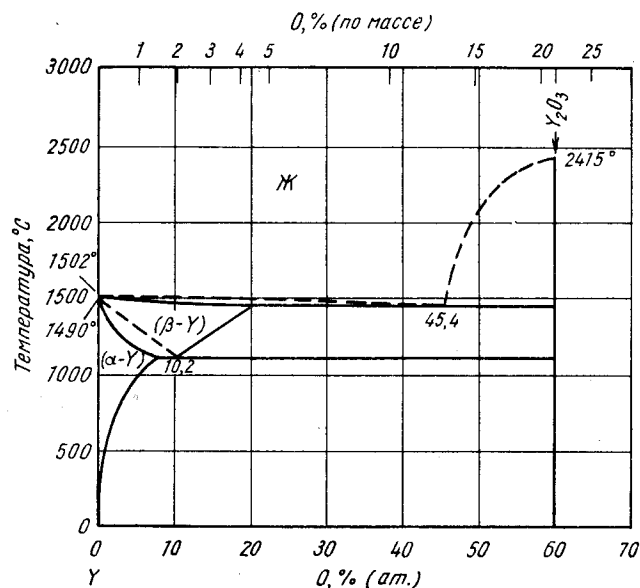


Рис. 357. О—У

сообщается [2] о г. ц. к. фазе с периодом 5,49 А при 1000° С и 5,40 А при комнатной температуре; состав этой фазы не определен. Здесь необходимы дополнительные исследования. Точка плавления Y_2O_3 2415° С [4]; авторы работы [5] отмечают, что Y_2O_3 стабилен по крайней мере до 1800° С. Твердо установлено существование Y_2O_3 только в виде редкоземельной полтораокиси С-типа [6, 7]. У Y_2O_3 о. ц. к. решетка типа MnO_2 с периодом 10,60 [8, 9]; 10,605 ± 0,001 [10] и 10,604 А при 27° С [11].

300

1. Carlson O. N. a. o. U. S. At. Energy Comm. IS—351—1961, p. 26—27
Carlson O. N., McMullen W. D. U. S. At. Energy Comm., IS—193, 1960, p. 41—41.
2. Love B. WADD Tech. Rept. 61—123, 1961, p. 34—37.
3. Huber E. J. a. o. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 497—498.
4. Ruff O. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1913, Bd 82, S. 373—385.
5. Curtis C. E., Tharp A. G. J. Amer. Ceram. Soc., 1959, v. 42, p. 151; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
6. Warsaw J., Roy R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051;
Warsaw J. Thesis, Pennsylvania State University, 1961, 114 p.
7. Blum S. L., Maguire E. A. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1960, v. 39, p. 310—312.
8. Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.
9. Zachariassen W. Norsk. Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
10. Staritzky E. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 2023.
11. Swanson H. E. a. o. Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. 539, III, 1954, p. 28—29.

2,9661
1,0339

О—Уб. Кислород—иттербий

Известны два окисла: УбО и Yb_2O_3 . У УбО г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 4,86 ± 0,02 А [1]. Кристаллическая структура Yb_2O_3 исследована в работах [2—8]; у него о. ц. к. решетка типа Mn_2O_3 , наиболее точно период определен в работе [6]; $a = 10,435 \pm 0,001$ А, по [7], $a = 10,4334$ А. Согласно [5, 7, 8], Yb_2O_3 не претерпевает полиморфных превращений, у него всегда структура Mn_2O_3 , так называемого С-типа. Yb_2O_3 плавится без разложения [6] при 2346° С [9].

1. Achard J. C., Tsoucaris G. Compt. Rend., 1958, v. 246, p. 285—288.
2. Zachariassen W. Norsk. Geol. Tidsskr., 1927, v. 9, p. 310—316.
3. Bommer H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 241, S. 273—280.
4. Templeton D. H., Dauben C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5237—5239.
5. Brauer G., Gradinger H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 209—226.
6. Staritzky E. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 2023—2024.
7. Roth R. S., Schneider S. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, v. 64A, p. 309—316.
8. Warsaw I., Roy R., J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2048—2051.
9. Eyring L., Eick H. American Chemical Society Meeting, Ames, Iowa, 1956; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,3887
0,6113

О—Zn. Кислород—цинк

У М. Хансена и К. Андерко эта система не рассматривается. До 1956 г. не было сведений о строении этой диаграммы.

В работе [1] дан обзор кристаллографических данных. Авторы исследований [2, 3] исчерпывающе обсуждают структуру ZnO, имеющего гексагональную решетку (В4); $a = 3,24961 \pm 0,00002$ А, $c = 5,20653 \pm 0,00013$ А (20° С) [3]. У ZnO г. ц. к. решетка (В3), $a = 4,62$ А [4].

Перекись ZnO₂ была получена химическими способами. Она имеет кубическую решетку пирита, $a = 4,871 \pm 0,006$ А [5].

301

1. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, N.—Y., 1958, p. 1036.
2. Heller R. B. a. o. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 1283; см. [1].
3. Rymer T. B., Archard G. D. Research, 1952, v. 5, p. 292, см. [1].
4. Bragg W. H., Daryshire J. A. U. S. At. Energy Comm. COO—181, 1953; J. Metals, 1954, v. 6, p. 238; см. [1].
5. Vannerberg N. G. Arkiv Kemi, 1959, Bd 14, S. 119—124.

1,2440
0,7560

O—Zr. Кислород—цирконий *

Фазовые равновесия в области Zr—ZrO₂ при температурах 825—2025° С были заново исследованы методами металлографического и электрического анализов на образцах, приготовленных с использованием реакторного Zr [1]. Подтвержден вид диаграммы, приведенной М. Хансеном и К. Андерко, (см. т. II [1]), однако, по новым данным, предельная растворимость О в α- и β-Zr больше на 2—4% (ат.). Отмечается [1], что твердые растворы на основе α-Zr, содержащие более 30% (ат.) О, невозможно зафиксировать при комнатной температуре. Подтверждены также температуры плавления, приводившиеся М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]). Металлографический анализ [1] показал, что предельная растворимость О в (ZrO₂) резко снижается от 66,5 до 63,4% (ат.) в температурном интервале 1535—1570° С; авторы работы [1] относят это за счет третьей модификации ZrO₂ и предполагают прохождение эвтектической реакции. Термическое травление литого ZrO₂ также указывает на существование третьей (высокотемпературной) модификации [2]. На диаграмме (рис. 358) показаны новые положения границ растворимости и предполагаемая [1] эвтектическая горизонталь; другие линии диаграммы заимствованы у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 587). В работе [3] подтверждены значения растворимости О в α-Zr [28,6% (ат.)] при 400—800° С.

Период решетки *a* (α-Zr) достигает максимума при ~ 20% (ат.) О, что противоречит данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1, 7]) о непрерывном росте этого периода [3].

В работе [4] доказывается существование ZrO и Zr₂O₃, образующихся при восстановлении ZrO₂ углеродом. У ZrO г. ц. к. решетка, *a* = 4,62 Å, эти наблюдения не говорят, однако, о наличии областей существования этих фаз на равновесной диаграмме состояния. Авторам исследования [5] не удалось получить ZrO прямым синтезом Zr и ZrO₂ или при взаимодействии ZrO₂ с Mg.

ZrO₂ может существовать только в виде стабильной моноклинной и метастабильной тетрагональной модификации [6]. В работах же [7—9] сообщается, что при окислении массивного или очень тонкого Zr образуется кубическая модификация ZrO₂, которая переходит при нагреве до температуры несколько ниже 1000° С в тетрагональную, а затем в моноклинную. В работе [10] обнаружили тетрагональный ZrO₂ при нагреве гидроокиси или нитрата в интервале 290—300° С, а моноклинный ZrO₂ — при разложении оксихлорида при 350—400° С. Превращение тетрагональный ZrO₂ ↔ моноклинный ZrO₂ происходит при температурах 1170—1200° С в случае нагрева и при 1020—940° С — при охлаждении [10]. Предполагаемая [1, 2] «высокотемпературная» модификация ZrO₂, вероятно, имеет кубическую решетку [7—9].

Температура плавления «свободной от Hf» ZrO₂ 2850 ± 25° С [11] — выше, чем сообщалось ранее.

Периоды решетки моноклинного ZrO₂ различны по разным данным: *a* = 5,21 Å, *b* = 5,26 Å, *c* = 5,375 Å, β = 99°58' [11]; *a* = 5,1454 ± 0,0005 Å, *c* = 5,2075 ± 0,0005 Å, *c* = 5,3107 ± 0,005 Å, β = 99°14' ± 5' [12]; *a* = 5,169 ± 0,008 Å, *b* = 5,232 ± 0,008 Å, *c* = 5,341 ± 0,008 Å, β = 99°15' ± 10' [13]; *a* = 5,12 Å, *b* = 5,20₂ Å, *c* = 5,30₃ Å; β = 80,82° (99,18°) [10]. Периоды тетрагонального ZrO₂: *a* = 5,09 Å, *c* = 5,17₈ Å [10].

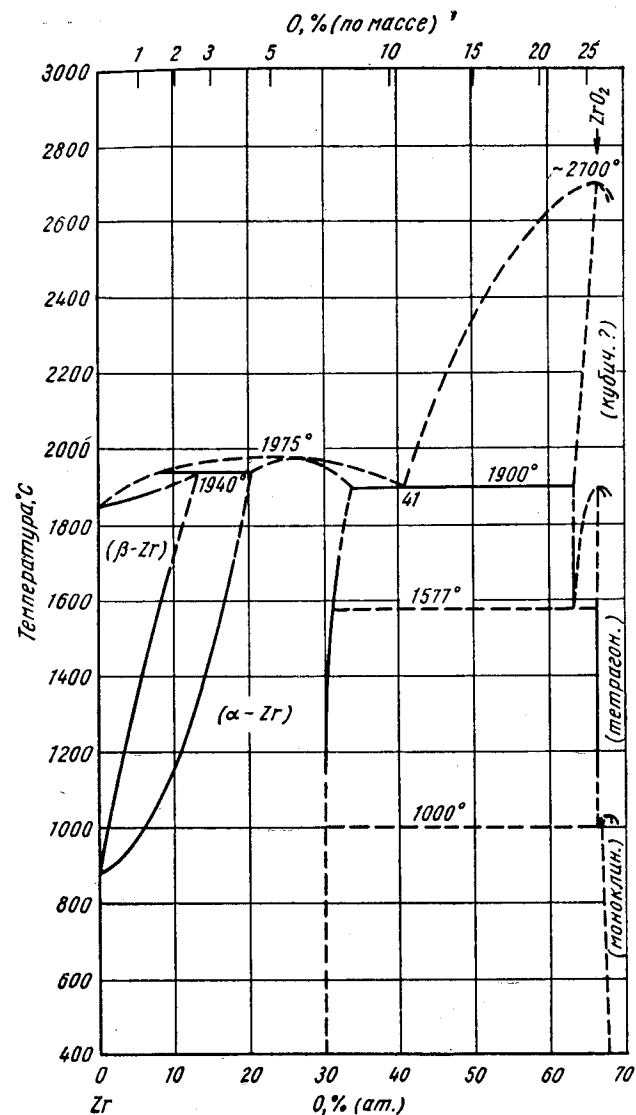


Рис. 358. O—Zr

1. Gebhardt E. a. o. J. Nucl. Mater., 1961, v. 4, p. 255—268.
2. Evans P. E., Wildsmith G. Nature, 1961, v. 189, p. 569—570.
3. Holmberg B., Magneli A. Acta Chem. Scand., 1958, v. 12, p. 1341; Holmberg B., Dagerhamn T., 1961, v. 15, p. 919—925.
4. Самсонов Г. В. Укр. хим. журнал, 1957, т. 23, с. 287—296.
5. Weber B. C. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, p. 197—207.
6. Weber B. C., Schwartz M. A. Ber. Deut. Keram. Ges., 1957, Bd 34, S. 391—396.

- Коробков И. И. и др. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 474—485.
- Коробков И. И., Игнатов Д. В. ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 527—530.
- Саркисов Е. С. и др. Атомная энергия, 1958, т. 5, с. 550—553.
- Комиссарова Л. Н. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1413—1417.
- Curtis C. E. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37 p. 458—465.
- Adam J., Rogers M. D. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 951.
- McCullough J. D., Trueblood K. N. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 507.

0,7881
T, 2119

Os—P. Осмий—фосфор *

Попытки получить богатые Os сплавы дуговой плавкой под аргоном оказались безуспешными [1] — сплавы не содержали P. OsP₂ был получен при нагреве металлического порошка и красного P в запаянных эвакуированных кварцевых трубках между 500 и 1000° C [2]. OsP₂ имеет ромбическую решетку (C18, структура марказита); $a = 5,098$ А, $b = 5,898$ А, $c = 2,918$ А [2].

- Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.]
- Rundqvist S. Nature, 1960, v. 185, p. 31—32.

0,1303
T, 8697

Os—Pr. Осмий—празеодим

Модификации PrOs₂ с г. ц. к. решеткой типа MgCu₂ и гексагональной структурой MgZn₂ сосуществуют в образцах, полученных дуговой плавкой [1]. Период решетки г. ц. к. PrO₂ равен $7,663 \pm 0,001$ А; у гексагональной модификации $a = 5,368 \pm 0,002$ А, $c = 8,945 \pm 0,002$ А [1]. Эти наблюдения, вероятно, — результат неполного протекания полиморфного превращения.

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,1937
T, 8063

Os—Sb. Осмий—сурьма

В работах [1—3] сообщается о получении соединения OsSb₂ с ромбической решеткой. OsSb₂ имеет лоллингитную структуру; $a = 6,684$ А, $b = 5,937$ А, $c = 3,210$ А [1]. По [2, 3], у OsSb₂ марказитная структура FeS₂ (лоллингитная структура — это более искаженная, чем марказитная, структура пирита); $a = 5,924$ А, $b = 6,666$ А, $c = 3,202$ А [2].

- Johnson W. D., J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 22, p. 13—18.
- Журавлев Н. Н. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 553—562.
- Кузьмин Р. Н. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 218—223.

0,6250
T, 3750

Os—Sc. Осмий—скандий

У ScOs₂ гексагональная решетка, изотипная с MgZn₂; $a = 5,179 \pm 0,002$ А, $c = 8,484 \pm 0,002$ А [2].

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,8307
T, 1693

Os—Si. Осмий—кремний *

В работе [1] обнаружено не известное ранее соединение Os—Si с кубической структурой FeSi, $a = 4,729 \pm 0,001$ А.

При изучении методом высокотемпературной металлографии температур плавления различных эвтектик благородный металл — Si в областях, богатых платиноидами, обнаружено, что эти температуры выше 1500° C, т. е. выше температурного потолка установки.

- Korst W. L. a. o. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1541—1543.
- Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.

0,1020
T, 8980

Os—Sm. Осмий—самарий

У SmOs₂ гексагональная решетка типа MgZn₂; $a = 5,336 \pm 0,002$ А, $c = 8,879 \pm 0,002$ А [1].

- Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,0218
T, 9782

Os—Ta. Осмий—тантал *

Система изучалась методами металлографического, рентгеновского, микро-рентгеноспектрального и термического (по точкам плавления) анализов на образцах, приготовленных из металлов чистотой 99,9% [1]. Как видно из рис. 359, на

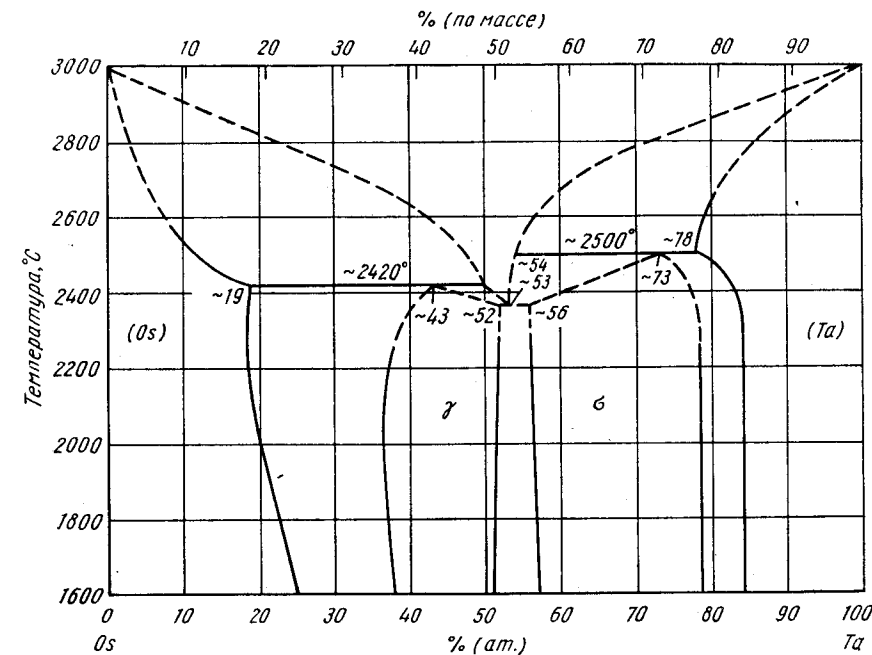


Рис. 359. Os—Ta

основе обоих компонентов образуются широкие области твердых растворов. Кроме того, на диаграмме видны области существования двух промежуточных фаз — γ и σ . Общий вид диаграммы, описанной ранее [2], согласуется с данными работы [1]; последние сообщения о пределах растворимости при 2200° С следующие: 0÷22% (ат.) Та, твердый раствор на основе Ос и 86—100% (ат.) Та, твердый раствор на основе Та, области гомогенности γ и σ , 35—52 Та и 55—78% (ат.) Та соответственно.

σ -фаза описана в работах [3, 4], γ -фаза при 25% (ат.) Та — в [4], при 34% (ат.) Та — в [5]. Периоды решетки тетрагональной σ -фазы: $a = 9,91_8$ А, $c = 5,10_8$ А при 50% (ат.) [4]. γ -фаза имеет кубическую структуру α -Мп, $a = 9,689$ А [25% (ат.) Та?] [4]; по [5], $a = 9,659$ А [34% (ат.) Та].

1. Kaufmann A. R. a. o. WADD Tech. Rept. 60—132, Oct. 1960, p. 33—39.
2. Knappton A. G. J. Less-Common Met., 1960, v. 2, p. 113—124.
3. Geller S. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1502—1504.
4. Knappton A. G. J. Inst. Met., 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
5. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.

0,0781
Г,9219

Os—Tb. Осмий—тербий

При изучении магнитных свойств интерметаллических соединений установлено, что TbOs₂ имеет гексагональную решетку типа MgZn₂, периоды не приведены [1].

1. Borth R. M. a. o. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595, 1596.

0,1733
Г,8267

Os—Te. Осмий—теллур*

При спекании двух металлов получено, а затем исследовано соединение OsTe₂ [1]. В соответствии с ранее опубликованным обзором оно имеет кубическую решетку типа пирита (FeS₂), $a = 6,398 \pm 0,001$ А. При «высоких температурах» (выше 600° С) OsTe₂ диссоциирует и элементарный Те конденсируется на холодных частях контейнера [1].

1. Groeneveld Meijer W. O. J. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 646—657.

1,9135
0,0865

Os—Th. Осмий—торий

В работе [1] в дуговой печи плавляли образцы, содержащие до 33% (ат.) Ос. Th₇Os₃ образует эвтектику с Th при $14 \pm 1\%$ (ат.) Ос и $1287 \pm 12^\circ$ С [1]. У Th₇Os₃ гексагональная решетка типа Th₇Fe₃, $a = 10,031$ А, $c = 6,296$ А [1]; по [2], $a = 10,02$ А, $c = 6,285$ А. ThOs имеет г. ц. к. решетку типа MgCu, $a = 7,7050 \pm 0,0015$ А [3].

1. Thomson J. R. Nature, 1961, v. 189, 217.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
3. Dwight A. E. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 337, 338.

306

0,5989
Г,4011

Os—Ti. Осмий—титан *

Подтверждено, что у TiOs кубическая решетка, изотипная с CsCl, $a = 3,07$ А [1].

1. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

Г,9025
0,0975

Os—U. Осмий—уран *

Методом термического анализа исследованы сплавы с 0—23,8% (ат.) [0—20% (по массе)] Ос, полученные в индукционной печи в тиглях из окиси бериллия. Отмечается существование эвтектической точки при 20,4% (ат.) [17% (по массе)] Ос и $\sim 950^\circ$ С. Температуры превращений $\gamma \rightleftharpoons \beta$ и $\beta \rightleftharpoons \alpha$ в U снижаются при легировании Ос до 684 и 639° С соответственно. По данным термического анализа, в диапазоне концентраций Ос 9,8—12,2% (ат.) [8—10% (по массе)] при 945° С по перитектоидной реакции образуется ранее неизвестное соединение. Предполагается, что здесь происходит неинвариантная реакция $\gamma\text{-U} + \text{UOs}_2 \rightleftharpoons X$.

1. Park J. J., Buzzard R. W. U. S. At. Energy Comm. TID—7526, pt 1, 1957, p. 93.

0,5721
Г,4279

Os—V. Осмий—ванадий

В работе [1] методом рентгеноструктурного анализа проведено предварительное изучение диаграммы по пяти сплавам, выплавленным в дуговой печи. Сплав с 26,8% (ат.) Ос находится в области твердого раствора (V). Сплав с 41,5% (ат.) Ос имеет упорядоченную кубическую структуру с периодом 3,007 А. Сплавы в диапазоне концентраций 50—100% (ат.) Ос состоят из неидентифицированной фазы и (Os). Сплав с 85,4% (ат.) Ос однофазный.

Данные работы [2] согласуются с результатами исследования [1]: у сплава эквимолярного состава кубическая решетка типа CsCl, $a = 3,010$ А [2].

1. Knappton A. G. J. Inst. Met., 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,0146
Г,9854

Os—W. Осмий—вольфрам *

В работе [1] с использованием рентгеновского и металлографического анализов выплавленных в дуговой печи образцов из Ос и W чистой 99,99% построена диаграмма состояния (рис. 360). Образцы отжигали и закачивали в жидком Sn. Взаимная растворимость Ос и W в твердом состоянии весьма значительна; образуется только одна промежуточная фаза — σ . У нее тетрагональная решетка типа $\beta\text{-U}$ с периодами, изменяющимися в пределах: $a = 9,625 \div 9,670$ А, $c = 4,975 \div 5,015$ А при увеличении концентрации W от 65 до 80% (ат.). В работе [1] приводятся также зависимости периодов решетки (W) и (Os) от состава.

На базе ограниченных рентгеновских данных подтверждено [2] существование σ -фазы. Однако, по [2], она появляется при 50—75% (ат.) W и имеет периоды: $a = 9,65_8$ А, $c = 5,00_3$ А при 50% (ат.) W. Сообщается [2] также о существовании неидентифицированной фазы при 25% (ат.) W после отжига при 1000° С. Данные работы [1] предпочтительнее.

1. Taylor A. a. o. J. Less-Common Met., 1961, v. 3., p. 333—347.
2. Knappton A. G. J. Inst. Met., 1958—1959, v. 87, p. 28—32.

20*

307

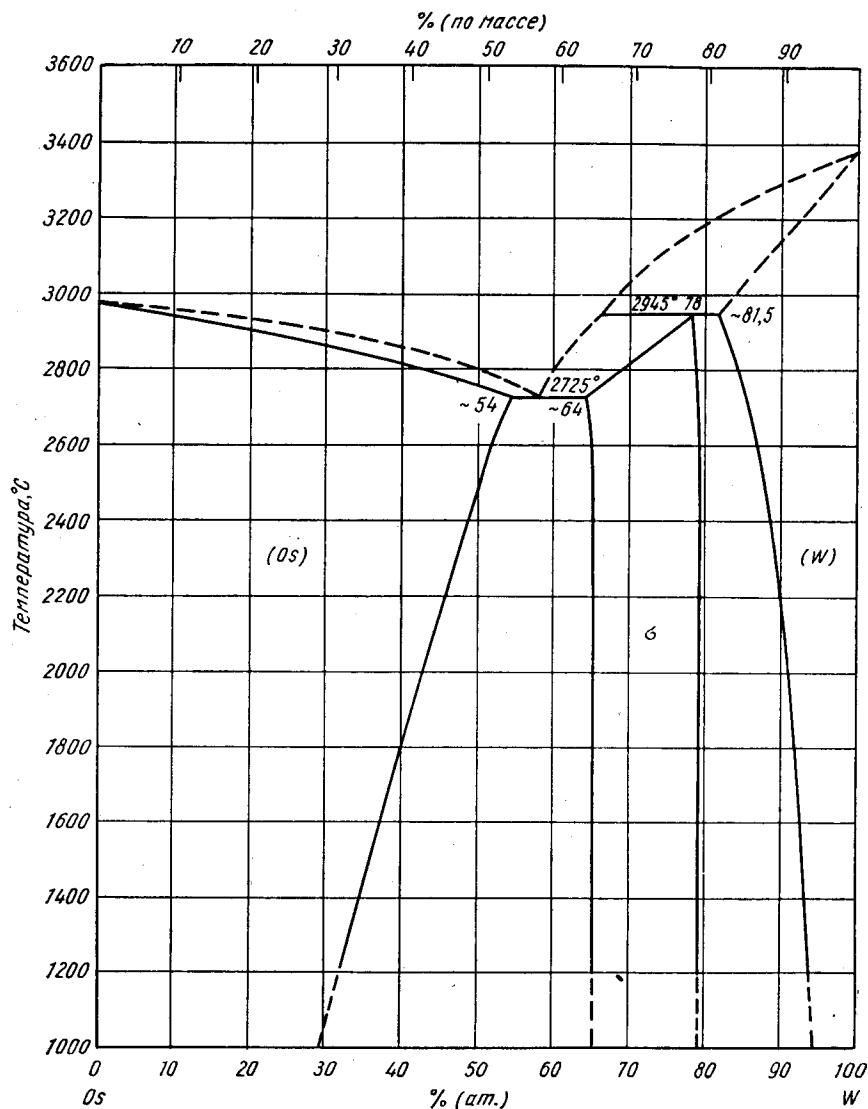


Рис. 360. Os—W

Os—Y. Осмий—итрий

0,3302
T, 6698

У YOs_2 гексагональная решетка типа $MgZn_2$; $a = 5,307 \pm 0,002$ А, $c = 8,786 \pm 0,002$ А [1] или $a = 5,308$ А, $c = 8,794$ А [2]. У сплава эквиатомного состава решетка не о. ц. к. и не типа $CsCl$ [3].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
3. Dwight A. E. Trans. AIME. 1959, v. 215, p. 283—286.

308

0,3191
T, 6809

Os—Zr. Осмий—цирконий *

Решетка $ZrOs$ была идентифицирована как кубическая, типа $CsCl$, $a = 3,263$ А [1].

Подтверждено, что $ZrOs_2$ имеет гексагональную структуру типа $MgZn_2$; $a = 5,210$ А, $c = 8,529$ А [2]; $a = 5,219$ А, $c = 8,538$ А [3].

1. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
2. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.
3. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

T, 4628
0,5372

P—Pd. Фосфор—палладий *

Рентгеновские исследования [1] показали, что диаграмма состояния сложнее приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 588). В системе имеется по крайней мере четыре промежуточные фазы в диапазоне 0—25% (ат.) P (три другие фазы не упоминаются). С помощью высокотемпературного микроскопа обнаружена эвтектика ($\beta + \gamma$) при 788° С [2], что подтверждает данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]). γ -фаза (Pd_3P) имеет ромбическую решетку цементита (Fe_3C) [1]. Область гомогенности, определенная при закалке сплавов с 740° С, простирается от ~20 до 25% (ат.) P. Периоды решетки γ -фазы (с точностью $\pm 0,05\%$) следующие: $a = 5,980$ А, $b = 7,440$ А, $c = 5,164$ А (со стороны P); $a = 5,645$ А, $b = 7,558$ А, $c = 5,071$ А (со стороны Pd) [1]. Соединение стехиометрического состава, по [3], имеет следующие периоды (с использованием обозначений по [1]): a (b) = $5,971 \pm 0,001$ А, b (c) = $7,445 \pm 0,001$ А и c (a) = $5,166 \pm 0,001$ А. При изучении вакансионной структуры цементитного типа в работе [4] получены зависимости периодов решетки Pd_3P с увеличением содержания P.

Решетка соединения PdP_2 идентифицирована как моноклинная, изоструктурная с NiP_2 ; $a = 6,777_1$ А, $b = 5,856_3$ А, $c = 6,206_3$ А, $\beta = 126,42_7^\circ$ [5]; размеры элементарной ячейки неизменны, что указывает на отсутствие области гомогенности. В работе [6] при нагреве порошка Pd и красного P между 500 и 1100° С получено новое соединение PdP_3 . У него о. ц. к. решетка, изоструктурная с NiP_3 и IrP_3 , $a = 7,705$ А.

1. Rundqvist S., Gullman L.-O. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 2246—2247.
2. Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.
3. Fruchart-Triquet E. a. o. Compt. Rend., 1961, v. 252, p. 1323—1324.
4. Fruchart E. e. a. Compt. Rend., 1961, v. 252, p. 3263—3265.
5. Rundqvist R. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 451—453.
6. Rundqvist S. Nature, 1960, v. 185, p. 31—32.

T, 2005
0,7995

P—Pt. Фосфор—платина *

Методом высокотемпературной металлографии подтверждено, что в этой системе эвтектическая температура равна 588° С [1]. Подтверждена также кубическая ($C2$) структура типа пирита у соединения PtP_2 , $a = 5,694$ А [2].

1. Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.
2. Rundqvist S. Nature, 1960, v. 185, p. 31—32.

309

1,2208
0,7792

P—Re. Фосфор—рений *

Исследован концентрационный интервал 0—50% (ат.) P при температурах 800—1100° С и подтверждено существование соединений Re_2P и ReP [1].

Re_2P имеет ромбическую решетку (C23) типа $PbCl_2$; $a = 5,540$ А, $b = 2,939$ А, $c = 10,040$ А [1].

1. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 342—348.

1,4786
0,5214

P—Rh. Фосфор—родий *

Система изучена в интервале концентраций 0—75% (ат.) P с помощью рентгеновского анализа и химико-аналитического метода [1]. Обнаружены четыре промежуточные фазы: Rh_2P , RhP_2 , RhP_3 в соответствии с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]) и Rh_4P_3 вместо Rh_5P_4 по предположению М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]).

Кристаллическая структура. У Rh_2P г. ц. к. решетка антифлюоритного (C1) типа, $a = 5,498$ А [1]. Rh_4P_3 имеет ромбическую решетку типа $NiAl_3$; $a = 11,662$ А, $b = 3,317$ А, $c = 9,994$ А [1]. У RhP_2 моноклинная структура; $a = 5,742_9$ А, $b = 5,794_2$ А, $c = 5,837_0$ А, $\beta = 112^\circ 91'_9$ [2]. У RhP_3 о. ц. к. решетка, вероятно, типа $CoAs_3$, $a = 7,996$ А [1].

1. Rundqvist S., Hede A. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 893—902.

2. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 451—453.

1,4837
0,5163

P—Ru. Фосфор—рутений *

Анализ кристаллических структур Ru_2P , RuP и Ru_3P дал следующие результаты: Ru_2P имеет ромбическую решетку типа $PbCl_2$, изоструктурную с Co_2P ; $a = 5,902$ А, $b = 3,859$ А, $c = 6,896$ А. Эти данные получены рентгеновским методом порошка на тщательно отожженных сплавах. Никаких изменений периодов решетки Ru_2P в сплавах, закаленных с температуры несколько ниже 1000° С, не происходит. Выше этой температуры область гомогенности, вероятно, расширяется. Точка плавления Ru_2P выше, чем у Co_2P [1].

У RuP ромбическая решетка, изоструктурная с MnP ; $a = 5,520$ А, $b = 3,168$ А, $c = 6,120$ А [2].

Ru_3P имеет ромбическую решетку типа FeS_2 (марказитная структура); $a = 5,115$ А, $b = 5,888$ А, $c = 2,870$ А [3].

1. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1961—1979.

2. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, p. 287—292.

3. Rundqvist S. Nature, 1960, v. 185, p. 31, 32.

1,5937
0,4063

P—Se. Фосфор—селен

Решетка P_4Se_3 идентифицирована как ромбическая; $a = 9,739 \pm 0,005$ А, $b = 11,797 \pm 0,006$ А, $c = 26,270 \pm 0,013$ А [1]. P_4Se_3 имеет структуру, близкую к P_4S_3 , но отличается в два раза большим периодом с.

1. Keulen E., Vos A. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 323—329.

310

0,0425
1,9575

P—Si. Фосфор—кремний

Диаграмма на рис. 361, взятая из работы [1], построена с использованием термического и металлографического анализов. Граница (Ж + P_r)/ P_r проведена по результатам расчетов по правилу рычага соотношения фаз в сплавах, закаленных из области (Ж + P_r). Эвтектическая концентрация была определена с помощью линейного металлографического анализа и по пересечению ликвидуса с эвтектической горизонталью. Методом линейного анализа установлено, что соединение находится при $50,1 \pm 2\%$ (ат.) P [$52,6 \pm 2\%$ (по массе)]; следовательно, формула соединения SiP . Химический анализ соединения, находящегося в рав-

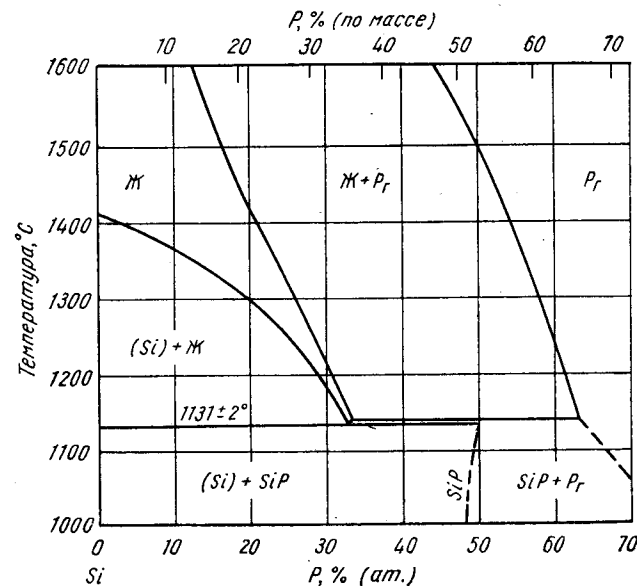


Рис. 361. P—Si

новесии с (Si), дал состав 48,2% (ат.) [50,6% (по массе)] P, что указывает на существование растворимости в твердом состоянии.

Равновесие между (Si), Ж, SiP и P_r очень близко к четверной точке при атмосферном давлении. Экспериментально было показано наличие двух невариантных трехфазных реакций: $Ж + P_r \rightarrow SiP$ и $Ж \rightleftharpoons (Si) + SiP$. При повышенных давлениях идут реакции $Ж \rightleftharpoons (Si) + P_r$ и $(Si) + P_r \rightleftharpoons SiP$ [2].

Некристаллическое соединение Si_2P получено химическим путем при 460° С [2]. При 600° С оно разлагается на Si и SiP. Эта реакция, вероятно, необратима, и поэтому на диаграмме состояния нет области Si_2P .

Растворимость P в Si была определена в экспериментах по диффузии с использованием P_2O_5 : 0,55; 0,70; 0,65% (ат.) при соответственно 1300, 1200 и 1100° С; 0,45 и 0,30% (ат.) при соответственно 1000 и 900° С [3].

1. Giessen B., Vogel R. Z. Metallkunde, 1959, Bd. 50, S. 274—277.

2. Fritz G., Berkenhoff H. O. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 300, S. 205—209.

3. Mackintosh I. M. Неопубликованные данные; см. Trumbore F. A. Bell System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

311

T, 3138
0, 6862

P—Sm. Фосфор—самарий

У PSm г. ц. к. решетка, изотипная с NaCl, $a = 5,760 \pm 0,003$ А [1].
1. I a n d e l l i A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, v. 288, p. 81—86; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

T, 4166
0, 5884

P—Sn. Фосфор—олово *

В работе [1] сделана попытка получить SnP₃ по реакции взаимодействия Sn с красным P (1 : 3) при 700° С в вакуумированной трубке Vucor. Присутствие непроореагировавшего P указывает на отклонение от стехиометрического состава SnP₃: продукт реакции был похож на один большой монокристалл и содержал по анализу 50,35% (ат.) Sn [78,86% (по массе)] и 49,65% (ат.) [20,47% (по массе)] P. Авторы работы [1] пришли к выводу, что образовавшаяся фаза есть SnP.

Полученные результаты не согласуются с диаграммой, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II), согласно которой в системе имеется эвтектика при 49,7% (ат.) [20,5% (по массе)] P и ~540° С и существуют соединения Sn₄P₃, Sn₃P₄ и SnP₃. Возможно, что SnP образуется по перитектоидной реакции в твердом состоянии при температуре ниже 540° С, однако этого не было обнаружено (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [8]). Хотя соединение SnP было описано в очень старой работе (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [4]), его существование впоследствии нигде не подтверждалось. Близость по составу фаз Sn₄P₃, SnP и Sn₃P₄ [16,37; 20,70 и 25,81% (по массе) P соответственно] и трудности их анализа также говорят о возможном отсутствии фазы SnP или одной из двух других. Прежде чем считать результаты работы [1] уточнением данных М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [8]), весьма желательно попытаться синтезировать SnP смешением Sn и P в жидком состоянии в отношении 1 : 1, а не 1 : 3, поскольку в последнем случае выше ~600° С существуют две жидкие фазы.

Авторы работы [1] идентифицировали решетку полученного продукта реакции (SnPr?) как гексагональную; $a = 8,78 \pm 0,01$ А, $c = 5,98 \pm 0,01$ А.

1. K' a t z G. a. o. Acta Cryst., 1957, v. 10, p. 607.

T, 5484
0, 4516

P—Sr. Фосфор—стронций

В работе [1] сделана попытка идентифицировать соединения в этой системе, смешивая в различных пропорциях компоненты в лодочках внутри эвакуированной стеклянной трубы. При стехиометрическом соотношении P₂Sr₃ весь P поглощался Sr, что подтверждено химическим анализом. По мнению авторов, это соединение относится к классу уже установленных фаз Bi₂Sr₃ и Sb₂Sr₃.
1. Щ у к а р е в С. А. и др. ЖОХ, 1957, т. 27, с. 289.

T, 2336
0, 7664

P—Ta. Фосфор—тантал *

В соответствии с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]) сообщается [1], что β-TaP имеет тетрагональную решетку, изоморфную с β-NbP; $a = 3,334$ А, $c = 11,34$ А.

1. B a c h m a y e r K. a. o. Monatsh. Chem., 1955, Bd. 86, S. 39—43.

312

T, 2899
0, 7101

P—Tb. Фосфор—тербий

У TbP г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,688 \pm 0,002$ [1] и 5,686 А [2].

1. O l c e s e G. L. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 195—200.
2. I a n d e l l i A. В книге «Rare Earth Research» ed E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.

T, 1253
0, 8747

P—Th. Фосфор—торий *

Существование Th₃P₄ подтверждено получением его прямым синтезом [1] и по реакции ThH₄ с PH₃ [2]. Подтверждено также отсутствие фазы ThP₂ [1].

1. F e r r o R. Congr. Intern. Chim. Pure Appl. 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 353—358.
2. L i p k i n d H., N e w t o n A. S. U. S. At. Energy Comm. TID—5223, pt. 1, 1952, p. 398—404.

T, 8107
0, 1893

P—Ti. Фосфор—титан *

Показано [1, 2], что фаза TiP имеет гексагональную решетку. Это согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]). Периоды решетки TiP: $a = 3,513$ А, $c = 11,75$ А [1], $a = 3,48$ А, $c = 11,62$ А [2].

1. B a c h m a y e r K. u. a. Monatsh. Chem., 1955, Bd 96, S. 39—43.
2. Щ у к а р е в С. А. и др. ЖОХ, 1959, т. 29, с. 2465.

T, 2634
0, 7866

P—Tm. Фосфор—тулий

У TmP г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 5,573$ А [1].

1. I a n d e l l i A. В книге «Rare Earth Research» ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.

T, 1143
0, 8857

P—U. Фосфор—уран *

Существование и тип структуры U₃P₄ и UP₂, по данным [1], согласуются с приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4, 6]). У U₃P₄ о. ц. к. решетка, $a = 8,230$ А; UP₂ имеет тетрагональную решетку; $a = 3,816$ А, $c = 7,794$ А.

1. F e r r o R. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 353—358.

T, 2264
0, 7736

P—W. Фосфор—вольфрам *

В соответствии с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]), сообщается [1], что WP имеет ромбическую решетку, изоморфную с MnP; $a = 6,223$ А, $b = 5,726$ А, $c = 3,238$ А. По [2], $a = 5,734$ А, $b = 3,249$ А, $c = 6,222$ А.

313

1. Bachmayer K. u. a. Monatsh. Chem., 1955, Bd 86, S. 39—43.
2. Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, p. 287—292.

\bar{T} , 5420
0,4580

Р—У. Фосфор—иттрий

У РУ г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 5,662 А [1].

1. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N.—Y., 1961, p. 135—141.

\bar{T} , 2530
0,7470

Р—Ув. Фосфор—иттербий

У УвР г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 5,554 А [1].

1. Iandelli A. В кн. «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.

\bar{T} , 5309
0,4691

Р—Зг. Фосфор—цирконий *

В соответствии с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]) сообщается [1], что β -ЗгР имеет гексагональную решетку, изоморфную с TiP, $a = 3,693$ А, $c = 12,50$ А.

1. Bachmayer K. u. a. Monatsh. Chem., 1955, Bd 86, S. 39—43.

\bar{T} , 9942
0,0058

Рв—Ро. Свинец—полоний *

Используя микрометаллургическую методику, авторы работы [1] получили соединение РвРо, у которого, по их данным, г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $6,590 \pm 0,003$ А.

1. Witterman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

0,1675
1,8325

Рв—Рг. Свинец—празеодим *

Подтверждена кубическая структура типа $AuCu_3$ у соединения РвРг₃, $a = 4,867$ А.

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. I, N 9, Paper 3F, 11 p.; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

\bar{T} , 9326
0,0674

Рв—Пу. Свинец—плутоний *

Диаграмма на рис. 362 [1, 2] построена с использованием металлографического, рентгеновского, термического и дилатометрического анализов. Эта диаграмма отличается от приведенной М. Хансенем и К. Андерко (см. т. II [1],

314

рис. 596, а) температурой плавления богатого Р соединения. В работе [3] отмечается, что диаграмма в работах [1, 2] построена по меньшему количеству данных, чем у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). Однако она приводится здесь целиком для сравнения.

Остается неясным, имеет ли $PuPb_3$ упорядоченную кубическую структуру типа $AuCu_3$ [4] и М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) или неупорядоченную структуру г. ц. к. типа Cu [1, 5].

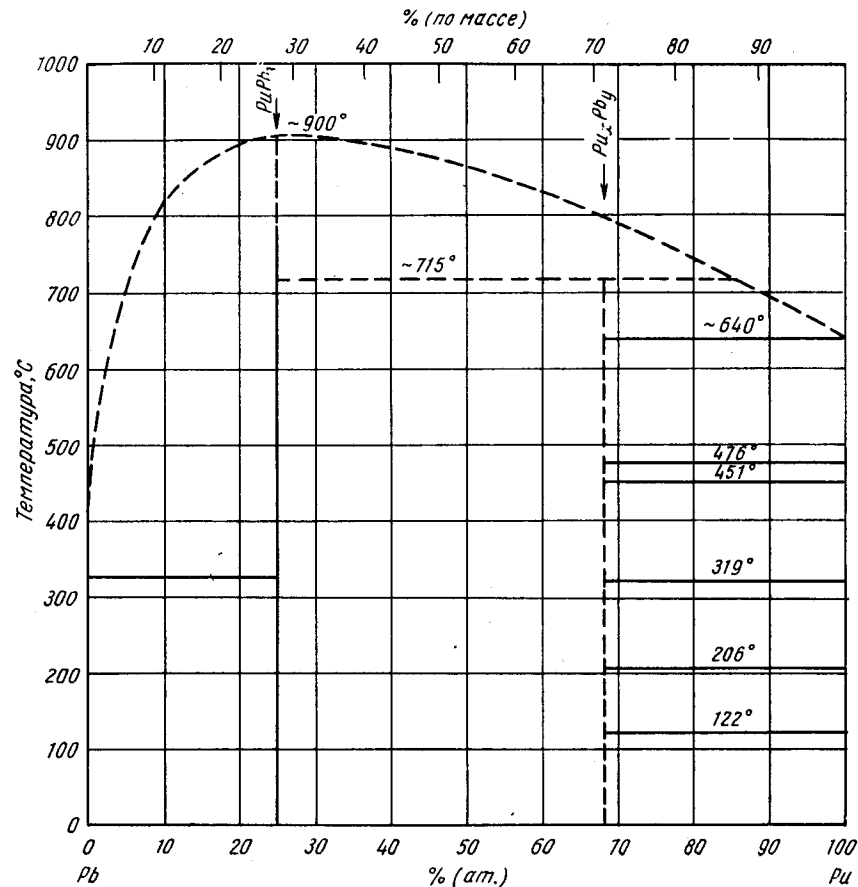


Рис. 362. Рв—Пу

1. Schonfeld F. W. a. o. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599.
2. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
3. Schonfeld F. W. Там же, p. 255—264.
4. Ellinger F. H. Там же, p. 281—308.
5. Бочвар А. А. и др. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 376—395.

0,8104
I, 1896

Pb—S. Свинец—сера

В работе [1] строили диаграмму $p-T-x$, особенно подробно вблизи PbS — единственного соединения в этой системе. Обнаружено, что PbS плавится при 1127° С и содержит избыток Pb $3 \cdot 10^{-4}$ % (ат.). Это соединение имеет узкую область гомогенности $[\pm 3 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)]. Аномалии в форме ликвидуса объяснены близким упорядочением в жидкости.

В работе [2] методом химического анализа определена растворимость S в жидком Pb:

Температура, °С	925	900	850	800	750	700	650	600	550	500	450
Растворимость, % (ат.)	7,6	6,25	4,25	2,90	1,85	1,10	0,59	0,33	0,16	0,08	0,03

Данные приводятся по графику из работы [2], в которой растворимость определяли через неодинаковые температурные интервалы. Эти значения растворимости меньше, чем у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 597). Данные работ [2] по растворимости хорошо согласуются. По расчетам [2], эвтектическая концентрация соответствует 0,0017% (ат.) S.

1. Bloem J., Kröger F. A., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1956, Bd 7, S. 1—14.
2. Blanks R. F., Willis G. M. AIME, Metallurgical Soc. Conference, v. 8, «Physical Chemistry of Process Metallurgy». Interscience Publishers, Inc. N. Y., 1961, p. 991—1028.
3. Cheng L. L., Alcock C. B. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 295—300.

0,2309
I, 7891

Pb—Sb. Свинец—сурьма *

Определенная методом радиоактивных изотопов растворимость Pb в Sb оказалась равной 4,5—5,6% (ат.) [1]; однако неясно, к каким температурам относятся эти концентрации (возможно, что к эвтектической).

В работе [2] на чистых от S сплавах установлено, что эвтектическая температура 251,2° С, а концентрация 17,7% (ат.) [11,2% (по массе)] Sb. На основе термодинамического изучения системы авторы работы [3] предполагают, что приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [25]) величины растворимости Sb в Pb занижены.

1. Абрамов А. Ю., Кононович Л. И. Заводская лаборатория, 1959, т. 25, с. 1081—1083.
2. Knolle K., Löbberg K. Z. Metallkunde, 1960, Bd. 51, S. 350—353.
3. Diller L. W. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1736—1738.

0,4190
I, 5810

Pb—Se. Свинец—селен *

Растворимость Se в жидком Pb была определена методом термического анализа и подтверждена металлографически при 826—1006° С [1] и химическим анализом сосуществующих жидкостей при 390—710° С [2]. Данные работ [1, 2] ложатся на плавную кривую, построенную в координатах «lg концентрации — обратная температура», и, следовательно, опровергают существование монотектической реакции, предполагавшейся М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7]). Величины растворимости равны, по данным [1],

Температура, °С	1006,2	982,1	969,1	952,4	926	825,9
Растворимость, % (ат.)	40,01	35	30	25,00	20,50	10,00

316

и, по данным [2],

Температура, °С	710	650	610	560	500	465	390
Растворимость, % (ат.)	2,31	1,59	0,55	0,323	0,160	0,084	0,026
(по массе)	[0,89]	[0,61]	[0,21]	[0,123]	[0,061]	[0,032]	[0,010]

При экстраполяции получается, что богатая Pb эвтектика содержит <0,013% (ат.) [0,005% (по массе)] Se [2]. Ликвидус в интервале концентраций 30—40% (ат.) Se слегка выше, чем по данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [7]). Точка плавления PbSe $1080,7 \pm 0,5$ ° С [1]. В работе [3] определена упругость пара твердого PbSe; влияние состава на сублимацию не отмечено.

У PbSe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 6,122 Å [4], что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко, (см. т. II [7]).

1. Siedman D. N. a. o. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 1269—1270; ARL—131 [Final Report under Contract AF33 (616)—3883], 1961, 34 p.
2. Pelzel E. Metall, 1956, Bd 10, S. 717—719.
3. Зломанов В. П. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2661—2664.
4. Earley J. W. Amer. Mineralogist, 1950, v. 35, p. 337—364.

0,8679
I, 1321

Pb—Si. Свинец—кремний *

С помощью тщательного взвешивания определена [1] растворимость Si в жидком Pb:

Температура, °С	1250	1201	1150	1100	1076	1050
Растворимость, % (ат.)	1,12	0,76	0,46	0,36	0,25	0,22

По этим экспериментальным результатам с использованием термодинамических уравнений определены [1] следующие данные: критическая температура ~2047° С, монотектическая температура ~1397° С и координаты эвтектической точки: $9 \cdot 10^{-8}$ % (ат.) Si и температура на $5 \cdot 10^{-8}$ ° С ниже точки плавления Pb. Величины растворимости, по данным работы [1], значительно больше, чем по старым данным (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]). Диаграмма на рис. 363 основывается на результатах работы [1]. Крестиками показаны полученные в работе [2] точки составов жидких фаз, сосуществующих при 1420° С, хорошо совпадающие с результатами [1].

1. Thurmond C. D., Kowalschik M. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
2. Kirkwood D. H., Chipman J. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1082—1084.

0,1393
I, 8607

Pb—Sm. Свинец—самарий

У соединения SmPb₃ кубическая решетка типа AuCu₃ с периодом 4,835 Å [1].

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp. 1959, v. 1, N 9, Paper 3F, 11 p.; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,2420
I, 7580

Pb—Sn. Свинец—олово *

Система была вновь исследована с помощью чувствительной электроакустической установки [1] и методом калориметрии [2]. Данные работы [2] хорошо согласуются с приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 601), за исключением того, что, по [2], величины растворимости Sn в (Pb) более зна-

317

0,2105
1,7895

Pb—Te. Свинец—теллур *

По последним данным [1, 2], пределы растворимости PbTe значительно уже, чем указывается М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 603). В связи с этим в работе [3] заново исследовали пределы растворимости PbTe, применяя микроскопический, рентгеновский и денситометрический анализы, и обнаружили, что растворимость Pb, и Te в PbTe меньше того предела, который может быть зафиксирован при использовании стандартных металлургических методов. Интервал максимальной растворимости, по данным электрического анализа [4], составляет 49,994—5,013% (ат.) Te при 775° С. Составы жидкой и твердой фаз, полученные по результатам химического анализа приведенных в равновесие образцов, даны в табл. 37. Подтверждено [5] существование области гомогенности у PbTe, но данные по растворимости противоречат рассмотренным выше [1—4]; согласно [5, 6], ликвидус выше, чем по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II, рис. 603). Анализ термических кривых охлаждения [7] также показывает, что при 0—50% (ат.) Te ликвидус находится выше, чем экстраполированная кривая у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II). Авторы работы [7] на основе данных по отжигу утверждают, что PbTe не растворяет Pb. По [1], PbTe плавится при $932,9 \pm \pm 0,05^\circ \text{C}$ и имеет состав, несколько приближенный к Te [50,002% (ат.) Te]. В работе [1] дан состав жидкости, находящейся в равновесии с твердым PbTe при 923—924° С. Повышенная температура плавления PbTe, сообщаемая в работе [1], вероятно, близка к истинной, так как соединение готовили из материалов 99,99%-ной чистоты и принимали максимальные меры предосторожности против испарения.

ТАБЛИЦА 37. ЛИКВИДУС И СОЛИДУС СИСТЕМЫ Pb—Te

Температура, °С	Ликвидус		Литературный источник	Солидус	
	Te, % (по массе)	Te, % (ат.)		Te, % (по массе)	Te, % (ат.)
775	10,10	15,4	[5]	—	—
725	5,7	8,9	[5]	30,8	42,0
700	4,30	6,80	[5]	30,3	41,4
650	2,98	4,75	[5]	28,3	39,1
600	1,90	3,05	[5]	27,5	38,1
550	1,10	1,77	[5]	26,4	36,8
512	1,05	1,69	[6]	—	—
500	0,75	1,21	[5]	25,0	35,1
485	0,75	1,21	[6]	—	—
420	0,30	0,49	[6]	—	—
400	0,25	0,41	[5]	—	—
366	0,21	0,34	[6]	—	—
347	0,080	0,13	[6]	—	—
340	0,065	0,12	[6]	—	—
Эвтектика (экстраполяция)	> 0,05, < 0,10	> 0,08, < 0,16	[5]	21,5	30,8

Подтверждено, что у PbTe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $6,50 \pm \pm 0,02$ [8] и $6,45 \text{ \AA}$ [9]. Результаты электронографического анализа пленок, полученных при испарении PbTe [8, 10, 11], неправильно интерпретированы.

1. Miller E. a. o. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 882—887.
2. Fritts R. W., Karrer S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1956, v. 1, p. 226; см. [3].
3. Miller E. a. o. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 382—383.
4. Brebrick R. F., Allgaier R. S. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1826—1831.

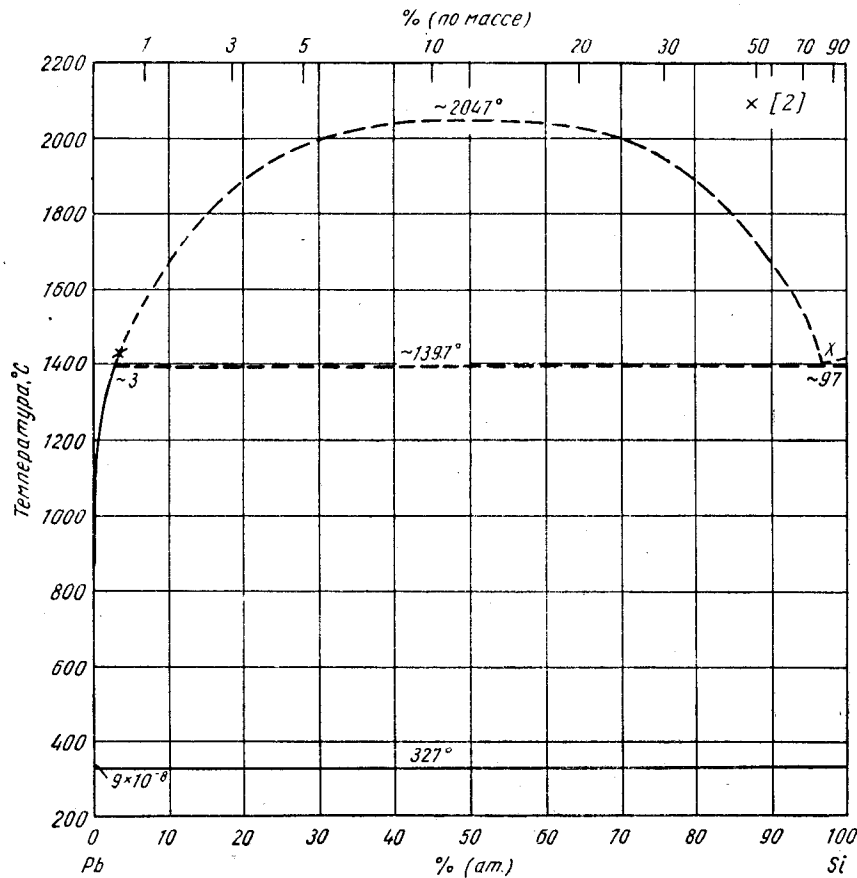


Рис. 363. Pb—Si

чительны. В работе [3], где использовали электрический анализ, также получены завышенные данные о растворимости Sn в (Pb): 26,4; 17,7; 12,8; 8,4 и 5,1% (ат.) при соответственно 173,0; 145,5; 124; 97,5 и 80—70° С. По [2], растворимость составляет: 29,3; 21,5; 12,5; и 6,8% (ат.) при соответственно 183, 150, 100 и 50° С. Предпочтительнее данные работы [3], поскольку в ней применяли более длительные выдержки (до двух месяцев) для достижения равновесия.

1. Borchers H., Kaiser J. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 95—101.
2. Schürmann E., Gilhaus F. J. Archiv Eisenhuettenw., 1961, Bd 32, S. 867—877.
3. Cahn J. W., Treafis H. N. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 376—377.

0,3738
1,6262

Pb—Sr. Свинец—стронций *

В работе [1] получено соединение Sr_2Pb и измерена теплота его образования. Металлографические образцы стехиометрического состава, а также отличающиеся от него на $\pm 10\%$ (ат.), были неомогенными.

5. Pelzel E. Metall, 1956, Bd. 10, S. 717—719.
6. Davey T. R. A. AIME Metallurg. Soc. Conference, v. 7, «Physical Chemistry of Process Metallurgy». Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1961, p. 581—600.
7. Graveman H., Wallbaum H. J. Z. Metallkunde, 1956, Bd. 47, S. 433—441.
8. Reimer L. Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 416—417.
9. Пашинкин А. С., Новоселова А. В. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2657—2660.
10. Feltynowski A. a. o. Bull. Acad. Polon. Sci., Classe, III, 1955, t. 3, S. 597—599.
11. Feltynowski A. u. a. Exptl. Tech. Physik, 1958, Bd. 6, S.17—20.

1,9507
0,0493

Pb—Th. Свинец—торий *

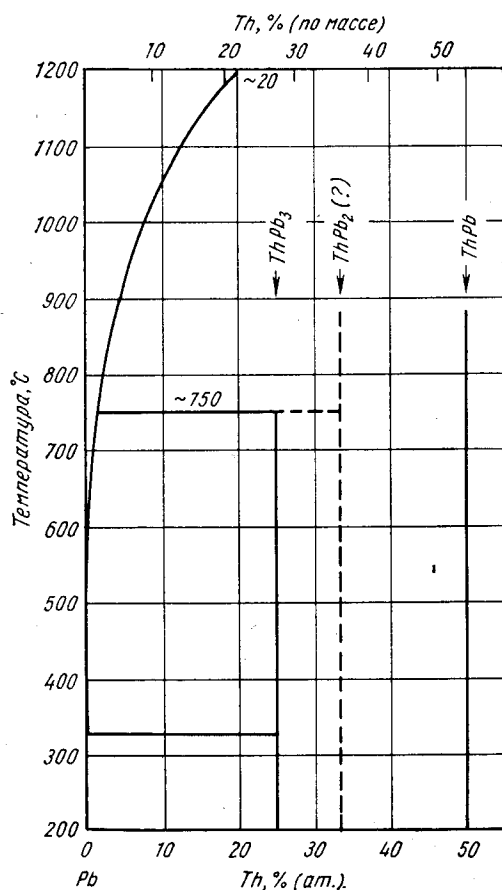


Рис. 364. Pb—Th

Диаграмма (рис. 364), заимствованная из работы [1], основана на данных [2]. Показано существование фаз ThPb_3 [2, 3, 5] и ThPb [5], фаза же ThPb_2 предполагается [2, 4]. Фаза ThPb_3 образуется по перитектической реакции около 750°C , а растворимость Th в жидком Pb достигает 20% (ат.) при 1200°C [1]. Согласно [4], растворимость Pb в твердом Th меньше 1% (ат.) при 625°C .

Кристаллическая структура. У ThPb_3 кубическая структура, изотипная с AuCu_3 , с периодом $4,856 \text{ \AA}$ [3] или $4,855 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [5]. Предполагается [5] возможность протекания упорядочения и разупорядочения в ThPb_3 , хотя соответствующие экспериментальные наблюдения отсутствуют. ThPb имеет г. ц. тетрагональную решетку; $a = 4,545 \pm 0,001$, $c = 5,644 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [5].

1. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 114—115.
2. Bruner J. S., Teitel R. J. Неопубликованная работа, см. [1].
3. Ferro R. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 737—738.
4. Weiner R. Неопубликованная работа; см. [1].
5. Brown A. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 856—860.

0,0060
1,9940

Pb—Tl. Свинец—таллий *

Результаты измерения электросопротивления при комнатной температуре под гидростатическим давлением указывают на возможность превращения в PbTl_7 [1].

1. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1955, v. 84, p. 1—42.

1,9397
0,0603

Pb—U. Свинец—уран *

UPb_3 имеет г. ц. решетку типа $A1$ [1], что подтверждает данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1—3]). В работе [1] не удалось точно выяснить, является ли структура этого соединения упорядоченной, однако результаты измерения периодов решетки говорят скорее об упорядоченности структуры типа AuCu_3 . Период решетки UPb_3 составляет $4,7915 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ [1] или $4,795 \text{ \AA}$ [2]. Постоянство периода решетки UPb_3 при изменении концентрации показывает, что эта фаза имеет узкую область гомогенности [1]. Решетка UPb идентифицирована как тетрагональная [1]. Это согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [5]), которые описали структуру UPb как о. ц. тетрагональную. Однако, по данным работы [2], решетка UPb г. ц. тетрагональная или искаженная кубическая типа UPb_3 ; $a = 4,579 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 5,259 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

1. Brown A. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 856—850.
2. Fitzpatrick J. M., Kaufmann A. R. Частное сообщение, 1950; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 35—36.

0,0518
1,9482

Pb—W. Свинец—вольфрам *

Растворимость W в жидком Pb меньше 0,0056% (ат.) [0,005% (по массе)] при 1200°C [1].

1. Alden T. a. o. Trans. AIME. 1958, v. 212, p. 15—18.

0,5010
1,9990

Pb—Zn. Свинец—цинк *

В работах [1, 2] проведены термодинамические исследования ликвидуса этой системы. При экстраполяции данных показано [1], что критический состав (точка максимума на кривой расслоения) находится вблизи 900 , а не 798°C , как указывалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 608). В работе [2] критикуется этот вывод [1] и подтверждается более низкая критическая температура. Рассчитанные в работе [2] температуры кипения хорошо согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [4, 5]):

Содержание, % (ат.) Pb	10	20	30	40	60	80
Температура, $^\circ\text{C}$	1022	961	934	925	924	920

Повторные определения величин взаимной растворимости в жидком состоянии при более низких температурах хорошо согласуются со старыми данными. Моноктетическая точка лежит при 0,41% (ат.) Pb и $417,66^\circ\text{C}$, а богатая свинцом жидкость содержит при этой температуре 94,9% (ат.) Pb [1]. По данным работы [3], моноктетическая точка соответствует 0,30% (ат.) Pb. Эвтектическая концентрация составляет 97,80% (ат.) Pb [1] и 98,18% (ат.) Pb [3].

Растворимость в твердом состоянии Pb в Zn, по данным металлографических и автордиографических измерений, $< 1,6 \cdot 10^{-5} \%$ (ат.) [$5 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе)] и может быть еще значительно меньше, например $0,32 \cdot 10^{-5} \%$ (ат.) [$1 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе)] при монотектической температуре [4].

1. Rosenthal F. D. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 153—161.
2. Predel B. Z. Physik Chem. (Frankfurt), 1959, Bd 20, S. 150—165.
3. Davey T. R. A. AIME Metallurgy Soc. Conference, v. 7, «Physical Chemistry of Process Metallurgy» Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1961, p. 581—600.
4. Servi I. S. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 361—366.

0,3563
I,6437

Pb—Zr. Свинец—цирконий *

Добавки Pb к Zr повышают температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода до перитектоидной при 6% (ат.) Pb и 900°C [1] (рис. 365).

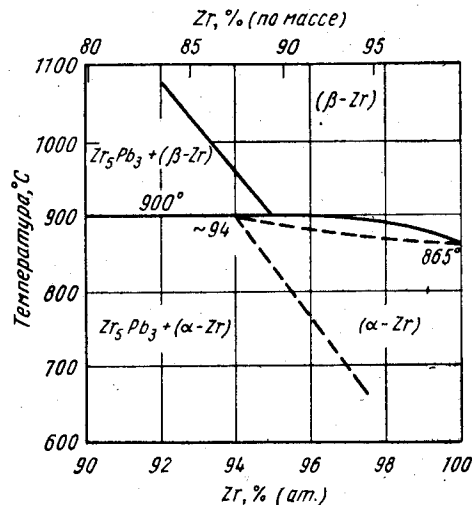


Рис. 365. Pb—Zr

1. Kneip G. D., Betterton J. O. U. S. At. Energy Comm. ORNL—1727, 1954; см. в книге «Metallurgy of Zirconium». eds. E. T. Hayes, B. Lustman, F. Kerze. National Nuclear Energy Series, Div. VII, v. 4, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1955, p. 459, 460, 462.

0,0157
I,9843

Pd—Rh. Палладий—родий *

В системе Pd—Rh при низких температурах происходит расслоение [1, 2]. Диаграмма (рис. 366) построена по данным о расслоении, полученным при измерении периодов решетки и металлографически [1]; линии ликвидуса и солидуса приведены схематично по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [1]). В работе [1] однозначно показано,

что обе находящиеся в равновесии фазы имеют г. ц. к. решетку. Из рентгеновских данных [1] следует отсутствие аллотропического превращения у Rh в интервале $0—1500^\circ \text{C}$, кроме того, авторы работы [1] для подтверждения мономорфности Rh приводят результаты исследования электросопротивления [3].

В работе [2] расслоение в твердом состоянии обнаружено при исследовании э. д. с. На диаграмме [2] богатый Rh твердый раствор является раствором на основе низкотемпературной модификации Rh, которая предполагается стабильной ниже 1030°C . Вариант диаграммы, предложенный в работе [1], предпочтителен, поскольку здесь были использованы более общепринятые металловедческие методы и приведены доказательства отсутствия полиморфизма, предполагавшегося в работе [2].

1. Raub E. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 428—431; предварительные данные см. Raub E. J. Less-Common Met. 1959, v. 1, p. 3—18.
2. Рудницкий А. А. и др. Изв. сектора платины и других благородных металлов, ИОНХ АН СССР, 1955, т. 29, с. 190—196.
3. Vale E. S. Platinum Metals Rev., 1958, v. 2, p. 61—63.

322

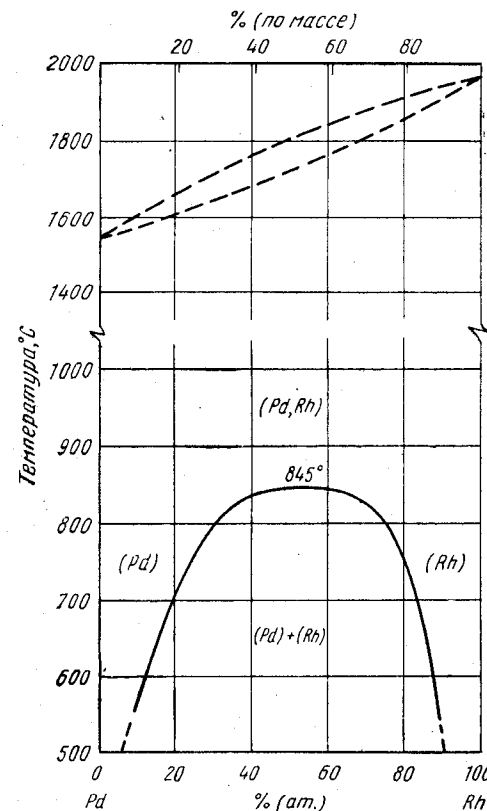


Рис. 366. Pd—Rh

0,0208
I,9792

Pd—Ru. Палладий—рутений *

Диаграмма (рис. 367) построена по результатам металлографического, термического и рентгеновского анализов [1, 2]. Ликвидус в работе [1] определяли с помощью металлографического анализа литых и отожженных образцов. Полученная кривая была продолжена до точки плавления Ru, установленной в работе [3]. Перитектическая реакция $\text{Ж} + (\text{Ru}) \rightleftharpoons (\text{Pd})$ протекает при 1593°C [1] или при 1579°C [2]. Ниже перитектической горизонтали (при 1575°C) образуется промежуточная фаза по перитектоидной реакции $(\text{Pd}) + (\text{Ru}) \rightleftharpoons (\beta)$ [1]. В работе [2] не получено экспериментальных доказательств существования β -фазы. Промежуточная фаза распадается при 724°C по эвтектоидной реакции [1], что следует из результатов термического анализа, однако последний может давать заниженные значения температуры по сравнению с равновесными.

Растворимость в твердом состоянии Ru в Pd определена металлографически [2]; согласно [1], растворимость при 1100 и 1400°C составляет $5—10$ и $10—15,5\%$ (ат.) соответственно. Растворимость Pd в Ru $\sim 9,5\%$ (ат.) при 725°C [1]; $11,6 \pm 0,4\%$ (ат.) при 1300°C и $7,2 \pm 0,5\%$ (ат.) при 1000°C [2].

В работе [2] даны следующие значения периодов решетки сплавов — твердых растворов на основе Pd с г. ц. к. решеткой, закаленных с 1500°C : $3,8789$

21*

323

[8,57% (ат.) Ru] и 3,8747 Å [15,07% (ат.) Ru]. Периоды г. к. решетки сплава — раствора на основе Ru с 9,5% (ат.) Pd — равны: $a = 2,7024$ Å, $c = 2,845$ Å [2], предполагается возможность полиморфных превращений в Ru при температурах выше 1500° С.

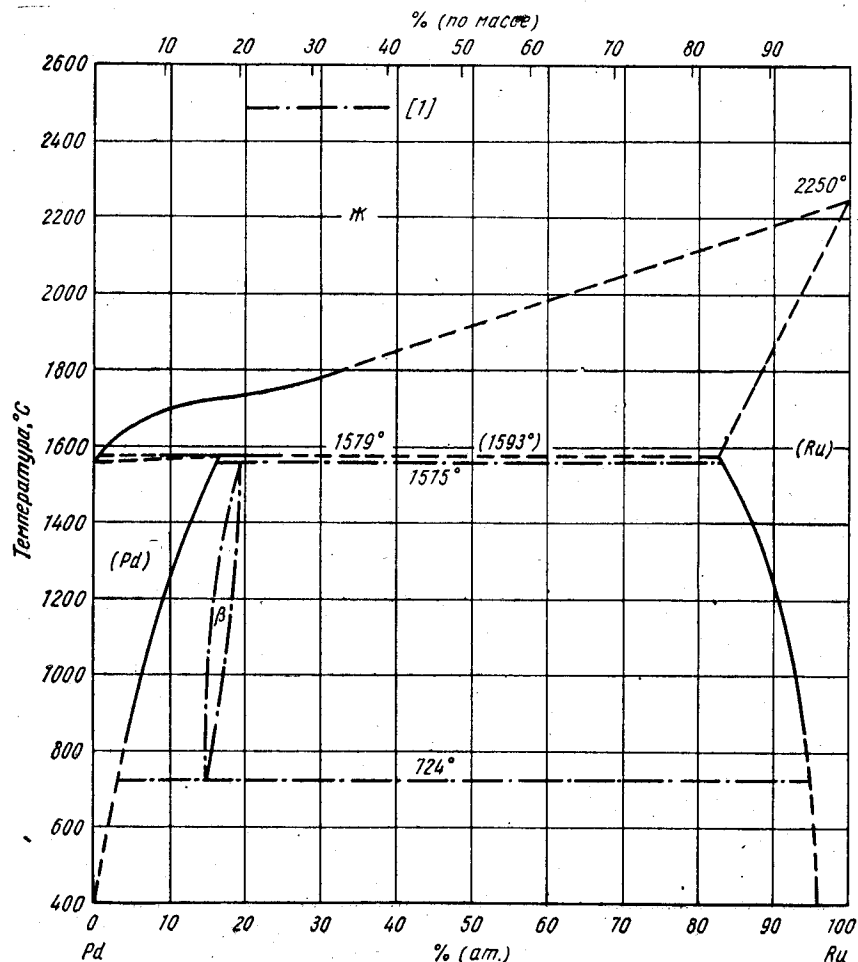


Рис. 367. Pd—Ru

1. Рудницкий А. А., Полякова Р. С. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1404—1414.
2. Darling A. S., Yorke J. M. Platinum Met. Rev., 1960, v. 4, p. 104—110.
3. Baird J. D. AEI Report A. 843, Platinum Met. Rev. 1960, v. 4, p. 31; см. [2].

0,5221
1,4779

Pd—S. Палладий—сера *

В дополнение к ранее обнаруженным фазам Pd₄S, Pd_{2,8}S (β), PdS и PdS₂ идентифицирован пятый сульфид Pd_{2,9}S [1]. Он присутствовал в медленно охлажденных образцах, а также в образцах, закаленных с 600° С. У него кубическая

решетка, $a = 8,9300$ Å, плотность 8,67 г/см³ [1]. Pd₄S имеет тетрагональную решетку (D_{2d}^4) с двумя формульными единицами на элементарную ячейку; $a = 5,1147$ Å, $c = 5,5903$ Å. У PdS также тетрагональная структура; $a = 6,4287$ Å, $c = 6,6082$ Å [1]. Приводятся результаты расчета рентгенограммы порошка Pd_{2,8}S, присутствовавшего только в закаленных образцах [1]. Попытки синтезировать PdS₂ [1] оказались безуспешными, хотя по химической реакции он может быть легко получен. Период решетки (Pd), находящегося в равновесии с Pd₄S, неизменен, что указывает на ничтожную растворимость S в Pd. Это соответствует данным работы [2], согласно которым в Pd растворяется 0,01% S.

1. Gronvold F., Rost E. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 1620—1634.
2. Jedele A. Z. Metallkunde, 1935, Bd. 27, S. 271—275; см. [1].

0,3754
1,6246

Pd—Sc. Палладий—скандий

У промежуточной фазы Pd₃Sc кубическая решетка типа Cu₃Au с периодом 3,981 Å [1].

1. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92. Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.

0,1308
1,8692

Pd—Se. Палладий—селен *

В системе существуют четыре соединения: Pd₄Se, Pd_{2,8}Se, Pd_{1,1}Se и PdSe₂ [1]. Фаза Pd_{2,8}Se ранее не была описана; Pd_{1,1}Se соответствует соединению, которое идентифицировали как PdSe. Каждая из четырех фаз существует или после закалки, или после медленного охлаждения.

У Pd₄Se тетрагональная решетка (D_{2d}^4) с двумя формульными единицами на элементарную ячейку; $a = 5,2324$ Å, $c = 5,6470$ Å. Структура Pd_{2,8}Se неизвестна, но в работе [1] приводится расчет рентгенограммы порошка. PdSe₂ имеет ромбическую решетку, приводимые в работе [1] периоды решетки были известны ранее.

В соответствии с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [6]), обнаруженное в предыдущих работах соединение PdSe находится по [1] на стороне Pd по отношению к стехиометрическому составу. На рентгенограмме сплава экваторного состава обнаружены рефлексы PdSe₂ [1]. У Pd_{1,1}Se простейшая кубическая решетка с периодом 10,604 Å [1]. В работе [2] сообщается о существовании однофазной области между составами, соответствующими Pd_{1,1}Se и PdSe.

На основе неидентифицированной рентгенограммы сплава Pd_{2,5}Se предполагается [1] существование фазы, стабильной только при высоких температурах.

1. Gronvold F., Rost E. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 1620—1634.
2. Matthias B. T., Geller S. Phys. Chem. Solids, 1958, v. 4, p. 318—319.

0,5796
1,4204

Pd—Si. Палладий—кремний *

В работе [1] повторно исследовали систему методом термического анализа 18 сплавов, приготовленных из 99,8%-ного Pd и 99,6%-ного Si (рис. 368). Температуры на рис. 368 несколько отличаются от приводимых М. Хансенем и К. Андерко (см. т. II, рис. 611). Подтверждено существование Pd₃Si; это соединение образуется по перитектической реакции при 960° С. Подтверждено также конгруэнтное плавление Pd₂Si и PdSi. Взаимная растворимость компонентов

$< 0,1\%$ (ат.), если она вообще существует. По данным работы [2], растворимость Pd в Si при 1200°C составляет от 10^{15} до $3 \cdot 10^{16}$ атомов на 1 см^3 [$2 \cdot 10^{-6} - 6 \times 10^{-5}\%$ (ат.)]. На основании сведений о термической остановке при 875°C у сплава с 33% (ат.) Si предполагается [1] существование соединения Pd_3Si_4 , а горизонталь при 875°C трактуется как эвтектическая ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{Si}_4 + \text{Pd}_2\text{Si}$). Это предположение рискованно, даже несмотря на приводимые данные о периодах решетки « Pd_3Si_4 »; здесь необходимы дополнительные исследования — возможно, что у Pd_2Si имеется низкотемпературная модификация.

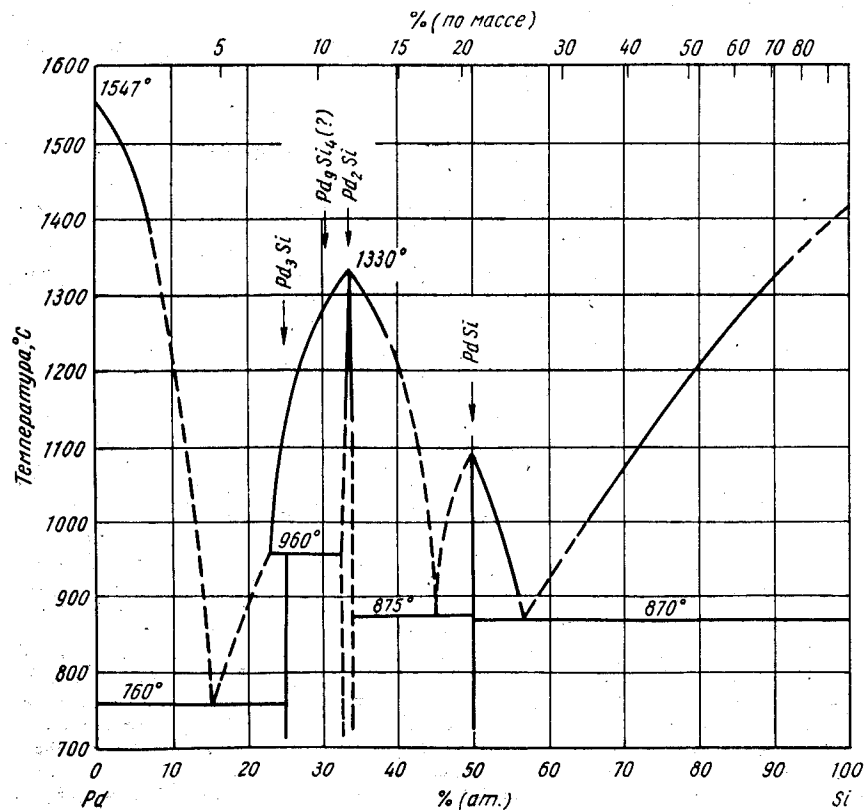


Рис. 368. Pd—Si

В работе [3] подтверждены фазы Pd_3Si , Pd_2Si и PdSi и сообщается о возможности существования еще двух соединений в диапазоне $0-25\%$ (ат.) Si, что установлено на спеченных образцах, отожженных при $600-700^\circ\text{C}$. По изменению периодов решетки в работе [3] заключили об очень узкой области гомогенности Pd_3Si , в то время как у Pd_2Si имеется «заметная» растворимость.

Анализ монокристалла Pd_3Si [3] показал, что у этого соединения ромбическая решетка типа Fe_3C ; $a = 5,735 \text{ \AA}$, $b = 7,555 \text{ \AA}$, $c = 5,260 \text{ \AA}$.

Структура « Pd_3Si_4 » идентифицируется как тетрагональная, $a = 4,68 \div 4,73 \text{ \AA}$, $c = 6,83 \div 6,88 \text{ \AA}$ [1]. Подтверждено, что у Pd_2Si гексагональная решетка типа Fe_2P , при комнатной температуре $a = 6,497 \text{ \AA}$, $c = 3,432 \text{ \AA}$ со стороны Pd и $a = 6,528 \text{ \AA}$, $c = 3,437 \text{ \AA}$ со стороны Si [3]. Эти данные получены на спеченных при 800°C образцах. В работе [1] подтверждена ромбическая структура MnP

у Pd_2Si и даны значения периодов, идентичные приведенным М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [5]).

1. Rao N. K., Winterhager H. Trans. Indian Inst. Metals, 1956—1957, v. 10, p. 139—148.
2. Collins C. B., Carlson R. O. Phys. Rev., 1957, v. 108, p. 1409, см. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
3. Aronsson B., Nylund A. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1011—1018.

1,9537
0,0463

Pd—Sn. Палладий—олово *

Фазовые равновесия в этой системе исследованы в работах [1, 2], где использовали термический, микроскопический и рентгеноструктурный анализы. Кривые ликвидуса в обеих работах очень близки; температуры трехфазных реакций в исследовании [1], где чистота металлов не оговаривается, значительно ниже, чем в работе [2], в которой готовили сплавы из Pd чистотой более $99,9\%$ и Sn «Chemrig». Диаграмма [2] кажется результатом тщательного исследования, одна о ее ценность трудно определить, поскольку не приведены экспериментальные точки и составы. В диаграмму на рис. 369 включены данные о ликвидусе и температурах трехфазных реакций по работе [1].

Сообщается о существовании следующих фаз: Pd_3Sn [1, 2], Pd_2Sn [1], $\alpha\text{-Pd}_3\text{Sn}_2$ [1, 2] (в работе [2] этой фазе приписывается формула Pd_2Sn), $\beta\text{-Pd}_3\text{Sn}_2$ [1, 2], PdSn [1, 2], Pd_3Sn_4 [2], PdSn_2 [1, 2], PdSn_3 [1] и PdSn_4 [1]. По сообщениям [2] соединение PdSn_4 не существует, рентгеновские данные говорят, что это — аллотропическая модификация PdSn_2 . Рассмотрение опубликованных сведений о перитектических температурах показывает, что PdSn_2 , по [1], соответствует Pd_3Sn_4 , по [2]. PdSn_3 , по [1], соответствует высокотемпературной модификации PdSn_2 , по [2], а фаза PdSn_4 , по [1], соответствует низкотемпературной модификации PdSn_2 , по [2].

Полученные металлографические экспериментальные точки [1] определяют местоположение PdSn_2 , PdSn_3 и PdSn_4 . Эти данные использованы на рис. 369.

В работах [1, 2] не построена кривая растворимости Sn в Pd, однако, по их данным, все же оказалось возможным провести на рис. 369 эту границу. Растворимость Sn в Pd составляет $\sim 17\%$ (ат.) при эвтектической температуре [2]. Эвтектические концентрации соответствуют $21,2$ и $30,2\%$ (ат.) Sn [2]. Растворимость Pd в Sn меньше $0,1\%$ (ат.) [2]. Границы областей гомогенности и точки плавления Pd_3Sn и $\alpha\text{-Pd}_3\text{Sn}_2$, показанные на рис. 369, заимствованы из работы [2].

Ниже даются температуры трехфазных реакций, по [2] (в скобках, по [1]): эвтектики: 1280 (1293), 1215 (1231), перитектических реакций: 900 (929), 810 (825), 600 (617), 345 (348), 295 (309); эвтектики: 230 (229)°C. Детали превращений в твердом состоянии в диапазоне концентраций от 25 до 40% (ат.) Sn не исследовали [2].

Кристаллическая структура. У Pd_3Sn неупорядоченная г. ц. к. решетка $\sim 3,97 \text{ \AA}$ [2]. Pd_2Sn имеет ромбическую структуру типа Ni_2Si ; $a = 8,12 \text{ \AA}$, $b = 5,65 \text{ \AA}$, $c = 4,31 \text{ \AA}$ [1]. $\beta\text{-Pd}_3\text{Sn}_2$ является сверхструктурой $\alpha\text{-Pd}_3\text{Sn}_2$; $a\beta = 2a_\alpha$, $c\beta = 3c_\alpha$ [1].

В работе [1] подвергается сомнению утверждение М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [4]) о моноклинноискаженной решетке PdSn .

Показано [3], что кристаллы PdSn_2 после закалки из жидкого состояния имеют моноклинноискаженную структуру NiAs ; $a = 6,18 \text{ \AA}$, $b = 3,93 \text{ \AA}$, $c = 6,38 \text{ \AA}$, $\beta = 88,5^\circ$. После медленного охлаждения или закалки у PdSn_2 тетрагональная решетка — сочетание структур типа CaF_2 и CuAl_2 ; $a = 6,490 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 24,378 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

Согласно результатам анализа монокристалла, структура PdSn относится к г. ц. ромбической, пространственная группа D_{2h}^{18} или одна из ее подгрупп; $a = 6,47 \text{ \AA}$, $b = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 17,20 \text{ \AA}$ [1, 4].

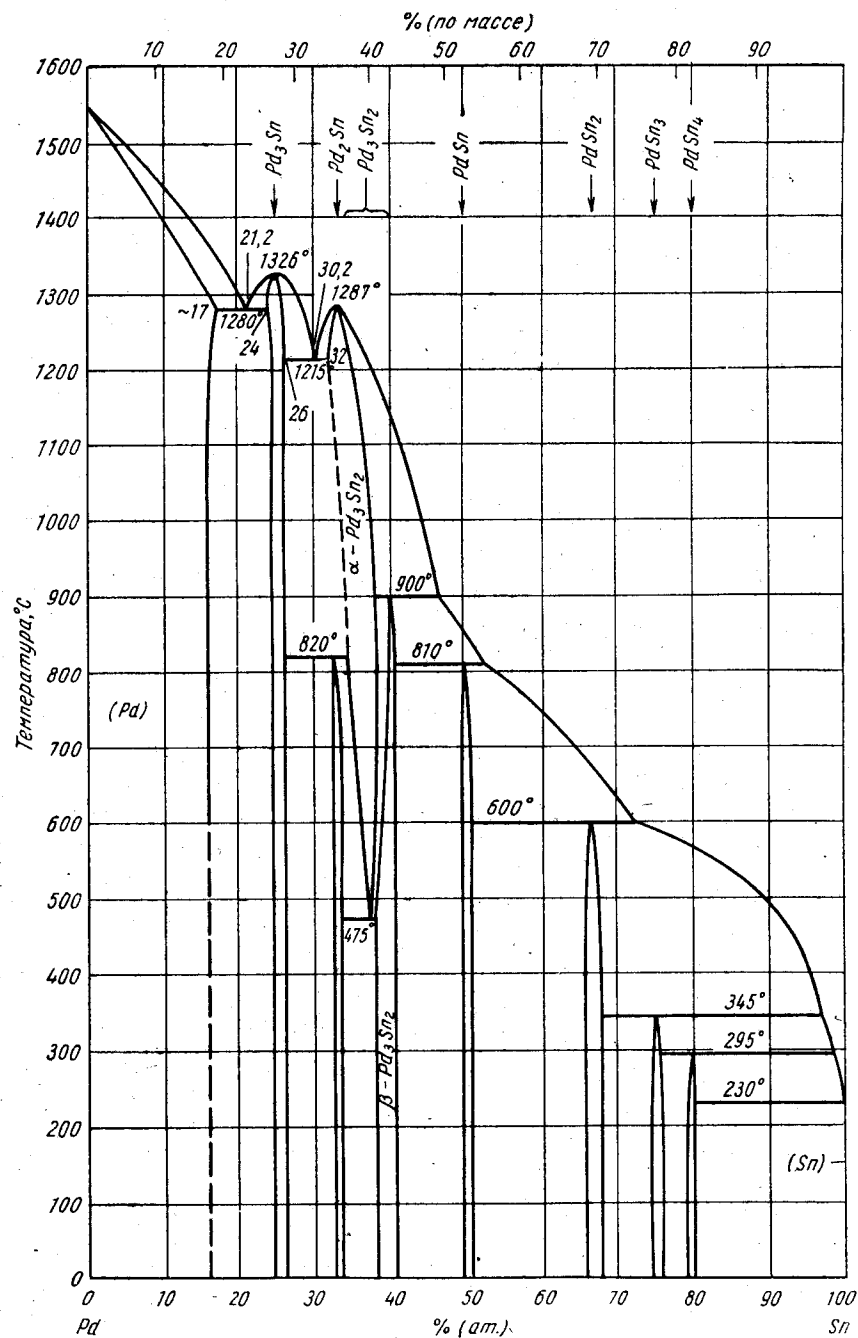


Рис. 369. Pd—Sn

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 534—540.
2. Knight J. R., Rhys. D. W. J. Less-Common Met., 1959, v. 1, p. 292—303.
3. Hellner E. Z. Krist., 1956, v. 107, p. 99—123.
4. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 360—361.

0,0855
1,9145

Pd—Sr. Палладий—стронций

Рентгеновское и металлографическое исследование [1] системы Pd—Sr позволили обнаружить конгруэнтно плавящееся соединение SrPd₅ и фазу SrPd₂. Вероятно, SrPd₅ и Pd образуют эвтектику. Другая эвтектика состоит из SrPd₅ и SrPd₂. SrPd₅ содержит 14,4% (ат.) Sr, SrPd₂ — 29,15% (ат.) Sr.

Кристаллическая структура. У SrPd₅ гексагональная структура типа CaCu₅; $a = 5,411 \text{ \AA}$, $c = 4,416 \text{ \AA}$. SrPd₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂ с периодом $7,800 [1]$ или $7,826 \pm 0,005 \text{ \AA} [2]$.

1. Heumann T., Книермейер M. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd. 290, S. 191—204.
2. Wood E. A., Compton V. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 429—433.

1,9223
0,0777

Pd—Te. Палладий—теллур *

Известны шесть теллуридов — Pd₄Te, Pd₃Te, Pd₅Te₂, Pd₂Te, PdTe и PdTe₂ [1]. Диаграмма (рис. 370) взята из работы [2]; она построена в основном по результатам термического анализа, дополненным рентгеновскими и металлографическими наблюдениями, измерениями микротвердости и электропроводности. Сплавы были приготовлены из спектрально чистого Pd и 99,999%-ного Te [2].

В работе [2] подтверждено существование описанных шести теллуридов [1]. Pd₄Te, Pd₃Te, Pd₅Te₂ и Pd₂Te образуются по перитектическим реакциям; PdTe и PdTe₂ плавятся конгруэнтно. Согласно данным термического анализа [2], PdTe и PdTe₂ образуют непрерывный ряд твердых растворов в температурном интервале 640—690° С. Фазовые равновесия между PdTe и PdTe₂ (см. рис. 370) противоречат правилу фаз, однако, поскольку в работе [2] регистрировали и солидус, и ликвидус, эти данные нельзя изменить; соответствующая область диаграммы должна быть заново исследована. В работе [1] не обнаружено неограниченной растворимости между PdTe и PdTe₂. Нонвариантная реакция, наблюдавшаяся [2] при 460° С, не обсуждается. При комнатной температуре растворимость PdTe в PdTe₂ не превышает 2% (ат.), PdTe₂ в PdTe 4% (ат.) [2]. При 400° С в Pd растворяется ~10% (ат.) Te [2], период решетки Pd увеличивается от 3,890 до 3,938 Å при 9,2% (ат.) Te. Вблизи ординаты Te при 400° С расположена эвтектическая точка [2].

При анализе монокристалла Pd₄Te установлено, что у него простейшая кубическая решетка, $a = 12,674 \text{ \AA}$ (метод порошка); ее можно подразделить на субячейки с периодом 3,16 Å, причем каждая из субячеек будет объемноцентрированной [1].

Подтверждены кристаллографические характеристики PdTe и PdTe₂; периоды гексагонального PdTe составляют [1]: $a = 4,1521 \text{ \AA}$, $c = 5,6719 \text{ \AA}$, без изменения в зависимости от состава; периоды гексагональной решетки PdTe₂: $a = 4,0365 \text{ \AA}$, $c = 5,1262 \text{ \AA}$.

В работе [3] полученные сплавлением PdTe и PdTe₂ подвергли исследованию для минералогической идентификации. По их данным [3], при 75% (ат.) Te PdTe₂ сосуществует с чистым Te, что согласуется с результатами исследования [2]. При концентрации, соответствующей формуле PdTe, между зернами этой фазы обнаружена [3] мелкодисперсная составляющая из PdTe и изотропного соединения, «которая была по виду похожа скорее не на эвтектику, а на перитектическую составляющую». В работе [3] наблюдались продукты распада вдоль

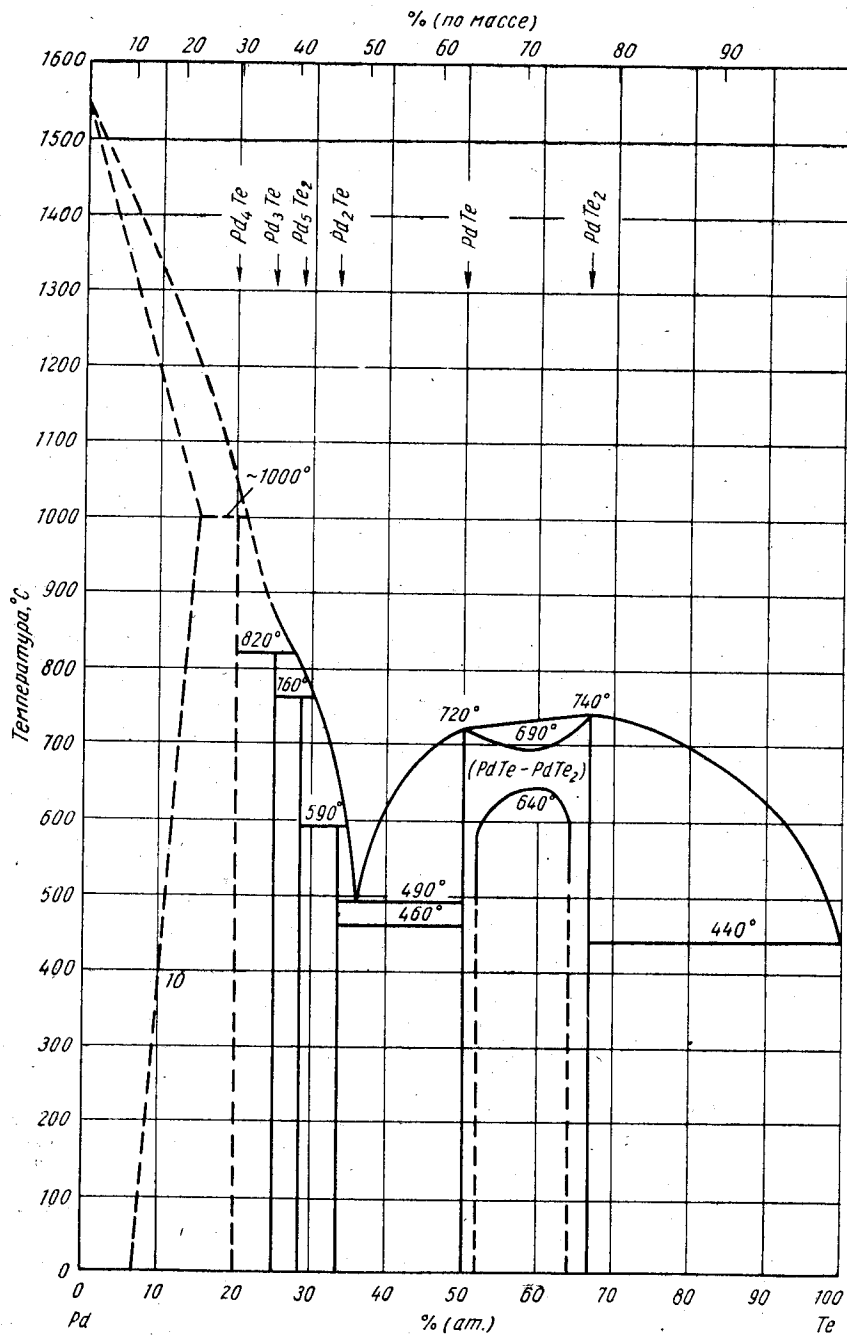


Рис. 370. Pd—Te

направлений (0001) в PdTe₂, при 60% (ат.) Te. Предполагается, что эти продукты не являются частицами PdTe, как это должно быть по диаграмме (см. рис. 370).

1. Gronvold F., Rost E. Acta Chem. Scand., 1956, v.10, p. 1620—1634.
2. Медведева З. С. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1737—1739.
3. Groeneveld Meijer W. O. J. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 646—657.

T₁ 6625
0,3375

Pd—Th. Палладий—торий

В выплавленных в дуговой печи однограммовых образцах сплавов с содержанием Pd до 33% (ат.) наиболее богата Th фаза Th₂Pd [1]. Она образует эвтектику с Th при 22 ± 1% (ат.) Pd и 1112 ± 12° С [1]. В работе [2] показано, что сплав с ~32,3% (ат.) [18% (по массе)] Pd имеет однофазную структуру; очевидно, это Th₂Pd с тетрагональной решеткой типа CuAl₂; a = 7,33₀ А, c = 5,93₀ А. У промежуточной фазы ThPd₃ гексагональная решетка типа TiNi₃; a = 5,856 А, c = 9,826 А [3].

1. Thomson J. R. Nature, 1961, v. 189, p. 217.
2. Ferro R., Capelli R. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1095.
3. D wight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.

0,3478
T₁ 6522

Pd—Ti. Палладий—титан *

Эта система была тщательно исследована в двух работах [1, 2]. В них показано существование только одной промежуточной фазы (в противоположность данным М. Хаусена и К. Андерко, т. II [1, 2]) и одной эвтектики — со стороны Ti. Однако вид диаграммы по [1] (рис. 371) и по [2] (рис. 372) существенно различается.

При построении диаграммы (рис. 371) были использованы металлографический, рентгеновский и дифференциальный термический анализы [1]. Для приготовления сплавов методом дуговой плавки использовали губку Ti и Pd чистой соответственно 99,5% и 99,9%; точка плавления применявшегося Ti была 1720° С. Обнаружено одно соединение TiPd₃, конгруэнтно плавящееся при 1720° С [1]. Искривление ликвидуса вблизи ~66% (ат.) Ti сомнительно; приведенные в работе [1] микрофотографии можно легко интерпретировать как указание на существование при этой концентрации фазы Ti₂Pd.

Диаграмма состояния (рис. 372) в основном построена на

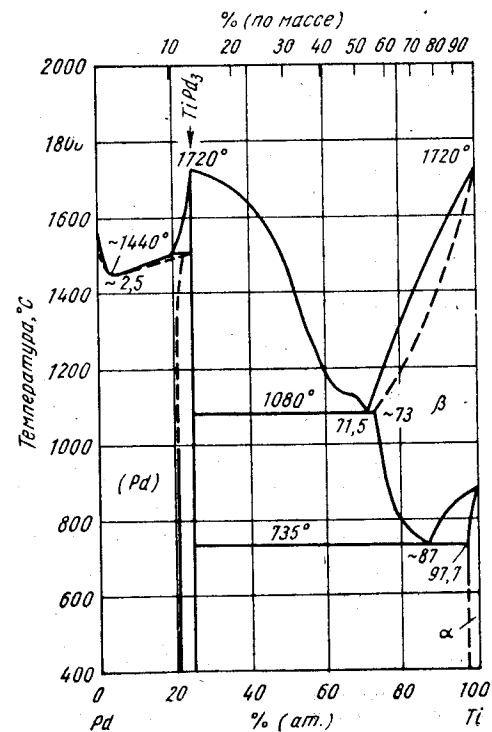


Рис. 371. Pd—Ti (1) (см. также рис. 372)

данным термического анализа с привлечением металлографии и результатов измерения физических и механических свойств. Сплавы получали дуговой плавкой иодидного Ti и высокочистого Pd. Была обнаружена единственная промежуточная фаза со стехиометрическим составом $TiPd_2$. Точка плавления использовавшегося в работе [2] Ti также была $1720^\circ C$.

Трудно понять столь большие различия некоторых данных в работах [1, 2]: если, например, в работе [1] ликвидус сплава с 25% (ат.) Ti составляет $1720^\circ C$, то во [2] он равен $1400^\circ C$. Здесь необходимо провести тщательную проверочную работу.

По данным работы [1], $TiPd_3$ имеет гексагональную решетку типа $TiNi_3$; $a = 5,489 \text{ \AA}$, $c = 8,964 \text{ \AA}$, что подтверждает данные М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]). В работе [3] показано существование соединения Ti_2Pd , которое по предварительной оценке имеет о. ц. тетрагональную решетку типа Si_2Mo ; $a = 3,090 \text{ \AA}$, $c = 10,054 \text{ \AA}$.

1. Nishimura H., Hiramatsu T. Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1958, v. 22, p. 88—91.
2. Рудницкий А. А., Бурун Н. А. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2414—2421.
3. Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 164—165.

Pd—Ti. Палладий— таллий *

$T, 7177$
 $0, 2823$

Литой сплав с составом Pd_3Ti имеет тетрагональную структуру ($L6_0$); $a = 4,12 \text{ \AA}$, $c = 3,84 \text{ \AA}$

[1]. На этом сплаве получены также сверхструктурные линии. Тетрагональная решетка, вероятно, нестабильна при комнатной температуре, поскольку при обработке Pd_3Ti в холодном состоянии структура оказалась г. ц. к. с периодом $4,03 \text{ \AA}$, причем кубическая ячейка имеет такой же объем, как тетрагональная.

1. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.

$T, 6514$
 $0, 3486$

Pd—U. Палладий—уран *

Построенный в работе [1] предварительный вариант диаграммы, основанный на данных термического, микроскопического и рентгеновского анализов, заметно отличается от приведенного М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1], рис. 612, a). Основные данные сравниваются в табл. 38.

ТАБЛИЦА 38. СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ О НОНВАРИАНТНЫХ РЕАКЦИЯХ В СИСТЕМЕ Pd—U

Изотермические превращения	По [1]	По М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [1])
Эвтектика:		
температура, $^\circ C$	996	998
содержание Pd, % (ат.)	26,3	37,4
Температура, $^\circ C$:		
эвтектоидного распада $U Pd$, $^\circ C$	950	970
эвтектоидного распада $(\gamma-U)$, $^\circ C$	738	756
$\beta \rightleftharpoons \alpha$	642	665
Растворимость в $\gamma-U$ при эвтектической температуре, % (ат.) Pd	2,2—4,4	5,0

Данные М. Хансена и К. Андерко предпочтительнее, поскольку они базируются на более исчерпывающем исследовании и лучше документированы.

В работе [2] даны значения периодов решетки палладиевого раствора.

1. Park J. J., Buzzard R. W. U. S. At. Energy Comm. TID—7526, pt. 1, 1957, p. 80—102.
2. Catterall J. A. Phil. Mag., 1957, v. 2, p. 491—498.

$0, 3210$
 $T, 6790$

Pd—V. Палладий—ванадий *

Система подробно изучена в работе [1] по 21 сплаву в диапазоне 20—90% (ат.) V. Сплавы готовили в дуговой печи и отливали в холодную форму. Термический анализ для построения линий ликвидуса и солидуса был проведен только на сплавах с концентрацией V менее 60% (ат.), так как при больших концентрациях образцы взаимодействовали с тиглем. Для построения границ фазовых областей в твердом состоянии были использованы металлографический, рентгеноструктурный и дилатометрический анализы. Диаграмма по данным работы [1] представлена на рис. 373.

Растворимость в твердом состоянии Pd в V уменьшается от максимальной — 37,5% (ат.) при $1340^\circ C$ до 15% (ат.) при $500^\circ C$. Растворимость V в твердом Pd уменьшается от 58% (ат.) при $1340^\circ C$ до ~50% (ат.) при $500^\circ C$. В твердом состоянии происходит несколько превращений. В области твердого раствора, богатого Pd, образуются две фазы: Pd_2V ниже $905^\circ C$ и Pd_3V при $815^\circ C$. Твердый раствор на основе Pd при $720^\circ C$ и концентрации V 28% (ат.) распадается по эвтектоидной реакции на $Pd_3V + Pd_2V$. Фаза PdV_3 образуется по перитектоидной реакции при $840^\circ C$.

У PdV_3 кубическая решетка, изотипная с $\beta-W$; $a = 4,815 \text{ \AA}$ [1]. Фаза Pd_3V имеет упорядоченную тетрагональную структуру, изотипную с $TiAl_3$; $a = 3,847 \text{ \AA}$, $c = 7,749 \text{ \AA}$ [1]. Эти данные подтверждаются в работе [2], по которой $a = 3,847 \text{ \AA}$, $c = 7,753 \text{ \AA}$. У Pd_2V о. ц. тетрагональная решетка; $a = 3,889 \text{ \AA}$, $c = 3,736 \text{ \AA}$ [1].

1. Köster W., Haehl W. D. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 647—649.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92. Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, 75—76.

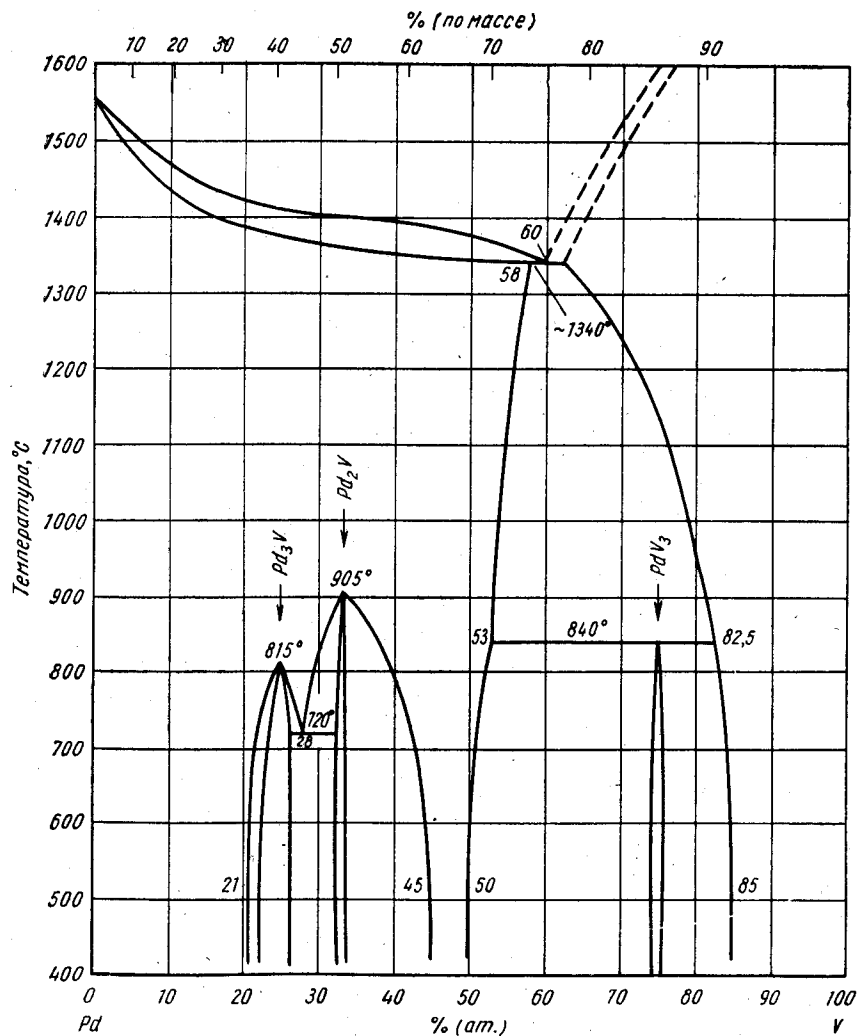


Рис. 373. Pd—V

Pd—W. Палладий—вольфрам *

1,7635
0,2365

Диаграмма на рис. 374 построена по данным работы [1], в которой использовали методы определения точки плавления, микроскопический, рентгеновский анализы, методы макро- и микротвердости и измерение э. д. с. При легировании точка плавления Pd повышается до перитектической температуры $2175 \pm 25^\circ \text{C}$ [перитектическая реакция: $(W) + \text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Pd})$]. Температуры плавления определяли по моменту появления первой капли расплава с помощью оптического пирометра на сплавах, приготовленных из порошков чистотой 99,9%, спеченных и

затем переплавленных в дуговой печи. Твердый раствор W в Pd простирается до 18,4% (ат.) [28% (по массе)] Pd. Микроскопический и рентгеновский анализы показывают, что все сплавы, вплоть до 14% (ат.) [23% (по массе)] W, являются

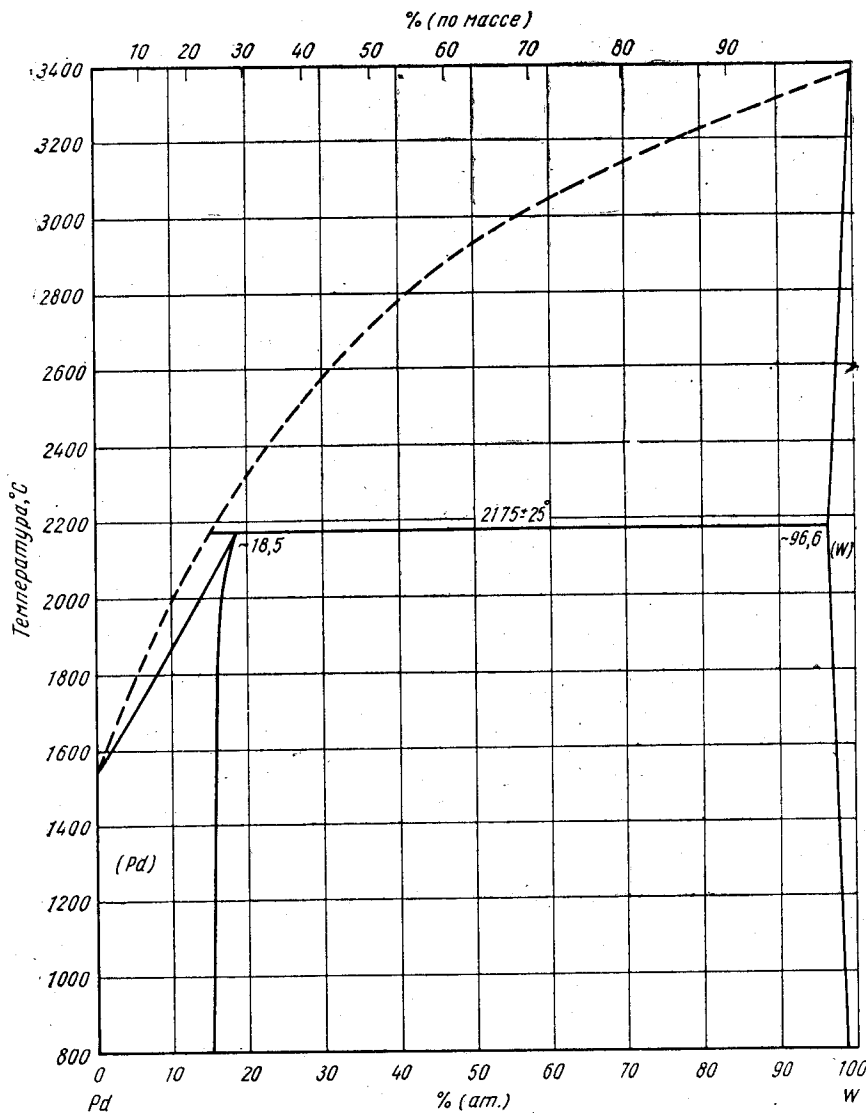


Рис. 374. Pd—W

однофазными твердыми растворами. Это согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). Твердые растворы на основе Pd имеют г. ц. к. решетку с периодами, близкими к чистому Pd.

Однофазная область твердого раствора на основе W узка. Вблизи перитектической температуры растворимость Pd в W достигает $\sim 3,40\%$ (ат.) [2% (по

массе)], а при 1500° С — 2,7% (ат.) [1,6% (по массе)]. По рентгеновским данным, в двухфазной области имеются только насыщенные твердые растворы, промежуточные фазы отсутствуют, что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2, 3]).

1. Тылкина М. А. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1471—1474.

0,0779
I,9221

Pd—Y. Палладий—иттрий

У соединения YPd₃ кубическая решетка типа AuCu₃, $a = 4,074 \text{ \AA}$ [1].

1. Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76; Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 158—162.

0,2127
I,7873

Pd—Zn. Палладий—цинк *

В работе [1] структура фазы Pd₂Zn идентифицирована как ромбическая (Pnma); $a = 5,35 \text{ \AA}$, $b = 7,65 \text{ \AA}$, $c = 4,14 \text{ \AA}$. Авторы [2] изучали растворимость Pd в жидком Zn и получили результаты, хорошо согласующиеся с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]).

Уравнение кривой растворимости между 440 и 750° С выглядит так: \lg атомн. доли Pd = $2,840 - 4,665 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 0,632 \cdot 10^{-6} T^{-2}$, где T — абсолютная температура [2].

1. Stadelmaier H. H., Hardy W. K. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 391—396.
2. Martin A. E. a. o. J. Chem. Engn. Data, 1961, v. 6, p. 596—599.

0,0681
I,9319

Pd—Zr. Палладий—цирконий *

Участок диаграммы на рис. 375 между 0 и 50% (ат.) Pd в основных чертах построен в работе [1] по результатам исследования 30 сплавов. Растворимость в твердом состоянии Pd в α -Zr меньше 0,1% (ат.) при 700° С [1]. Растворимость Pd в β -Zr при эвтектической температуре 1030° С составляет 11,5% (ат.) [1]. Растворимость Zr в Pd не определена, но период решетки твердого раствора на основе Pd, сосуществующего с богатой Pd промежуточной фазой, значительно отличается от периода чистого металла. На этом основании можно считать, что Zr в значительных количествах растворяется в Pd.

Насыщенный твердый раствор на основе β -Zr распадается по эвтектоидной реакции на α -Zr + Zr₂Pd. Эвтектоидная точка находится при $7 \pm 0,5\%$ (ат.) Pd. При закалке малолегированных сплавов из области (β -Zr) превращение проходит с образованием мартенситной фазы, изотипной с α -Zr. В более легированных сплавах [$\sim 3,5\%$ (ат.) Pd] на микроструктуре виден остаточный β -Zr, но твердость говорит о прохождении какой-то реакции. Рентгеновские исследования позволили обнаружить подавляемое образование промежуточной фазы, близкой по природе к той, которая образуется во многих Ti-сплавах.

Эвтектика образуется при $24,5 \pm 1\%$ (ат.) Pd и 1030° С. Она состоит из смеси β -Zr и Zr₂Pd. Zr₂Pd конгруэнтно плавится на ~ 5 град выше температуры эвтектической реакции (1080° С), по которой образуется смесь Zr₂Pd и ZrPd. В работе [2] подтверждено существование Zr₂Pd, точка плавления которого считается равной 1100° С. Предварительные определения ликвидуса показали, что сплав с 40% (ат.) Pd полностью расплавляется выше 1250° С, а сплав с 43,2% (ат.) Pd — выше 1390° С. Температура конгруэнтного плавления ZrPd не определена, указывается только, что она должна быть выше 1600° С.

336

Авторы исследования [1] на небольшом числе образцов показали существование соединения ZrPd₂, которое является одной из фаз эвтектики вместе с ZrPd. В работе [1] установлено также, что ZrPd₂ образуется по перитектической реакции. Фаза ZrPd₃ была впервые обнаружена в работе [3], а затем в [1]. Это наиболее богатое Pd соединение.

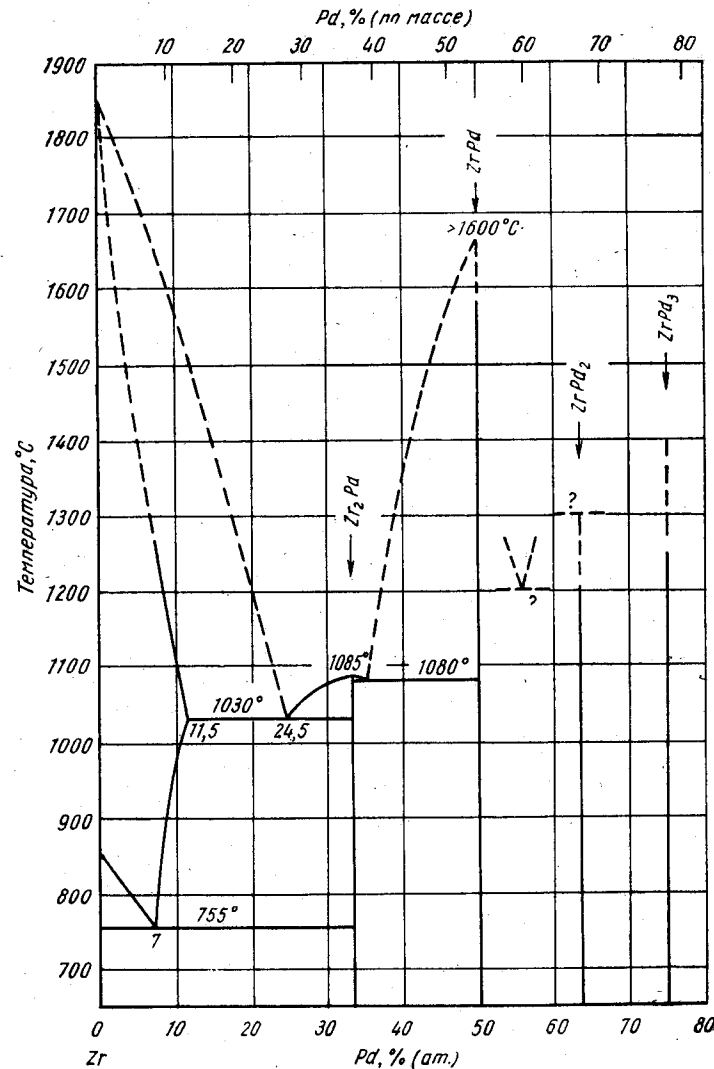


Рис. 375. Pd—Zr

У Zr₂Pd тетрагональная решетка; $a = 3,28 \text{ \AA}$, $c = 3,32 \text{ \AA}$ [2]. Автор работы [1] не согласен с этим и приписывает Zr₂Pd г. ц. тетрагональную структуру; $a = 4,66 \text{ \AA}$, $c = 3,64 \text{ \AA}$. Рентгенограмма порошка Zr₂Pd очень близка к Zr₂Cu [1]. Структура Zr₂Pd, по данным работ [4, 5], тетрагональная типа Mo₂Si; $a = 3,29 \text{ \AA}$,

$c = 11,01 \text{ \AA}$ [4]; $a = 3,306 \text{ \AA}$, $c = 10,984 \text{ \AA}$ [5]. Решетка ZrPd не могла быть идентифицирована [1] из-за сложности рентгенограммы. Структура ZrPd₂ тоже тетрагональная, типа MoSi₂; $a = 3,407 \text{ \AA}$, $c = 8,597 \text{ \AA}$ [4].

У ZrPd₃ г. к. решетка, изотипная с TiNi₃; $a = 5,612 \text{ \AA}$, $c = 9,235 \text{ \AA}$ [3].

1. Anderko K. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 681—686.
2. Nevitt M. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.
3. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
4. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 303.
5. Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 164—165.

0,3796
I,6204

Po—Sr. Полоний—стронций

Авторы работы [1], используя микрометаллургическую методику, получили соединение SrPo и идентифицировали его решетку как г. ц. к. типа NaCl с периодом $6,796 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

1. Witteman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

0,0648
I,9352

Po—Ta. Полоний—тантал

Ta не реагирует с парами Po при температурах вплоть до 700°C [1].

1. Witteman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

I,9424
0,0576

Po—W. Полоний—вольфрам

W не реагирует с парами Po при температурах вплоть до 700°C [1].

1. Witteman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

0,5068
I,4932

Po—Zn. Полоний—цинк *

Авторы работы [1], используя микрометаллургическую методику, получили соединение ZnPo и идентифицировали его структуру как г. ц. к. типа ZnS с периодом $6,309 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

1. Witteman W. G. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.

I,8584
0,1416

Pr—Pt. Празеодим—платина

У PrPt₂ г. ц. к. решетка типа MgCu₂ с периодом $7,709 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1]. PrPt₅ имеет гексагональную структуру типа CaCu₅; $a = 5,353 \text{ \AA}$, $c = 4,386 \text{ \AA}$ [3].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

338

I,7651
0,2349

Pr—Pu. Празеодим—плутоний

Диаграмма Pr—Pu сходна с Ce—Pu [1]. В более старой работе [2] также показано, что компоненты полностью растворимы в жидком состоянии, не образуют соединений, растворяются взаимно в твердом состоянии до $\sim 10\%$ (ат.), образуя диаграмму перитектического типа. Введение Pr в Pu не дает возможности закалкой зафиксировать δ -Pu при комнатной температуре.

1. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Schonfeld F. W. a. o. «Metallurgy and Fuels», Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599.
3. Gschneidner K. A. a. o. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison a. o. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,1365
I,8635

Pr—Rh. Празеодим—родий

По рентгенограмме порошка соединения PrRh₂, полученного дуговой плавкой, его структура идентифицирована как г. ц. к., изотипная с MgCu₂, $a = 7,575 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,1416
I,8584

Pr—Ru. Празеодим—рутений

По рентгенограмме порошка соединения PrRu₂, полученного дуговой плавкой, его структура идентифицирована как г. ц. к., изотипная с MgCu₂, $a = 7,624 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0,6428
I,3572

Pr—S. Празеодим—сера

Соединение PrS с точкой плавления 2230°C [1] имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $5,727 \pm 0,003$ [3], $5,739$ [4, 5] и $5,747 \text{ \AA}$ [6, 7].

Температура плавления соединения Pr₃S₄ 2100°C [8]. У него о. ц. к. решетка типа Th₃P₄ с периодом $8,589$ [8] или $8,594 \text{ \AA}$ [9].

У Pr₂S₃ три модификации: α , β и γ . α -Pr₂S₃ существует вплоть до $925 \pm 75^\circ \text{C}$, после чего переходит в β -Pr₂S₃; β -Pr₂S₃ существует от 925 ± 75 до $1300 \pm 200^\circ \text{C}$, а затем переходит в γ -Pr₂S₃, который плавится при 1795°C [1, 8, 10]. Кристаллическая структура α - и β -Pr₂S₃ не была установлена; у γ -Pr₂S₃ о. ц. к. решетка типа Th₃P₄ (Pr₃S₄ с вакансиями) с периодом $8,592$ [8] или $8,594 \text{ \AA}$ [10].

Соединение PrS₂ плавится при 1780°C [1, 10]. Его решетка кубическая типа LaS₂ с 8 формульными единицами на элементарную ячейку, $a = 8,08 \text{ \AA}$ [10, 11].

1. Picon M. C. a. o. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16 Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 685, см. [2].
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
3. Iandelli A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887.
4. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

22*

339

- I a n d e l l i A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.
- P i c o n M., P a t r i e M. Compt. Rend., 1956, v. 242, p. 1321—1324.
- G a u m e - M a h n F. Bull. Soc. Chim. France, 1956, p. 1862—1867.
- P i c o n M. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1960, v. 26, p. 221—228.
- P i c o n M., E l a h a u t J. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 2074—2076.
- P i c o n M., P a t r i e M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 1769—1772.
- F l a h a u t J. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1917—1920.

0,2515
T, 7485

Pr—Se. Празеодим—селен

Pr_2Se_3 и Pr_2Se_4 идентифицированы в работе [1]. Фаза Pr_2Se_4 получена по транспортной реакции [2]. Ее область растворимости начинается от состава $\text{Pr}_2\text{Se}_{3,6}$, который находится в равновесии с Pr_2Se_3 . У Pr_2Se_4 тетрагональная решетка; $a = 8,39 \text{ \AA}$, $c = 8,46 \text{ \AA}$; $\text{Pr}_2\text{Se}_{3,6}$ также имеет тетрагональную структуру; $a = 8,35 \text{ \AA}$, $c = 8,47 \text{ \AA}$ [2].

При 1200—1700°С образуется область твердых растворов между Pr_2Se_3 и Pr_2Se_4 [3]. У этих растворов о. ц. к. решетка типа Th_3P_4 с присущими ей вакансиями в местах расположения атомов Pr, $a = 8,927 \text{ \AA}$ для Pr_2Se_4 .

Соединение PrSe было получено прямой реакцией между компонентами при 1000—1100°С [4] и при восстановлении окисла алюминием в присутствии Se [5]. У PrSe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,947 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [4] или $5,952 \text{ \AA}$ [5].

- K l e m m W., K o s z y A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd 233, S. 84—96.
- V e n a c e r r a f A. a. o. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 1672—1675.
- V e n a c e r r a f A., G u i t t a r d M. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2012—2014.
- I a n d e l l i A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69. «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.
- G u i t t a r d M., V e n a c e r r a f A. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2589—2591.

0,7004
T, 2996

Pr—Si. Празеодим—кремний

PrSi_2 претерпевает полиморфное превращение при $-120 \pm 15^\circ \text{C}$ [1]. Ниже этой температуры структура ромбическая; $a = 4,23 \text{ \AA}$, $b = 4,20 \text{ \AA}$, $c = 13,68 \text{ \AA}$ (-130°C); выше этой температуры решетка тетрагональная (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) типа ThSi_2 ; $a = 4,20 \text{ \AA}$, $c = 13,76 \text{ \AA}$ [1].

Сообщается [2] о существовании гексагонального соединения со стехиометрическим составом вблизи Pr_2Si_3 , изоморфного с подобными соединениями в системах La—Si, Ce—Si, Nd—Si, Gd—Si, Ho—Si; $a = 9,63 \text{ \AA}$, $c = 7,09 \text{ \AA}$.

- P e r r i J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 616—619; P e r r i J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 2073—2074.
- G r i n t h a l R. D. WADC Tech. Rept. 53—190, pt. IV, May, 1958; см. Г ш н е й д н е р К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,0745
T, 9255

Pr—Sn. Празеодим—олово *

В работе [1] подтверждена кубическая структура PrSn_3 и дается период $4,714 \text{ \AA}$.

340

- I a n d e l l i A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic compounds. Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp., 1959, v. 1, N 9, paper 3F, 11 p.

T, 8915
0,1085

Pr—Ta. Празеодим—тантал

При плавке в танталовом тигле Pr растворяет $< 0,04\%$ (ат.) [0,05% (по массе)] Ta. В системе нет интерметаллических соединений. Растворимость в твердом состоянии Ta в Pr мала [1].

- S p e d d i n g F. H., D a a n e A. H. Metallurgy and Fuels, chap. V, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 1, Pergamon Press; N. Y., 1956, p. 413. см. Г ш н е й д н е р К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,0431
T, 9569

Pr—Te. Празеодим—теллур

У PrTe г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 6,322 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [1].

- I a n d e l l i A. Gazz. Chim. Ital., 1955, v. 85, p. 881—887; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

T, 7834
0,2166

Pr—Th. Празеодим—торий

Предварительные данные [1] показывают, что добавки Pr снижают температуру полиморфного превращения Th. Температура плавления богатых Th сплавов уменьшается при введении Pr [1].

- K a t o H., C o p e l a n d M. I. U. S. At. Energy Comm. USBM—U—887, (OPR 13), 1961, p. 10.

0,4686
T, 5314

Pr—Ti. Празеодим—титан

Показана несмешиваемость в жидком состоянии [1].

- V e s k R. Неопубликованные данные, Denver Research Institute; см. К. Е. Лундин. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

1,8385
0,1615

Pr—Tl. Празеодим—таллий *

У PrTl кубическая решетка типа CsCl с периодом $3,869 \text{ \AA}$ [1—3] (приведенные в работе [1] значения периодов в ангстремах на самом деле имеют размерность «X»). PrTl₃ имеет кубическую решетку типа AuCu₃ с периодом $4,747 \text{ \AA}$ [2—4]. Период решетки PrTl, по [2], отличается от данных [1—3].

- I a n d e l l i A. Atti Congr. Intern. Chim., 10, Rome, 1938, v. 2, p. 688—694.
- I a n d e l l i A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl. 16, Paris, 1957; Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 351—40.
- I a n d e l l i A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit., Proc. Simp., v. I, 1959, N 9, Paper 3F, 11 p.
- I a n d e l l i A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

341

Pr—U. Празеодим—уран *

Подтверждена несмешиваемость в жидком состоянии [1, 2]. В работе [1] химическим анализом сосуществующих расплавов определены значения взаимной растворимости в жидком состоянии (табл. 39).

ТАБЛИЦА 39. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ Pr И U
В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Температура °C	Растворимость Pr в U		Растворимость U в Pr	
	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)
По данным [1]				
1250	0,66	0,39	1,22	2,02 _а
1225	0,54	0,32	1,04	1,74 _а
1200	0,51	0,30	1,18	1,98 _а
1175	0,46	0,27	0,90	1,50 _а
1150	0,38	0,22	0,92	1,55 _а
1100	—	—	0,71	1,18 _а
1000	—	—	0,63	1,06 _а
По данным [2]				
1250	0,67	0,4	1,31	2,2
1150	0,34	0,2	—	—
1000	—	—	0,59	1,0

1. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.
2. Wilhelm H. A., Nuclear Fuels Newsletter, WASH—704, December 1957 (classified); см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 57.

Pr—V. Празеодим—ванадий

Общие особенности системы были изучены в работе [1], где показано отсутствие промежуточных фаз и существование большей области расслоения в жидком состоянии. Малые добавки Pr практически не изменяют температуры плавления V. Растворимость в жидком состоянии Pr в V очень мала, а V в Pr заметнее, о чем свидетельствует появление дендритов V в богатом Pr расплаве после кристаллизации. Отжиг при 950° C не приводит к выделению Pr из твердого V; следовательно, растворимость Pr в V должна быть очень малой. Расслоение в жидком состоянии описано также в работе [2].

1. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69 pp.; Komjathy S. J. Less-Common Met., 1961, 3, p. 468—488.
2. Лундин К. Е., Клодт Д. Неопубликованные данные, см. К. Е. Лундин. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана Изд-во «Металлургия», 1965.

Pr—Y. Празеодим—иттрий

Сплав с 50,3% (ат.) Y по рентгенограмме порошка был идентифицирован как δ-фаза (с г. к. структурой Sm); $a = 3,648 \pm 0,007$ А, $c = 26,41 \pm 0,04$ А [1].

1. Valletta R. M. Ph. D. Thesis, Iowa State University of Science and Technology, 1959, 88 p.; Dissertation Abstr., 1960, v. 20, p. 3539.

Pt—Rh. Платина—родий *

По данным работы [1] и М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [6]), при 20—25% (ат.) Rh на концентрационной кривой магнитной восприимчивости наблюдается резкий излом, который можно интерпретировать как разрыв на кривой растворимости по аналогии с системами Pt—Ig, Pd—Th и Pd—Ig. Для этого разрыва растворимости предсказывается критическая температура 780° C [2]. Результаты измерения [3] коэффициента деформационной чувствительности (изменение электросопротивления в зависимости от деформации) в сплавах с содержанием Rh до 30% (ат.) подтверждают образование метастабильных твердых растворов, фиксирующихся при закалке. Полиморфные превращения в чистом Rh описаны в работах [1, 4—7]. Данные высокотемпературных определений периода решетки [8] не согласуются с результатами работы [9]. Здесь необходимы дальнейшие исследования.

1. Darling A. S. Platinum, Metals Rev., 1961, v. 5, p. 58—65.
2. Raub E. J. Less-Common Met., 1959, v. 1, p. 3—18; см. [1].
3. Савицкий Е. М., Правоверов Н. Л. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2776—2780.
4. Jaeger F. M., Zaanstra J. E. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1931, v. 34, p. 15—32; см. [1].
5. Dixon E. T. Phys. Rev., 1931, v. 38, p. 6; см. [1].
6. Jaeger F. M., Rosenbohm E. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1931, v. 34, p. 85—99; см. [1].
7. Рудницкий А. А. и др. Изв. сектора платины и других благородных металлов, ИОНХ АН СССР, 1955, т. 29, с. 183—189.
8. Raub R. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd. 50, S. 428—431; см. [1].
9. Vale E. S. Platinum Metals Rev., 1958, v. 2, p. 61—63; см. [1].

Pt—S. Платина—сера *

Подтверждено [1, 2], что у PtS тетрагональная структура (B17) и более точно определены значения периодов решетки: $a = 3,4700$ А, $c = 6,1096$ А (период a , по данным М. Хансена и К. Андерко, т. II [3], равен $\sqrt{2}a$ по [1, 2]). Периоды решетки не изменяются с концентрацией, и поэтому область гомогенности PtS не может быть большой. Получить PtS из жидкой Pt оказалось невозможно, так как PtS вместо плавления разлагается.

Уточненные значения периодов гексагональной решетки PtS₂ типа CdI₂ составляют: $a = 3,5432$ А, $c = 5,0388$ А [1, 2]. Узкая область гомогенности фазы PtS₂ была установлена [2] по изменению периода c в сплавах от PtS_{2,00} до PtS_{3,00}.

Предполагаемые в работе [3] соединения Pt₂S₆ и Pt₂S₃ не были обнаружены в работах [1, 2, 4] и приводимой М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]).

1. Kjekshus A. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 159—166.
2. Gronvold F. a. o. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1879—1893.
3. Schneider R. Ann. Physik, 1869, Bd. 138, S. 604, 1873, Bd. 148, S. 625; см. [2].
4. Kjekshus A., Gronvold F. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 1767—1774.

Pt—Sc. Платина—скандий

В системе образуется соединение Pt₃Sc [1]. У него кубическая решетка типа Cu₃Au с периодом 3,958 А.

1. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.

Полученное в работе [1] соединение $PtSe_{0,80}$ было идентифицировано как «моноселенид»; у него моноклинная решетка; $a = 6,5806 \text{ \AA}$, $b = 4,6248 \text{ \AA}$, $c = 11,145 \text{ \AA}$, $\beta = 78,40^\circ$; точка плавления $1055 \pm 15^\circ \text{ C}$. Небольшие изменения периодов решетки $PtSe_{0,80}$ в интервале $PtSe_{0,70-0,85}$ указывают на узкую область гомогенности этого соединения [2].

Подтверждены [1, 2] известные данные о кристаллической структуре $PtSe_2$; уточнены периоды: $a = 3,7278 \text{ \AA}$, $c = 5,0813 \text{ \AA}$. У $PtSe_2$ нет заметной области гомогенности, однако возможны небольшие изменения состава $PtSe_2$ с температурой [2]. Термическое расширение $PtSe_2$ анизотропно [3].

Se практически нерастворим в Pt, что доказывают [2] неизменностью периода решетки Pt в сплаве с 33,33% (ат.) Se, в котором (Pt) находится в равновесии с $PtSe_{0,80}$.

1. Kjekshus A. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 159—166.
2. Gronvold a. o. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1879—1893.
3. Kjekshus A., Gronvold F. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 1767—1774.

В работе [1] методом высокотемпературной металлографии подтверждено существование эвтектики в богатой Pt области системы. Сообщаемая [1] эвтектическая температура 830° C хорошо согласуется с приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II). Однако, по данным работ [2, 3], эвтектика может состоять из (Pt) и Pt_3Si , а не Pt_5Si_2 , как указывается М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]). У Pt_3Si моноклинная решетка, изотипная с Pt_3Ge ; $a = 7,71_8 \text{ \AA}$, $b = 7,77_3 \text{ \AA}$, $c = 7,77_8 \text{ \AA}$, $\beta = 88,15^\circ$ [2]. Высокотемпературная модификация Pt_2Si имеет решетку типа Fe_2P ; $a = 6,43_6 \text{ \AA}$, $c = 3,56_9 \text{ \AA}$ [2]. При комнатной температуре у этого соединения тетрагональная структура; $a = 5,55_4 \text{ \AA}$, $c = 5,92_3 \text{ \AA}$ [2]. Последние данные подтверждают больший размер ячейки Pt_2Si по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [6]).

1. Reinacher G. Rev. Met. (Paris), 1957, v. 54, p. 321—336.
2. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 303.
3. Aronsson B. Arkiv Kemi, 1960, Bd 16, S. 379—423.

Микроскопическое и рентгеновское исследование [1] системы показало существование двух промежуточных фаз: $SrPt_2$ и $SrPt_5$.

Последняя плавится инконгруэнтно. Если сплав состава $SrPt_5$ быстро охладить, образуется метастабильная эвтектика из Pt и $SrPt_5$. После отжига при 1600° C в течение 6 ч на фоне эвтектики появляются кристаллы $SrPt_5$. Эти структурные изменения происходят при концентрациях Sr вплоть до 33,3% (ат.).

Кристаллическая структура. У $SrPt_5$ гексагональная решетка $CaCu_5$, $a = 5,397 \text{ \AA}$, $c = 4,364 \text{ \AA}$. $SrPt_2$ имеет г. ц. к. решетку типа $MgCu_2$ [1, 2], с периодом $7,742$ [1] или $7,777 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2].

1. Neumann T., Kniepmeyer M. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd 290, S. 191—204.
2. Wood E. A., Compton V. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 429—433.

В работе [1] изучено 11 сплавов с составами в диапазоне 0—50% (ат.) Ta в литом состоянии и после отжига при 1500 и 1000° C . Растворимость в твердом состоянии Ta в Pt составляет ~ 90 и $\sim 80\%$ (ат.) (?) при соответственно 1500 и 1000° C . Сообщается о существовании трех соединений: Pt_4Ta , Pt_3Ta и Pt_2Ta . Pt_4Ta , обнаруженное только при 1500° C , имеет тетрагональную решетку; $a = 8,58 \text{ \AA}$, $c = 10,60 \text{ \AA}$; у Pt_3Ta также тетрагональная структура; $a = 6,45 \text{ \AA}$, $c = 6,98 \text{ \AA}$. Показано, что Pt_2Ta плавится конгруэнтно. Указывается также на существование в системе конгруэнтно плавящейся фазы [2].

Сплав с 75% (ат.) Ta однофазен [3]. У М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]) сплав этого состава идентифицирован как тетрагональная σ -фаза.

1. Browning B. D. Master's Thesis, Air Force Institute of Technology, Wright Patterson Air Force Base, Rept. GAW/Mech 61—1, 69 p. AD269424, 1961, 71 p.
2. Knapp A. G. J. Less-Common Met., 1960, v. 2, p. 113—124.
3. Geller S. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1502—1504.

Подтверждено существование промежуточных фаз: $PtTe_2$ [1—3] и $PtTe$ [1, 4, 5]. Температура плавления $PtTe$ $925 \pm 15^\circ \text{ C}$ [1]. При изучении взаимодействия Te с проволокой из спектрографически чистой Pt обнаружено, что при 700 и 825° C образуется сразу и $PtTe_2$ и $PtTe$, а при 900° C — только $PtTe$. Термическое расширение $PtTe_2$ между 20 и 950° C анизотропно [2]. Описанная М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]) фаза Pt_2Te не была обнаружена [4].

Кристаллическая структура. Более точные значения периодов гексагональной решетки $PtTe_2$ составляют: $a = 4,0259 \text{ \AA}$, $c = 5,2209 \text{ \AA}$ [1—4]. У $PtTe$ ромбическая решетка, $a = 6,6144 \text{ \AA}$, $b = 5,6360 \text{ \AA}$, $c = 11,865 \text{ \AA}$ [1, 4], однако, по данным работы [5], это соединение имеет гексагональную структуру $NiAs$; $a = 4,111 \text{ \AA}$, $c = 5,446 \text{ \AA}$.

1. Kjekshus A. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 159—166.
2. Kjekshus A., Gronvold F. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 1767—1774.
3. Groeneveld Meijer W. O. I. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 646—657.
4. Gronvold F. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1879—1893.
5. Groeneveld Meijer W. O. J. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 693—696.

При исследовании [1] серии сплавов с концентрацией до 33% (ат.) Pt с помощью рентгеновского и металлографического анализов обнаружено хрупкое соединение Th_7Pt_3 , которое входит в эвтектику вместе с (Th) при $17,5 \pm 0,5\%$ (ат.) Pt (эвтектическая температура $1242 \pm 12^\circ \text{ C}$). Промежуточная фаза $ThPt_3$ была выделена металлографически [2], но ее структура не была определена.

Кристаллическая структура. У Th_7Pt_3 гексагональная решетка, изотипная с Th_7Fe_3 ; $a = 10,126 \text{ \AA}$, $c = 6,346 \text{ \AA}$ [1].

1. Thomson J. R. Nature, 1961, v. 189, p. 217.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.

Pt—Ti. Платина—титан *

Диаграмма на рис. 376 построена с применением металлографического, рентгеновского и дифференциального термического анализом. Сплавы готовили дуговой плавкой губчатого 99,5%-ного Ti и 99,99%-ной Pt. У использовавшегося Ti точка плавления была 1720° С.

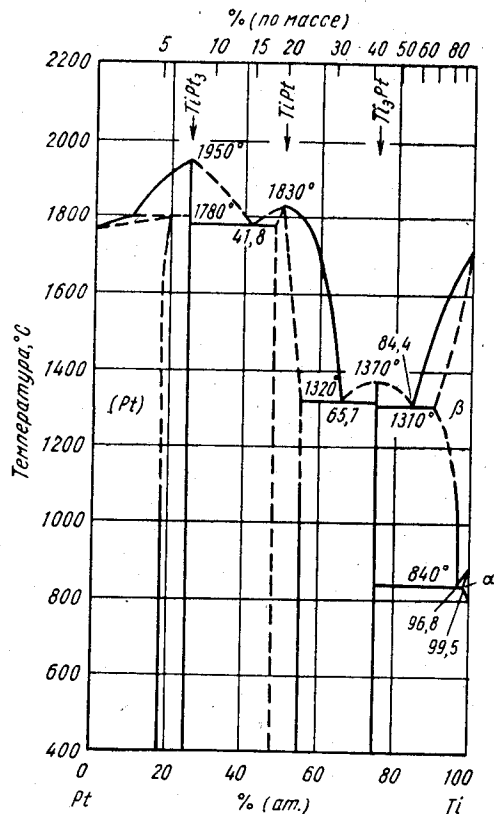


Рис. 376. Pt—Ti

ского, рентгеноструктурного и металлографического анализом. Идентифицированы четыре соединения: Pt₃U, Pt₂U, Pt₂U и PtU, но периоды их решеток не определены. Pt₂U разлагается перитектически при 1220° С [2].

В работе [3] измерены периоды ромбической решетки Pt₂U: $a = 5,60 \text{ \AA}$, $b = 9,68 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \text{ \AA}$, эти результаты противоречат данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [3]).

1. Park J. J., Fickle D. P. J. Res. Natl. Bur. Std., 1960, A64, p. 107—117; U. S. At. Energy Comm. NBS—5946, 1958, 30 p.
2. Park J. J., Buzzard R. W. U. S. At. Energy Comm. TID—7526, 1959, pt. 1, p. 89—102; TID—7502, 1960, pt. 1, p. 191—194.
3. Hatt B. A., Williams G. I. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 655—657.

Были обнаружены три соединения: TiPt₃ и Ti₃Pt с узкими областями гомогенности и TiPt с более широкой областью существования. Результаты работы [1] отличаются от данных М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), где говорится о существовании TiPt₃, Ti₃Pt и Ti₃Pt и отсутствии фазы TiPt. Подтверждена г. ц. к. структура TiPt₃, $a = 3,916 \text{ \AA}$, и кубическая структура β -W у Ti₃Pt, $a = 5,024 \text{ \AA}$ [1]. Приведенные значения периодов согласуются с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]).

В работе [2] приготовлен сплав эквипотомного состава и в нем не обнаружено фаз с о. ц. к. решеткой или структурой CsCl.

1. Nishimura H., Hiramoto T. Nippon Kinzoki Gakkaishi, 1957, v. 21, p. 469—473.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 21, p. 283—286.

Pt—U.
Платина—уран *

1,9138
0,0862

Диаграмма на рис. 377 построена [1] с использованием Pt и U чистой 99,5% и ~99,9 соответственно методами термического, рентгеноструктурного и металлографического анализом. Идентифицированы четыре соединения: Pt₃U, Pt₂U, Pt₂U и PtU, но периоды их решеток не определены. Pt₂U разлагается перитектически при 1220° С [2].

% (по массе)

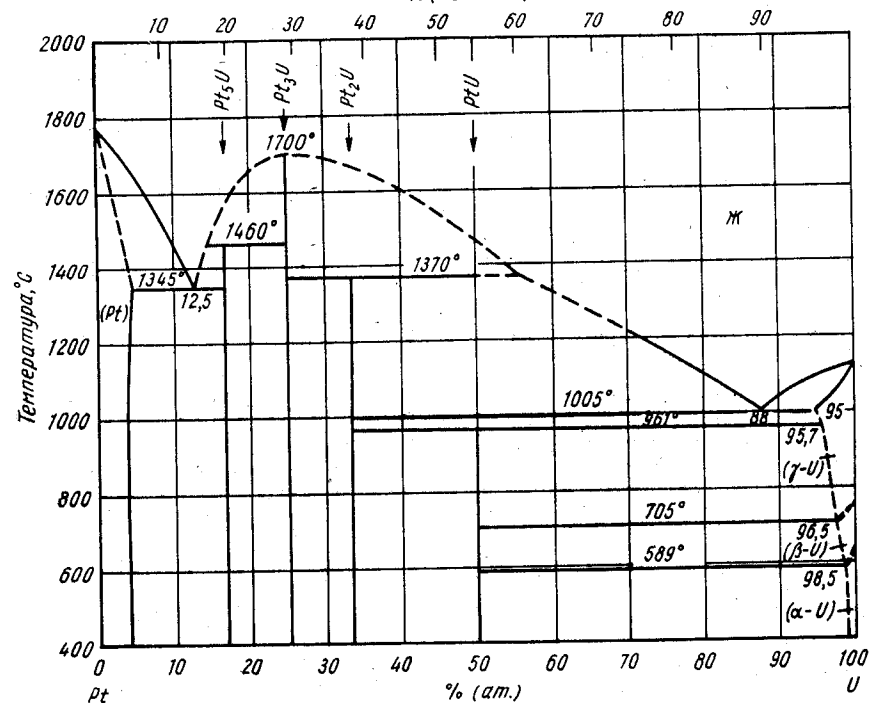


Рис. 377. Pt—U

0,5834
1,4166

Pt—V. Платина—ванадий *

Фаза Pt₃V имеет тетрагональную решетку, изотипную с TiAl₃; $a = 3,861 \text{ \AA}$, $c = 7,824 \text{ \AA}$ [1]. Вновь подтверждена структура β -W у PtV₃, $a = 4,814 \text{ \AA}$ [2]. В системе Pt—V отсутствуют фазы со структурой CsCl [3]. В сплаве с эквипотомным составом не обнаружено фаз со структурой о. ц. к. или CsCl.

1. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133; Geller S. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 885. Цитируется неопубликованная работа 1955 г., где получен период $a = 4,815 \text{ \AA}$.
3. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,0259
1,9741

Pt—W. Платина—вольфрам *

В работе [1] подтверждено отсутствие промежуточных фаз. Сплавы с 25 и 50% (ат.) W двухфазны [1], что противоречит опубликованной диаграмме. Возможно, это связано с нерасплавлением W при получении сплавов.

1. Knapp A. G. J. Inst. Met., 1958—59, v. 87, p. 28—32.

0,3415
Г, 6585

Pt—Y. Платина—иттрий

У YPt_2 г. ц. к. решетка типа $MgCu_2$ с периодом $7,590 \pm 0,001$ [1] или $7,607$ А [2, 3]. Соединение YPt_3 имеет кубическую решетку типа $AuCu_3$ с периодом $4,075$ А [2, 4]. Решетка YPt_5 идентифицирована как гексагональная типа $CaCu_5$, $c/a = 0,839$ [2].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.
3. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
4. Dwight A. E. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.

0,4751
Г, 5249

Pt—Zn. Платина—цинк *

При осаждении Zn на Pt (после отжига при 100° С или комнатной температуре) обнаружено соединение $PtZn$. Его структура «соответствовала» сообщениям, опубликованным ранее (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), т. е. была г. ц. тетрагональной типа $CuAu$. Сообщается [1] также о присутствии слабых линий Pt_2Zn_2 . Неизвестно, однако, на основании каких данных определена эта формула. Возможно, что речь идет об описанной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]) фазе Pt_3Zn .

1. Uhlig H. H. a. o. Acta Met., 1955, v. 3, p. 302—304.

0,3305
Г, 6695

Pt—Zr. Платина—цирконий *

Диаграмма (рис. 378) построена по данным металлографического и рентгеновского анализов [1]. Точки плавления определяли визуально по моменту появления жидкости. Сплавы готовили дуговой плавкой иодидного Zr и высококистистой Pt. В работе [1] достаточно подробно изучена область диаграммы от 50 до 100% (ат.) Zr, другая половина системы — весьма поверхностно. Концентрация критических точек определена с точностью $\sim \pm 1\%$ (по массе) Pt.

Хотя металлографически установлены области существования трех соединений [1], данные об их кристаллической структуре не приводятся. Исследование сплава эквивалентного состава показало, что $ZrPt$ имеет структуру не о. ц. к. и не $CsCl$ [2].

В работах [3, 4], так же как и у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), показано существование фазы $ZrPt_3$. При значительном общем загрязнении ее кислородом [$6,000 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе)] стабилизируется г. ц. к. решетка типа Ti_2Ni , $a = 12,574 \pm 0,006$ А [3].

1. Kendall E. G. a. o. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 445—452.
2. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
3. Nevitt N. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.
4. Nowotny H. Z. Metallkunde, 1942, Bd. 34, S. 237—241; см. в книге «Metallurgy of Zirconium», eds. B. Lustman, F. Kerze. National Nuclear Energy Series, Div. VII, v. 4, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1955, p. 469.

0,1136
Г, 8864

Pu—Re. Плутоний—рений

Богатое Pu соединение $PuRe_2$ образует эвтектику с Pu [1]. У $PuRe_2$ гексагональная решетка типа $MgZn_2$; $a = 5,396 \pm 0,001$ А, $c = 8,729 \pm 0,001$ А [2, 3].

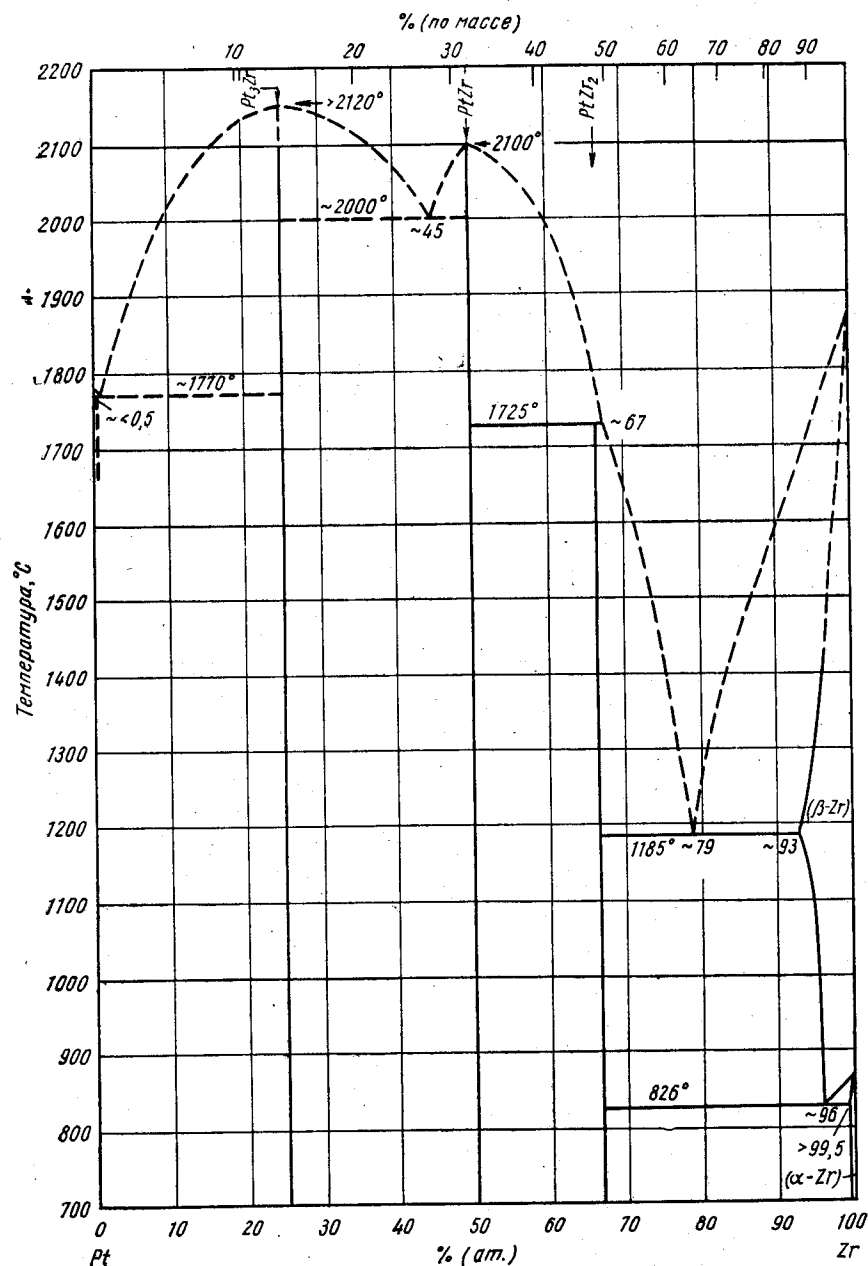


Рис. 378. Pt—Zr

1. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Ellinger F. H., Там же, p. 281—308.
3. Schonfeld F. W. а. о. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599.

0,3791
1,6209

Pu—Ru. Плуто́ний—руте́ний

Фазовые равновесия в этой системе изучены в работах [1—3]. Диаграмма на рис. 379 взята из работы [1]. Она хорошо согласуется с данными исследования [2] в области, богатой Pu (см. вставку на рис. 379). Температура перитектоид-

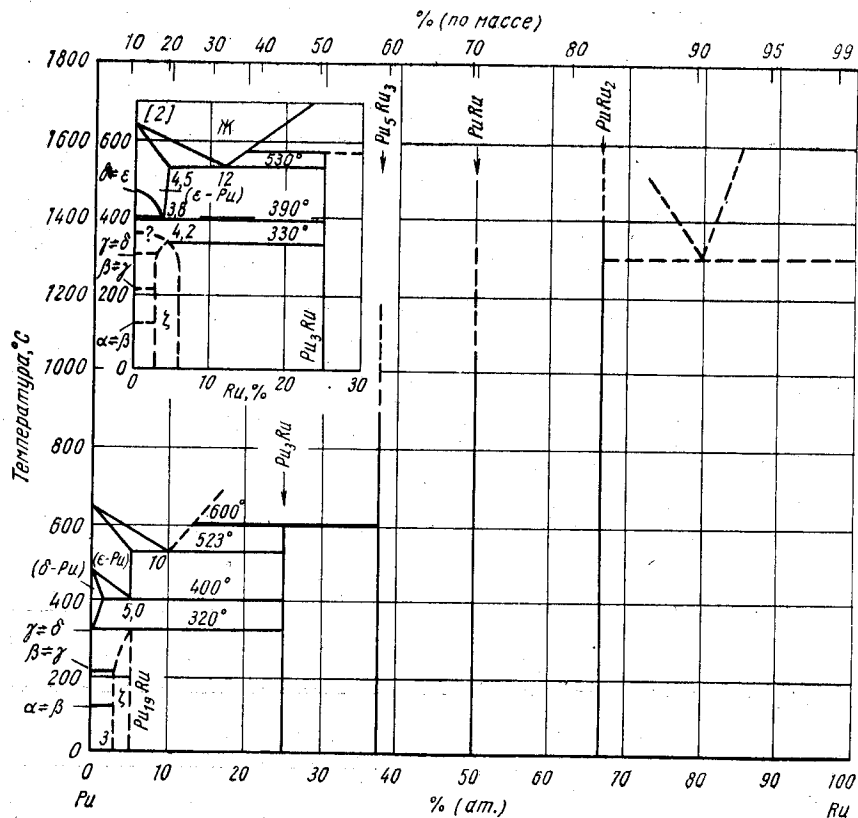


Рис. 379. Pu—Ru

ного образования $Pu_{19}Ru$ равна $320^\circ C$ [1], что находится в пределах ошибки определения известной температуры $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращения в Pu ($319 \pm 5^\circ C$); в результате на диаграмме появилась горизонталь, на которой сосуществуют четыре фазы. По данным [2], температура превращения $\gamma \rightleftharpoons \delta$ ниже и имеется область $\delta + \zeta$ ($Pu_{19}Ru$), что разрешает явное противоречие в работе [1], однако фазовую границу выше точки образования соединения нельзя увязать с предпола-

350

гаемым фазовым равновесием. Существование растворимости у соединения $Pu_{19}Ru$, по данным [2], подтверждается и в работе [3], согласно которой предельная растворимость со стороны Pu составляет 3% (ат.) Ru. Авторы работы [1] использовали методы оптической и рентгеновской металлографии, термический и дилатометрический анализы; в работе [2] применяли термический и дилатометрический анализы сплавов, приготовленных из высокоочищенного Pu [сумма примесей 0,03% (по массе)] и 99,995%-ного Ru. В системе имеется пять интерметаллических соединений: $Pu_{19}Ru$, Pu_3Ru , Pu_5Ru_3 , $PuRu$ и $PuRu_2$ [1, 4]. В работе [3] подтверждены температуры перитектического образования и эвтектической реакции в области вблизи Pu, сообщаемые ранее [1]. Температура перитектоидной реакции, по которой образуется $Pu_{19}Ru$, составляет $323 \pm 3^\circ C$ [3], что также хорошо согласуется с [1]. Данные об эвтектике Ru + Pu_2Ru , показанные на рис. 379, являются предварительными [1].

У PuRu кубическая решетка типа CsCl [1, 4] с периодом 3,363 Å [1]; PuRu₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂ [1, 4] с периодом 7,476 [1] или $7,474 \pm 0,001$ Å [1].

1. Schonfeld F. W. а. о. Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Core R. G. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1961, p. 280—289.
3. Ellinger F. H. Там же, p. 320.
4. Benson E. M., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 75—76.

0,8777
1,1223

Pu—S. Плуто́ний—се́ра *

Описаны два соединения, образующиеся в этой системе: PuS с г. ц. к. решеткой, изотипной с NaCl, $a = 5,536 \pm 0,001$ Å [1], и Pu₂S₃ нестехиометрического состава с о. ц. к. решеткой типа Th₃P₄, $a = 8,4543 \pm 0,0005$ Å [2].

1. Zachariassen W. H. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 291—296.
2. Zachariassen W. H. Acta Cryst., 1948, v. 1, p. 265—268; 1949, v. 2, p. 57—60.

0,7310
1,2690

Pu—Sc. Плуто́ний—скандий

Добавка $2,75 \pm 0,25\%$ (ат.) Sc способствует фиксации δ -Pu при комнатной температуре после закалки [1].

1. Gschneidner K. A. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. F. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,9298
1,0702

Pu—Si. Плуто́ний—кремний

Идентифицированы пять соединений: PuSi, Pu₂Si₃, PuSi₂ и два соединения в интервале 30—40% (ат.) Si, которым

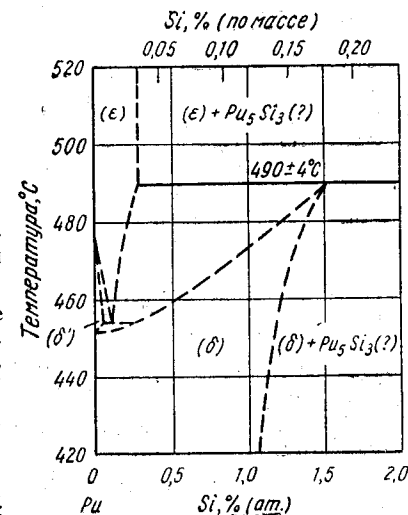


Рис. 380. Pu—Si

351

ориентировочно приписаны формулы Pu_5Si_3 и Pu_3Si_2 [1]. Pu и Pu_5Si_3 (?) образуют эвтектику при $570^\circ C$ и 4% (ат.) Si; эвтектическая точка для смеси Si + $PuSi_2$ соответствует 82% (ат.) Si (температура не определена) [1]. В работе [2] методом высокотемпературной рентгеноъемки исследовано влияние Si на превращения $\delta \rightleftharpoons \delta' \rightleftharpoons \epsilon$ в Pu. Результаты [2] схематично показаны на рис. 380.

1. Schonfeld F. W. а. о. В книге «Metallurgy and Fuels». Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium» eds. A. S. Coffinbery, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Elliott R. O., Larson A. C. Там же.

0,2067
1,7933

Pu—Sm. Плутоний—самарий

Легирование Pu самарием не стабилизирует δ -Pu [1].

1. Gschneidner K. A. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,3094
1,6906

Pu—Sn. Плутоний—олово *

Суммированные экспериментальные данные [1] показывают, что в системе образуются только два соединения: $PuSn_3$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) и богатое Pu соединение, вероятно, отвечающее формуле Pu_4Sn . При ~13% (ат.) Sn образуется эвтектика Pu + Pu_4Sn . Растворимость в твердом состоянии очень мала — приближается к нулю.

1. Schonfeld F. W. а. о. В книге «Metallurgy and Fuels». Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinbery, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.

0,4412
1,5588

Pu—Sr. Плутоний—стронций

Pu не сплавляется со Sr [1].

1. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinbery, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.

0,1263
1,8737

Pu—Ta. Плутоний—тантал

Предварительный вариант диаграммы [1] показывает, что это простая система эвтектического типа без интерметаллических соединений. Эвтектическая точка находится вблизи Pu. Эвтектическая структура не наблюдалась и авторы допускают, что небольшое снижение температуры плавления может быть связано с примесями.

1. Schonfeld F. W. а. о. В книге «Metallurgy and Fuels», Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinbery, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.

352

0,1827
1,8173

Pu—Th. Плутоний—тербий

Легирование Pu тербием не стабилизирует δ -модификацию Pu [1].

1. Gschneidner K. A. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,0183
1,9817

Pu—Th. Плутоний—торий *

Фазовые равновесия в этой системе были изучены в диапазоне 0—80% (ат.) Th [1] и во всем интервале концентраций в работе [2]. Диаграмма на рис. 381 составная: богатая Pu область дана по [1], а богатая Th — по [2]. В работе [1] дается

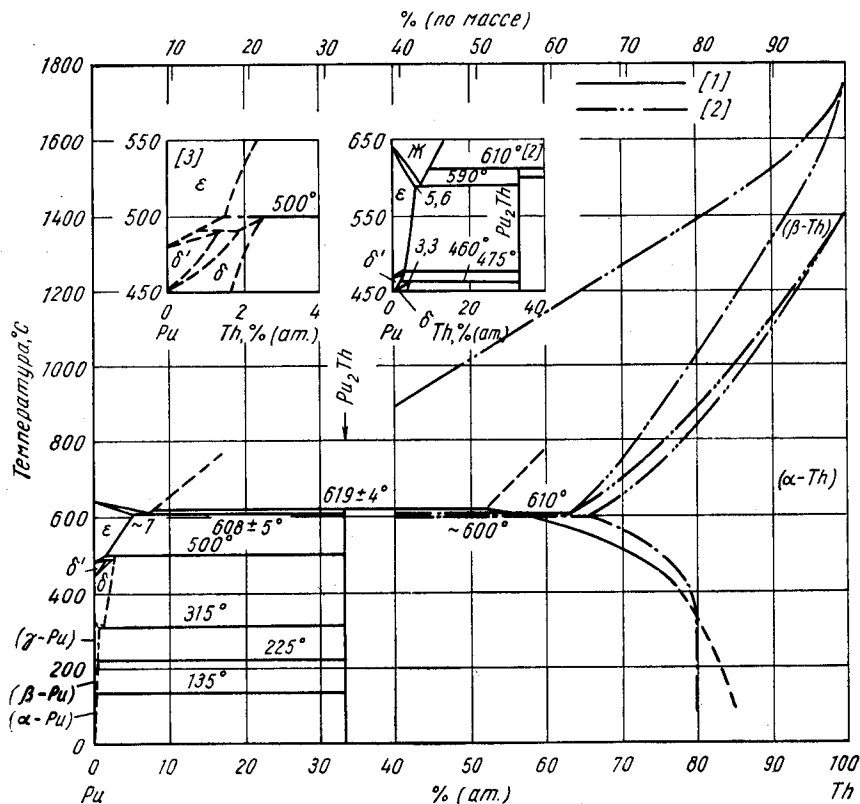


Рис. 381. Pu—Th

область δ' , описанная в работе [3] (см. левую вставку на рис. 381). Область диаграммы вблизи Pu (см. правую вставку) [2] отличается от приводимой в работе [1] более низкой температурой и концентрацией точек на эвтектической горизонтали, а также спецификой невариантных реакций между твердыми растворами на основе различных модификаций Pu. Диаграммы работ [1, 3] согласуются с дан-

ными первой работы [4], проведенной по этой системе. При построении диаграмм использовали следующие методы: оптическая металлография [1, 4], рентгеноструктурный анализ [2, 4], высокотемпературная рентгеносъемка [3], термический анализ [1—4], дилатометрия [1, 2, 4], рентгеновская металлография [1], измерение плотности [4] и оптическая пирометрия [2].

Все авторы согласны, что в системе имеется только одна промежуточная фаза, образующаяся по перитектической реакции. Поскольку эвтектичный распад (β -Th) происходит почти при той же температуре, что и перитектическое образование Pu_2Th , даются два варианта реакции: $(\alpha\text{-Th}) + \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Pu}_2\text{Th}$ [1, 4] и $(\beta\text{-Th}) + \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Pu}_2\text{Th}$ [2]. Небольшие различия диаграммы [1, 2], не показанные на рис. 381, касаются температур полиморфных превращений Pu: $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращение происходит при 305°C , $\beta \rightleftharpoons \gamma$ — при 215°C и $\alpha \rightleftharpoons \beta$ — при 127°C [2].

Денситометрическими измерениями установлено [4], что соединение $\text{Pu}_{13}\text{Th}_6$ имеет область гомогенности при 30—33% (ат.) Th. Согласно [2, 4], это соединение имеет ромбическую решетку; $a = 9,820 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 8,164 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,681 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [4]; $a = 9,79 \text{ \AA}$, $b = 8,43 \text{ \AA}$, $c = 7,90 \text{ \AA}$ [2].

1. Schonfeld F. W., а. о. В книге «Metallurgy and Fuels». Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2. Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Бочвар А. А. и др. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 376—395.
3. Elliott R. O., Larson A. C. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, M. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 265—280.
4. Poole D. M. а. о. J. Inst. Met., 1957—1958, v. 86, p. 172—176.

0,7035
1,2965

Pu—Ti. Плутоний—титан

В работе [1] построен предварительный вариант диаграммы состояния (рис. 382), включающий данные [2] по растворимости δ' -фазы. Превращение $(\alpha\text{-Pu}) \rightleftharpoons (\beta\text{-Pu})$ не отмечается. Температура перехода $(\gamma\text{-Pu}) \rightleftharpoons (\delta\text{-Pu})$ очень близка к соответствующей температуре для нелегированного Pu; температура превращения $(\beta\text{-Pu}) \rightleftharpoons (\gamma\text{-Pu})$ выше, чем у чистого Pu. Эти данные, согласно [1], указывают на ничтожную растворимость Ti в γ -Pu и возможность некоторого растворения Ti в β -Pu. Максимальная растворимость Ti в δ -Pu примерно 4% (ат.) [2], однако указывается цифра 0,3% (ат.) [3]. Это расхождение, вероятно, вызвано различной чистотой исходного Pu. Наиболее велика растворимость Ti в ϵ -Pu [25% (ат.) при 770°C]. Область δ' определена на Pu чистой не менее 99,97% [2]. В работе [1] подтверждено, что эвтектичная температура равна 442°C [2].

Температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения в Ti снижается под действием Pu до 603°C [1]; максимальная растворимость Pu в β -Ti около 15% (ат.), в α -Ti — около 4% (ат.).

Ожидается [4], что линия ликвидуса в зависимости от состава почти прямой.

1. Poole D. M. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 267—280.
2. Elliott R. O., Larson A. C. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 265—280.
3. Waldron M. B. Там же, p. 225—239.
4. Schonfeld F. W. а. о. В книге «Metallurgy and Fuels». Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2, Pergamon Press, N. Y. 1959, p. 579—599.

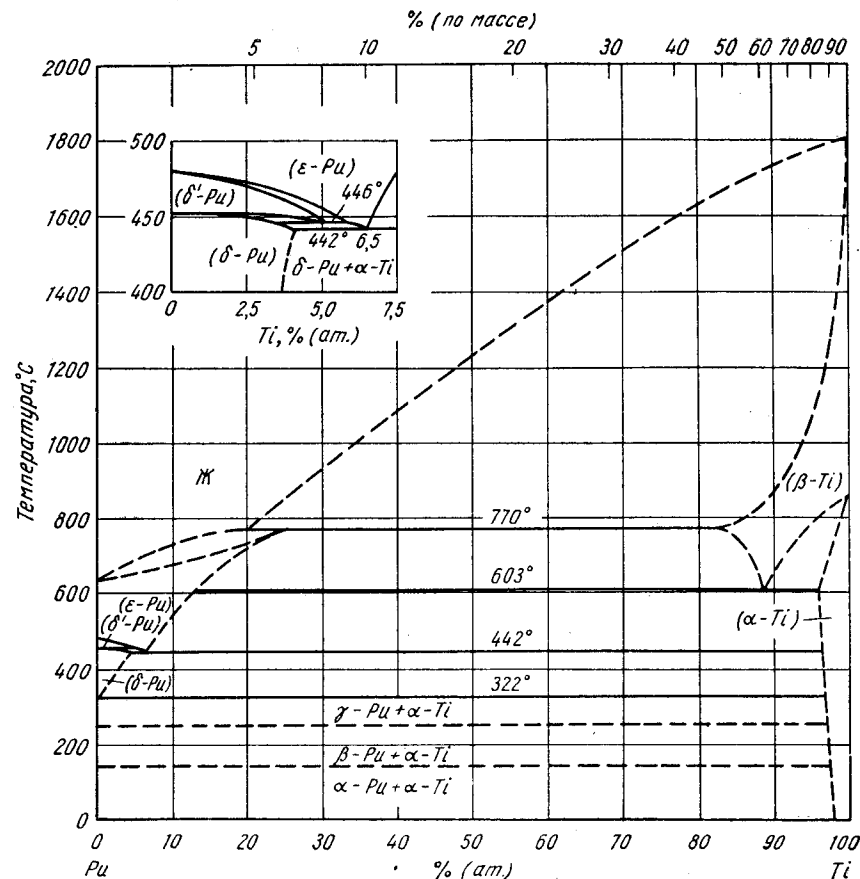


Рис. 382. Pu—Ti

0,1562
1,8438

Pu—Tm. Плутоний—тулий

Легирование Pu тулием в количестве $< 5\%$ (ат.) стабилизирует δ -модификацию Pu при комнатной температуре после закалки [1].

1. Gschneidner K. A. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,0071
1,9929

Pu—U. Плутоний—уран *

Фазовые равновесия в этой системе изучались в работах [1—3], область δ' — в [4]. Диаграмма (рис. 383) построена по данным [1, 4]. В работе [1] использовали материалы чистой 99,8% Pu; Pu, из которого готовили сплавы [4], имел чистоту 99,95%. В работах [1—3] применяли стандартные методики рентгеновского,

термического, дилатометрического и металлографического анализов. В работе [4] пользовались высокотемпературной рентгеновской и термическим анализом.

Диаграммы [1, 2] в общем близки в отношении неинвариантных реакций, за исключением того, что, по [1], эвтектидная реакция $\eta \rightleftharpoons (\beta\text{-Pu}) + \zeta$ идет при 278° С, в то время как, согласно [2], $\eta \rightleftharpoons (\gamma\text{-Pu}) + \zeta$ — при 295° С. Другие де-

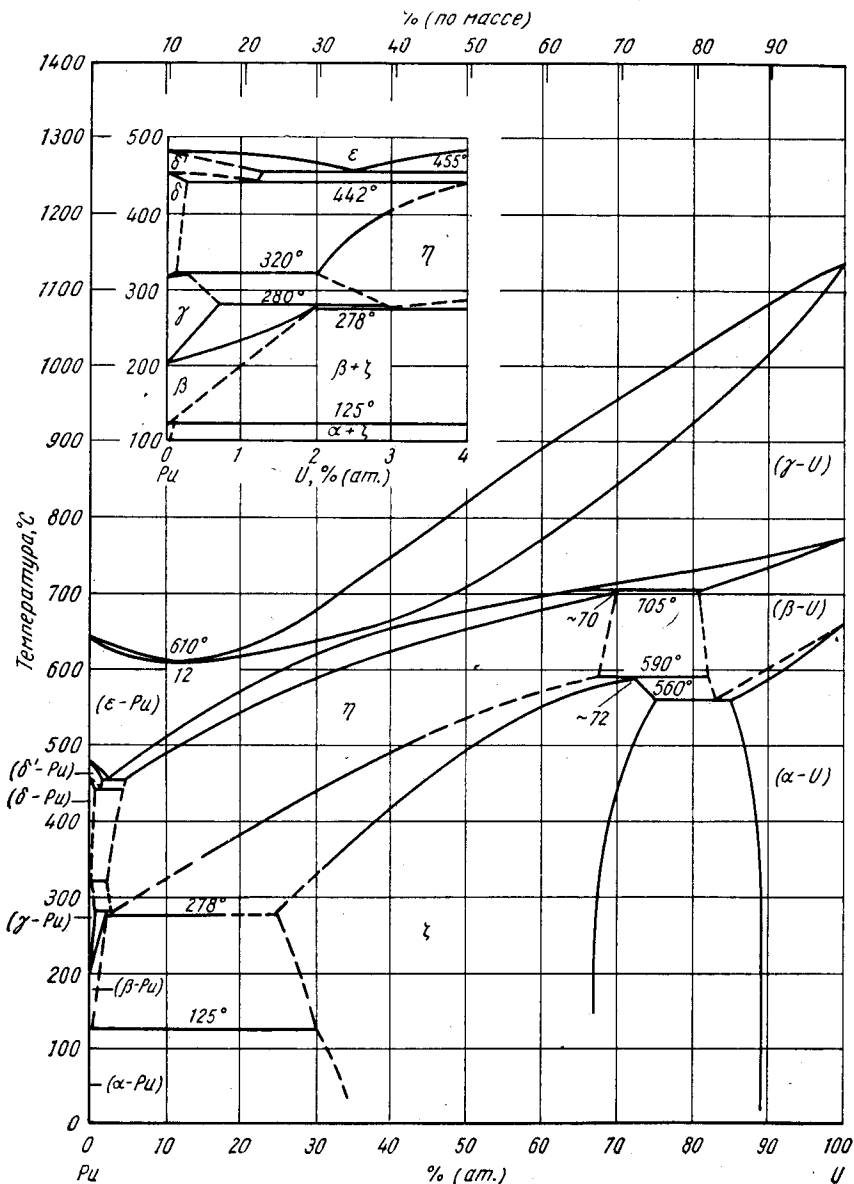


Рис. 383. Pu—U

тали богатой Pu области диаграммы (см. вставку на рис. 383) не сообщаются [2], поэтому предпочтение отдано данным работы [1]. Предел растворимости η со стороны U составляет 65% (ат.) U, температура перитектоидного образования ζ 595° С, а температура эвтектидного распада (β -U) 565° С [2]. Диаграмма [3], для которой приводится мало исходных данных, отличается от варианта, приведенного в работе [1], следующими деталями: а) большей растворимостью U в β -Pu: 17% (ат.) [% (по массе)] при 300° С и 4% (ат.) [% (по массе)] при 150° С; б) пониженной растворимостью U в γ -Pu, образующемся по перитектоидной реакции; в) пределах растворимости ζ -фазы (6—81% (ат.) [% (по массе)]); г) максимумом при ~62% (ат.) [% (по массе)] U, который противоречит правилу фаз.

Растворимость Pu в α -U при $25 \pm 2^\circ$ С составляет 15% (ат.) [% (по массе)] [5]. Температура перитектоидного образования (α -Pu) 115,5—118° С [6]. В работе [2] отмечены остановки при 280 и 295° С между β и 25% (ат.) U; на основе диаграммы [1] можно объяснить только остановку при 280° С.

Результаты изучения кристаллической структуры промежуточных фаз следующие. η -фаза с 25% (ат.) U имеет тетрагональную решетку; $a = 10,57 \pm 0,005$ А, $c = 10,76 \pm 0,005$ А [1, 7]. Структура ζ также идентифицирована [3] как тетрагональная; $a = 10,73$ А, $b = 10,44$ А при 20% (ат.) U; по данным других работ у нее простейшая кубическая решетка с периодом 10,692 А [35% (ат.) U]; 10,651 А [70% (ат.) U] [1]; 10,664 \pm 0,005 А [7]; 10,65 \pm 0,01 А [35% (по массе) U]; 10,61 \pm 0,01 А [50% (по массе) U]; 10,60 \pm 0,02 А [70% (по массе) U] [2]. В работе [7] указывается, что у ζ -фазы в действительности, вероятно, тетрагональная решетка, $c/a = 1,00$ при комнатной температуре.

1. Ellinger F. H. а. о. J. Nucl. Mater., 1959, v. 1, p. 233—243; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Waldron M. B. Там же, p. 225—239; Waldron M. B. а. о. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 6, p. 162—169.
3. Бочвар А. А. и др. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 376—395.
4. Elliott R. O., Larson A. C. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 265—280.
5. Berndt A. F. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 214—217.
6. Nelson R. D., Taylor J. M. U. S. At. Energy Comm. HW-62073, 1960, 22 p.
7. Coffinberry A. S., Ellinger F. H. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1955, v. 9, p. 138—146; Ellinger F. H. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 281—308.

0,6767
1,3233

Pu—V. Плутоний—ванадий *

Существование эвтектической диаграммы, данной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), не подтверждено [1]. В работе [1] не было обнаружено эвтектической микроструктуры и выражено сомнение в том, что снижение на несколько градусов температуры плавления Pu связано именно с добавлением V, а не с присутствием других примесей. V фактически нерастворим в δ -, δ' - или ϵ -Pu [2]. η -Pu, стабильный по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II, [1]), при 450—475° С, согласно данным работы [1] соответствует δ' -Pu, стабильному при 452—480° С.

1. Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.
2. Elliott R. O., Larson A. C. Там же, p. 265—280.

0,1193
I,8807

Pu—W. Плутоний—вольфрам

Согласно предварительным данным, диаграмма Pu—W простая эвтектическая, без промежуточных фаз [1]. Эвтектическая точка находится вблизи Pu. Эвтектических микроструктур не было обнаружено и авторы поэтому полагают, что небольшое понижение температуры плавления может быть связано с примесями [1].

1. Schonfeld F. W. а. о. В книге «Metallurgy and Fuels». Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 2. Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 579—599; Schonfeld F. W. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 240—254.

0,4348
I,5652

Pu—Y. Плутоний—иттрий

Легирование Pu иттрием не стабилизирует δ-Pu [1].

1. Gschneidner K. A. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd, London, 1961, p. 134—142.

0,1458
I,8542

Pu—Yb. Плутоний—иттербий

Легирование Pu иттербием не стабилизирует δ-Pu [1].

1. Gschneidner K. A. а. о. В книге «Plutonium, 1960», eds. E. Grison а. о. Cleaver-Hume Press, Ltd., London, 1961, p. 134—142.

0,5684
I,4316

Pu—Zn. Плутоний—цинк

На рис. 384 приведена диаграмма по данным работы [1]. При ее построении использовали термический, рентгеновский и металлографический анализы сплавов, приготовленных из Pu и Zn чистой соответственно 99,83 и 99,99%. Обнаружены четыре промежуточные фазы: PuZn₂, Pu₂Zn₉, PuZn₈ и Pu₂Zn₁₇. PuZn₂ существует в узком и не установленном диапазоне концентраций. Область δ' на рис. 384 дана гипотетически; предполагается, что эвтектидная концентрации < 0,5% (ат.) Zn, поскольку (δ'-Pu) не был обнаружен.

У PuZn₂ г. ц. к. решетка, изотипная с MgCu₂; $a = 7,760 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (со стороны Pu), $a = 7,747 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (со стороны Zn). Соединение Pu₂Zn₁₇ имеет гексагональную решетку типа U₂Zn₁₇; $a = 8,994 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 26,60 \pm 0,08 \text{ \AA}$.

1. Ellinger F. H. а. о. В книге «Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys». ed. W. D. Wilkinson. Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1960, p. 169—180.

0,4237
I,5763

Pu—Zr. Плутоний—цирконий *

В независимо проведенных работах [1, 2] получены два варианта диаграммы — рис. 385 [1] и 386 [2]. В основных чертах они близки, но расходятся во многих деталях. Вероятно, предпочтение следует отдать данным работы [1], которая кажется более детальной.

Данные работ [1, 2] согласуются в следующих чертах строения диаграммы: неограниченная растворимость в твердом состоянии между ε-Pu и β-Zr с постоянно

358

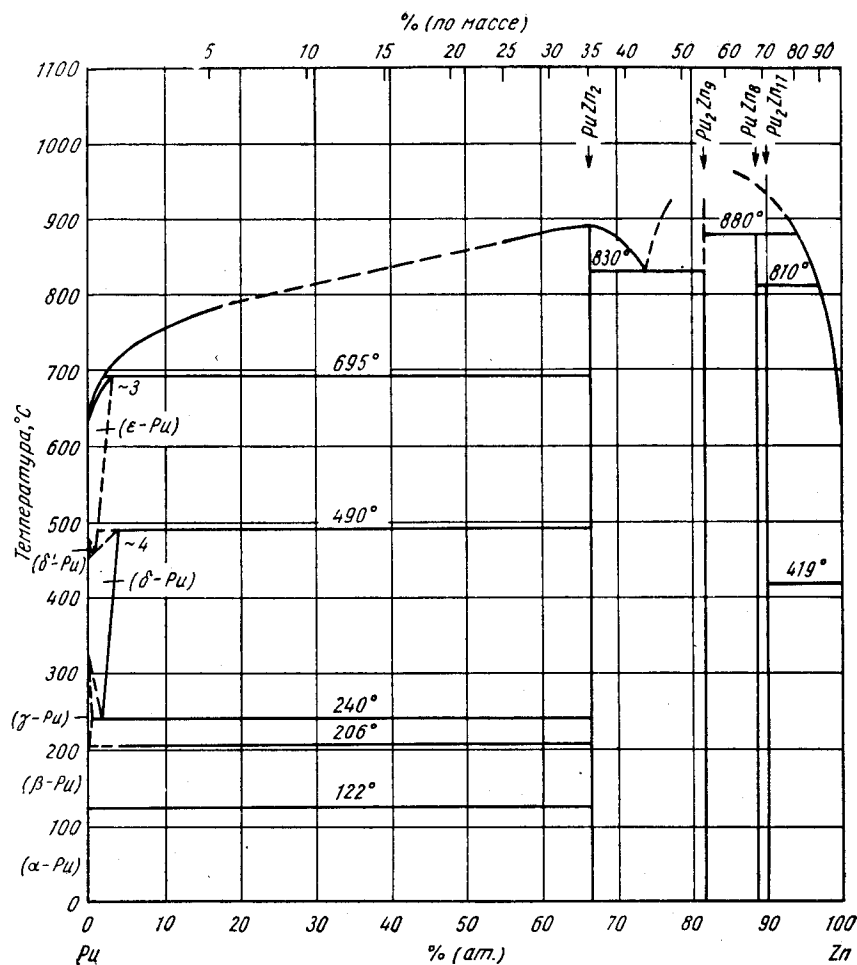


Рис. 384. Pu—Zn

повышающимся солидусом от Pu к Zr; существование двух промежуточных фаз; протяженность области твердых растворов на основе δ-Pu [до ~70% (ат.) Zr], распадающихся в пределах этой области по двум эвтектидным реакциям; существование довольно широкой области твердого раствора на базе α-Zr [13—15% (ат.) Pu].

Некоторые важные различия между вариантами диаграмм [1, 2] сводятся к следующему: твердый раствор ε с образованием δ-фазы распадается по перитектидной реакции [1] или по эвтектидной [2]; различны положение на диаграмме, формулы и области гомогенности богатой Pu промежуточной фазы и PuZr₂; различны многие концентрации и температуры критических точек.

Авторы работы [1] приписывают богатой Pu промежуточной фазе с областью гомогенности 12,1—20,6% (ат.) Zr формулу Pu₂Zr. Сплав с 17% (ат.) Zr распадается с образованием в процессе нагрева (δ-Pu) при ~350° С. Согласно [2], аналогич-

ная фаза (θ) существует в диапазоне от ~ 10 до $\sim 30\%$ (ат.) Zr, распадаясь с образованием (δ -Pu) при $\sim 345^\circ$ C. Без сомнения, М. Хансен и К. Андерко (см. т. II [1]) под этой фазой подразумевают соединение Pu_xZr ($x > 3$).

PuZr_2 имеет область гомогенности от 65,3 до 68% (ат.) Zr и распадается при нагреве с образованием (δ -Pu) при 450° C [1]. κ -фаза существует в очень узкой

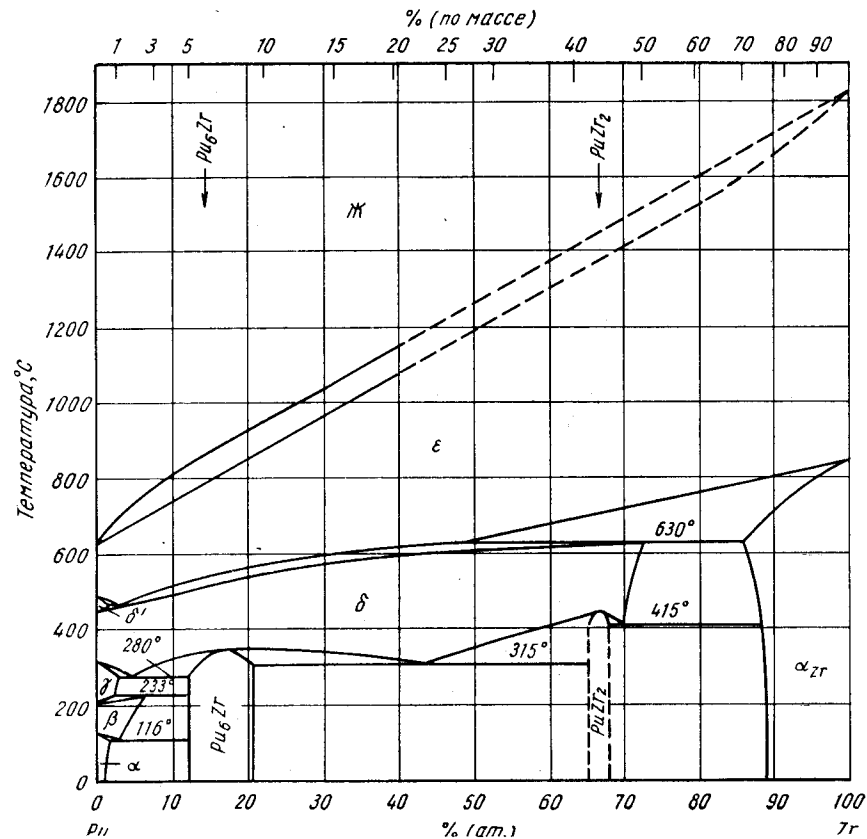


Рис. 385. Pu—Zr (1) (см. также рис. 386)

области вблизи 75% (ат.) Zr [2]. Она образуется по перитектоидной реакции из δ -Pu и α -Zr при 380° C. Прежде чем дать окончательный вариант диаграммы, необходимо выяснить эти расхождения.

Pu_8Zr имеет ромбическую решетку; $a = 10,39\text{A}$, $b = 10,44\text{A}$, $c = 11,18\text{A}$, 8 формульных единиц на элементарную ячейку [1]. У PuZr_2 гексагональная решетка типа разупорядоченной AlB_2 [2], $a = 5,055\text{A}$, $c = 3,123\text{A}$ [2]; $a = 5,060 \pm 0,002\text{A}$, $c = 3,119 \pm 0,002\text{A}$ [1]. θ -фазе [2] в работе [3] приписывается формула Pu_{10}Zr .

1. Бочвар А. А. и др. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959, с. 376—395.
2. Margles J. A. C. J. Less-Common Met., 1960, v. 2, p. 331—351.
3. Ellinger F. H. В книге «The Metal Plutonium», eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner. University of Chicago Press, Chicago, 1961, p. 304—305.

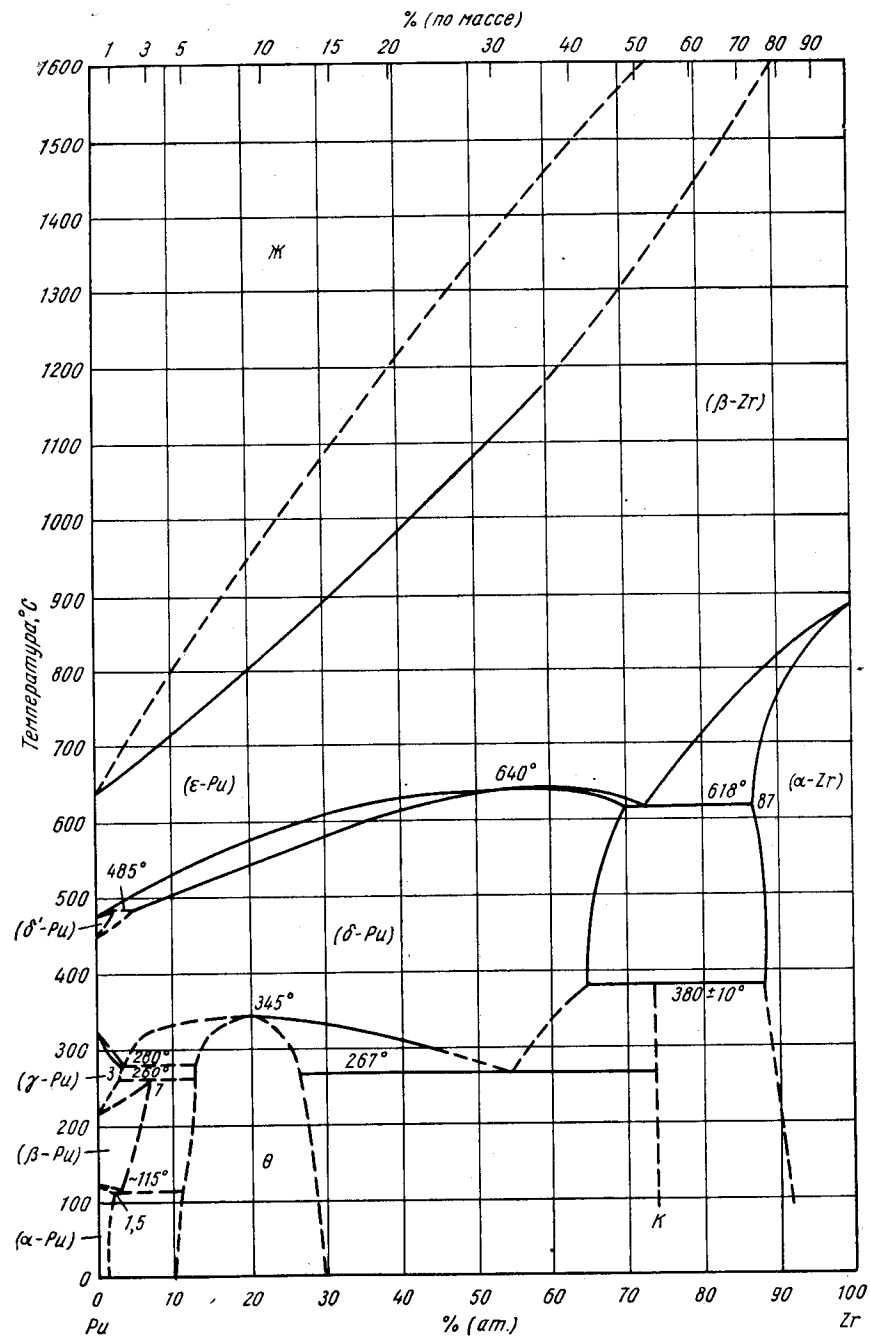


Рис. 386. Pu—Zr (2) (см. также рис. 385)

Rb—Sb. Рубидий—сурьма *

Диаграмма (рис. 387) построена по результатам термического и рентгеновского анализов [1]. Рентгенограммы порошка каждого из соединений Rb_3Sb , Rb_5Sb_2 [неопределенной концентрации между 25 и 30% (ат.) Sb], Rb_5Sb_4 , $RbSb$, $RbSb_2$ и Rb_3Sb_7 оказались различными. Фазы $RbSb_2$ и Rb_3Sb_7 могут содержать на 1,5% (ат.) Sb меньше, чем это следует из формулы соединения. Превращения

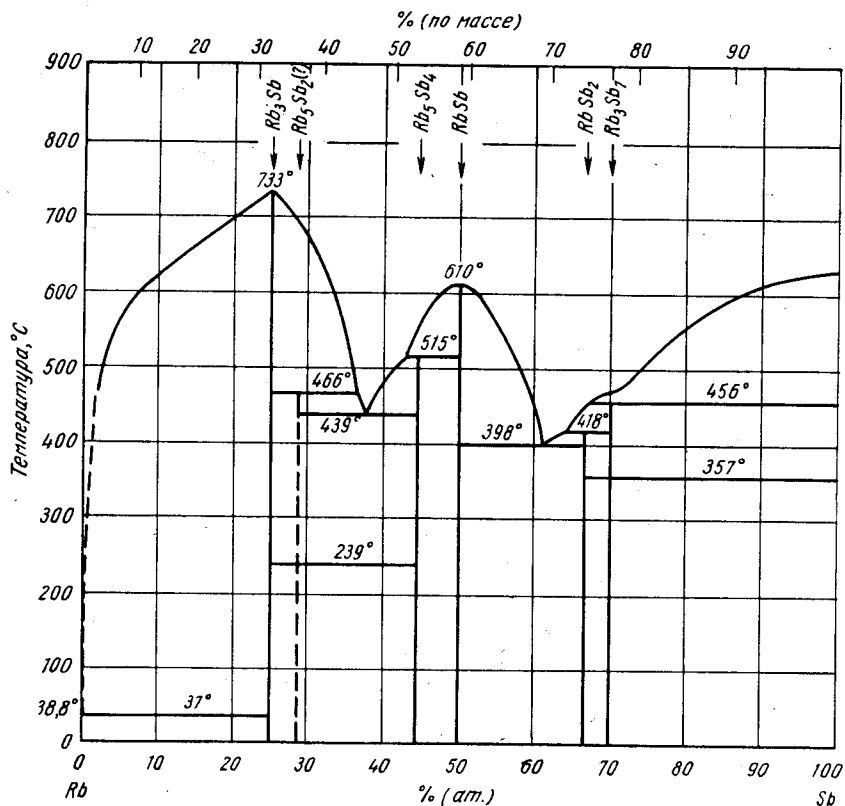


Рис. 387. Pb—Sb

в соединениях Rb_5Sb_2 (?) и Rb_3Sb_7 , происходящие с повышением температуры, не подтверждены результатами рентгеновского анализа. Растворимость в твердом состоянии Rb в Sb и Sb в Rb неизвестна. В области диаграммы, богатой Rb, по-видимому, происходит эвтектическая реакция. В работе [2] при изучении кристаллических структур и электрических свойств пленок Rb—Sb идентифицирована «кубическая фаза Rb_3Sb », из которой с увеличением содержания Rb образуется гексагональная фаза. Соответствует ли она соединению Rb_5Sb_2 (?), неизвестно [1].

Кристаллическая структура. У Rb_3Sb гексагональная решетка, изотипная с Na_3As ; $a = 6,28_3 \text{ \AA}$, $c = 11,18 \text{ \AA}$ [3], $a = 6,29 \text{ \AA}$, $c = 11,17 \text{ \AA}$ [4]. Согласно работе [2], у гексагональной фазы $a = 6,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 11,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$; у соединения Rb_3Sb с кубической решеткой, из которого образуется при увеличении концентрации Rb гексагональная фаза, периода $a = 8,84 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

1. Dorn F. W., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 189—203.
2. Chikawa J. a. o. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 1175—1180.
3. Gnutzmann G. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 309, S. 210—225.
4. Журавлев Н. Н. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 134—137.

0, 4833
Т, 5167

Rb—Si. Рубидий—кремний *

У $RbSi$ кубическая решетка, изотипная KGe , с 32 формульными единицами на элементарную ячейку [1]. Структура этого соединения была изучена с помощью Фурье-анализа [2], $a = 13,04 \text{ \AA}$ [2, 3]. Соединение $RbSi$ образуется при разложении $RbSi$ в глубоком вакууме при $\sim 525^\circ \text{C}$ [3]; очень сложная рентгенограмма порошка $RbSi_6$ близка к KSi_6 , KGe_4 и $RbGe_4$ и, вероятно, соответствует кубической решетке с периодом $13,4 \text{ \AA}$ [3]; здесь необходимы дальнейшие исследования.

1. Busman E. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 82.
2. Busman E. Z. Anorg. Allgem. Chem; 1961, Bd 313, S. 90—106.
3. Schafer R., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 312, S. 214—220.

0, 7642
Т, 2358

Re—S. Рений—сера *

ReS_7 имеет о. п. тетрагональную решетку; $a = 13,66 \text{ \AA}$, $c = 5,53 \text{ \AA}$ [1]. На элементарную ячейку Re_2S_7 приходится 10 формульных единиц; $a = 13,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$, $c = 10,24 \pm 0,6 \text{ \AA}$ [2]. В работе [3] изучено разложение Re_2S_7 при повышении температуры. Установлено, что выше 400°C Re_2S_7 разлагается с образованием дисульфида ReS_2 . В интервале концентраций между ReS_2 и Re_2S_7 отсутствуют термически стабильные соединения. Показано также, что не образуется сульфидов, более богатых Re, чем ReS_2 .

1. Traore K., Brenet J. Compt. Rend., 1959, v. 249, p. 280—282.
2. Traore K., Brenet J. Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 1959, v. 82, p. 323; см. [3].
3. Роде Е. Я., Лебедев В. А. ЖНХ, 1961, т. 6 с. 1198—1203.

0, 6172
Т, 3828

Re—Sc. Рений—скандий

У $ScRe_2$ гексагональная решетка типа $MgZn_2$; $a = 5,267 \text{ \AA}$, $c = 8,584 \text{ \AA}$ [1]

1. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm, ANL—6516, 1961, p. 259—261.

0, 3728
Т, 6272

Re—Se. Рений—селен *

$ReSe_2$ стехиометрического состава был синтезирован из Re и Se чистой соответственно 99 и 99,9% при 700°C [1]. Кристаллическая структура этого соединения, вероятно, имеет более низкую симметрию, чем гексагональная [1].

1. Украинский Ю. М., Новоселова А. В., ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 1136—1137.

Re—Si. Рений—кремний *

Диаграмма (рис. 388) построена по результатам металлографического, рентгеноструктурного и термического анализов выплавленных в дуговой печи или спеченных образцов, приготовленных из высокочистых материалов [1]. Известны три соединения: ReSi , ReSi_2 и предварительно идентифицированное как Re_5Si_3 . Надо полагать, что формула Re_5Si_3 более точно соответствует стехиометрическому составу соединения, которому М. Хансен и К. Андерко (см. т. II [1]) приписывали формулу Re_3Si . Исходя из постоянства периодов решетки (Re), находящегося в равновесии с Re_5Si_3 , сделан вывод о малой растворимости Si в твердом Re [1].

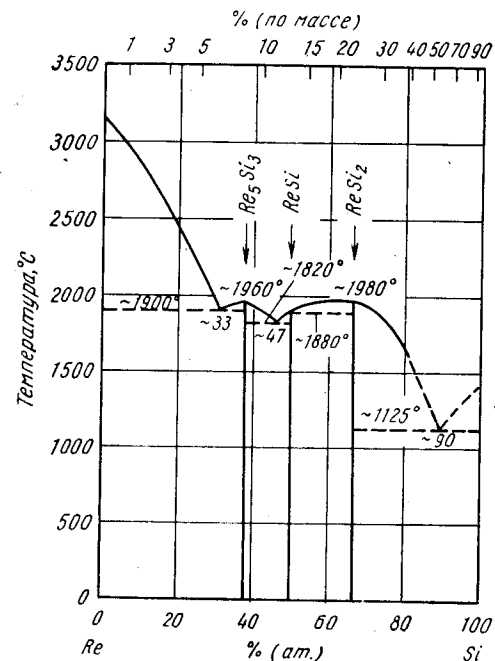


Рис. 388. Re—Si

Re_5Si_3 имеет тетрагональную решетку типа Cr_5Si_3 ; $a = 9,53 \text{ \AA}$, $c = 4,81 \text{ \AA}$; добавление 8,5% (ат.) [1% (по массе)] Si и Re_5Si_3 не приводит к образованию структуры с пространственной группой D_{8h} , как это наблюдалось на соединениях Me_5Si_3 , где Me — переходный металл, например Nb, Ti, V, Cr [1]. У ReSi кубическая решетка типа FeSi с периодом $4,774 \text{ \AA}$ [1] или $4,775 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2]. ReSi_2 имеет тетрагональную решетку типа MoSi_2 ; $a = 3,131 \text{ \AA}$, $c = 7,676 \text{ \AA}$ [1]; $a = 3,129 \text{ \AA}$, $c = 7,674 \text{ \AA}$ [3].

1. Кнаптон А. G. Plansee Proceedings, 1958. Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 412—418.
2. McNeess R. A., Searcy A. W., J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5290—5291.
3. Buddery J. H. Thesis, Imperial College, London, 1951, см. [1].

вторая эвтектика, наблюдавшаяся также в исследовании [3]. По [1], $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Ta}) + \sigma$, а по [3], $\text{Ж} \rightleftharpoons \sigma + \chi$. В работах [1, 3] показан эвтектоидный распад σ -фазы; однако, согласно [2], ниже $2860 \pm 25^\circ \text{C}$ σ не распадается. Несмотря на много-

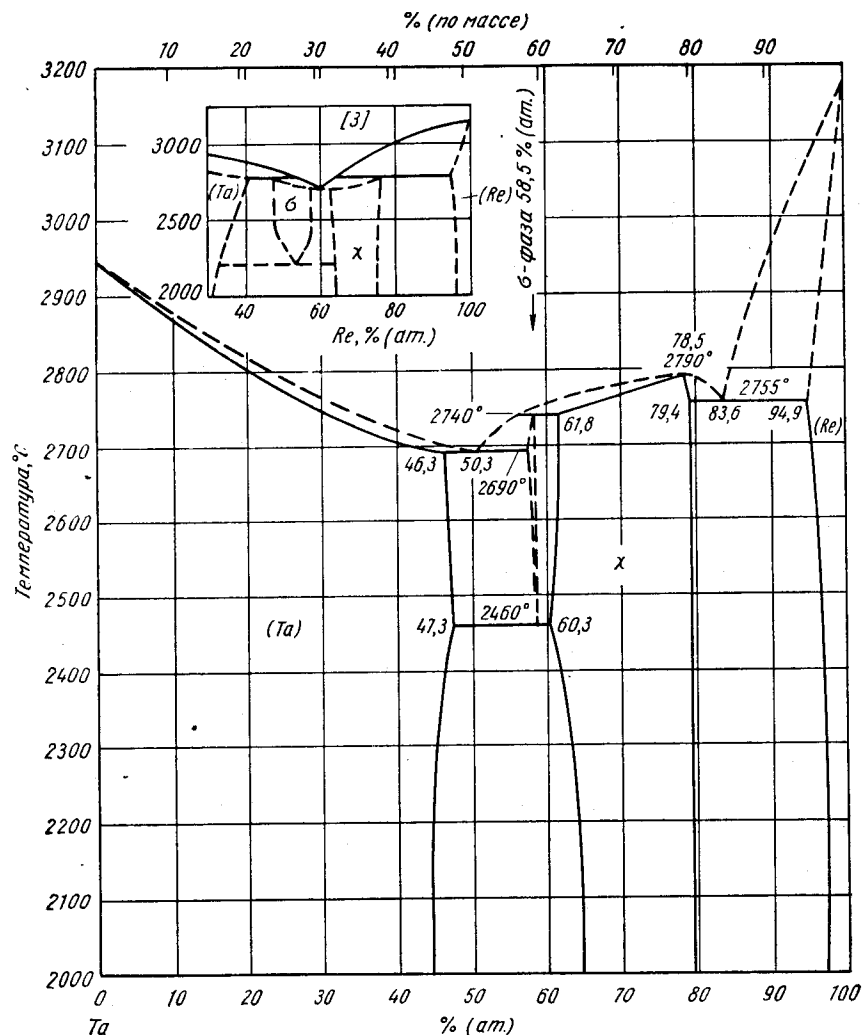


Рис. 389. Re—Ta [1, 3] (см. также рис. 390)

Re—Ta. Рений—тантал

Фазовые равновесия в этой системе были исследованы в работах [1—3]. Диаграмма (рис. 389) заимствована из работы [1], на вставке показан участок от 40 до 100% (ат.) Re, по [3]. На рис. 390 приведена область диаграммы [2] в диапазоне от 40 до 100% (ат.) Re от 2000 до 3200° C. В работах [1, 2] были использованы материалы высокой чистоты. Здесь в качестве основных применяли рентгеновский, металлографический и термический (с помощью оптического пирометра) анализы. Авторы работы [2] измеряли также твердость. В работе [3] дана диаграмма, базирующаяся на измерениях ликвидуса и рентгеновских данных.

Согласно [1—3], в системе существуют две промежуточные фазы: σ и χ ; однако их происхождение неодинаково трактуется разными авторами: по [1, 2], σ образуется по перитектической реакции $\text{Ж} + \chi \rightleftharpoons \sigma$, а в работе [3] дается другая реакция $\text{Ж} + (\text{Ta}) \rightleftharpoons \sigma$. Согласно [1], χ плавится без разложения и входит в эвтектику с твердым раствором на основе Re, в то время как авторы работ [2, 3] дают перитектическую реакцию $\text{Ж} + (\text{Re}) \rightleftharpoons \chi$. В работе [1] обнаружена

численные расхождения, диаграмме по работе [1] следует отдать предпочтение, поскольку она является результатом наиболее обширного исследования. Максимальная растворимость в твердом состоянии Re в Ta составляет: 47,3% (ат.) [48, 4% (по массе)] [1]; 47,9% (ат.) [49% (по массе)] [2]; 41% (ат.) [3]; растворимость Ta в твердом Re равна примерно 5% (ат.) [1—3]. σ -фаза имеет тетрагональную решетку; $a = 9,80 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$ [4]; $a = 9,69 \text{ \AA}$, $c = 5,04 \text{ \AA}$ [1];

$a = 9,63 \text{ \AA}$, $c = 4,928 \text{ \AA}$ [2]. У χ -фазы о. ц. к. решетка типа α -Mn с периодом $a = 9,65 \div 9,621 \text{ \AA}$ {63,7—82,1% (ат.) [64,4—82,5% (по массе)]} [2]; 9,686 \AA [4]; 9,765 \AA [64,8% (ат.) Re] [5]; 9,758—9,624 \AA [64,3—78,5% (ат.) Re] [1].

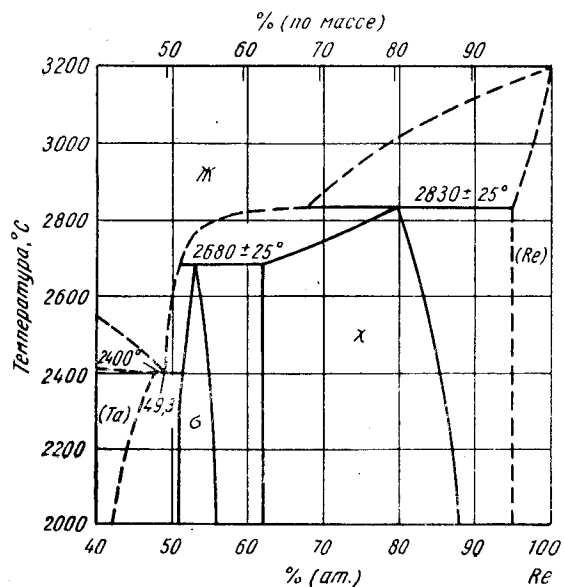


Рис. 390. Re—Ta (2) (см. также рис. 389)

1. Brophy J. H. a. o. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 910—914, Brophy J. H. Schwarzkopf P. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 184—185.
2. Тылкина М. А. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1905—1907, Савицкий Е. М. Тылкина М. А. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 820—837.
3. Клартон А. Г. J. Less-Common Met., 1960, v. 2, p. 113—124.
4. Клартон А. Г. J. Inst. Met., 1958—1959, v. 87, p. 28—32.
5. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

$\bar{T}, 9045$
0,0955

Re—Th. Рений—торий

Соединение ThRe_2 имеет гексагональную решетку, изотипную с MgZn_2 ; $a = 5,492 \text{ \AA}$, $c = 9,097 \text{ \AA}$ [1].

1. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

0,5899
 $\bar{T}, 4101$

Re—Ti. Рений—титан *

Диаграмма на рис. 391 построена по результатам исследования 23 сплавов с помощью металлографического и дилатометрического анализов и методом определения температуры оплавления [1]. Область твердого раствора на основе β -Ti простирается до ~50% (ат.) Re, что согласуется с более ранними предположениями (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Область твердого раствора

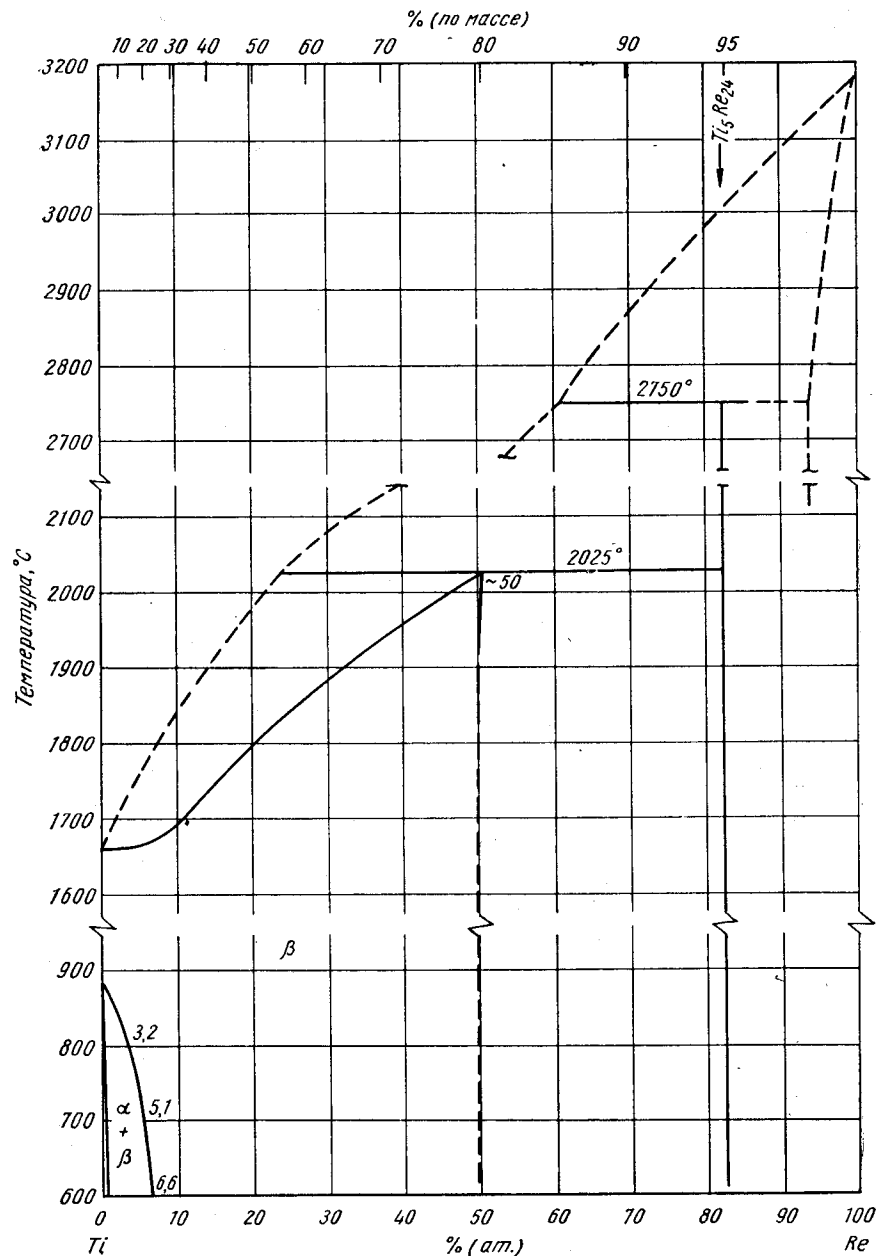


Рис. 391. Re—Ti

на базе α -Ti очень ограничена, растворимость при 750°C составляет 0,03% (ат.) Re. Раствор на основе β -Ti стабилизируется при пониженных температурах с увеличением содержания Re. (β -Ti) можно зафиксировать закалкой уже при 4,5% (ат.) Re; при меньших концентрациях Re закаленная структура содержит мартенситную α' -фазу [1, 2]. В диапазоне 2,8—4,5% (ат.) Re после закалки появляется значительное количество метастабильной ω -фазы, существующей во многих титановых сплавах [1, 2].

Границы фазовых областей, примыкающих к перитектической горизонтали, а также растворимость Ti в твердом Re точно не установлены. Предполагается, что в Re растворяется не больше нескольких процентов [1] по массе Ti.

Подтверждено [1] существование обнаруженной ранее промежуточной фазы $\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$ и показано, что она образуется по перитектической реакции при 2750°C . Других промежуточных фаз нет. Период о. ц. к. решетки $\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$ типа α -Mn равен $9,587\text{ \AA}$. Ниже 66°K эта фаза является сверхпроводником [3].

1. Савицкий Е. М. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 702—704; Савицкий Е. М. и Тылкина М. А. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 820—837.
2. Багаряцкий Ю. А. и др. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 593—596.
3. Matthias В. Т. а. о. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

1,8935
0,1065

Re—U. Рений—уран

Диаграмма (рис. 392) взята из работы [1]. Предварительные данные показали существование только одного интерметаллического соединения URe_2 . Экспериментальные детали не приводятся.

URe_2 плавится с открытым максимумом при 2200°C и образует эвтектики с (Re) и (γ -U), в то время как U_2Re образуется с малой скоростью по перитектоидной реакции при температуре ниже 750°C [1]. URe_2 имеет две полиморфные модификации с температурой превращения $180 \pm 3^\circ\text{C}$ [1, 2]. Растворимость U в Re почти постоянна и равна 0,5% (ат.) [0,6% (по массе)] от комнатной температуры до 2000°C [1].

Согласно экспериментальным данным более старой работы [3], (γ -U) образуется по перитектической реакции при 1150 — 1200°C . Растворимость Re в γ -U составляет 6—16% (ат.), в α -U 0,5—1% (ат.) [3]. В работе [3] показано существование соединений, более богатых U, чем URe_2 , которое образуется по перитектоидной реакции при $\sim 800^\circ\text{C}$ и затем распадается при 625 — 630°C (в работе [1] не сообщается об эвтектоидном распаде URe_2). (α -U) и (γ -U) могут быть зафиксированы закалкой при комнатной температуре [1, 3]; при последующем распаде обоих твердых растворов образуются метастабильные фазы [1].

Промежуточная фаза URe_2 имеет две аллотропические модификации [2]. Выше $180 \pm 3^\circ\text{C}$ у нее гексагональная решетка типа MgZn_2 ; $a = 5,433\text{ \AA}$, $c = 8,561\text{ \AA}$. Ниже 180°C решетка высокотемпературной модификации претерпевает ромбическое искажение и ее периоды становятся равными: $a = 5,600\text{ \AA}$, $b = 9,178\text{ \AA}$, $c = 8,463\text{ \AA}$. Кристаллическая структура URe_2 не установлена.

1. Larsen W. L. а. о. U. S. At. Energy Comm. IS—500, 1962, M32—M33.
2. Неопубликованная работа Fulmer Research Institute, 1957; см. U. S. At. Energy Comm. BМ1—1300, 1958, p. 57—58.
3. Hatt В. А. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 119—123.

0,5631
1,4369

Re—V. Рений—ванадий *

Диаграмма (рис. 393) построена по результатам термического, микроскопического и рентгеновского анализов и измерений твердости и микротвердости [1]. В работе [1] использовали Re и V чистой 99,8% и могли оценивать температуры

368

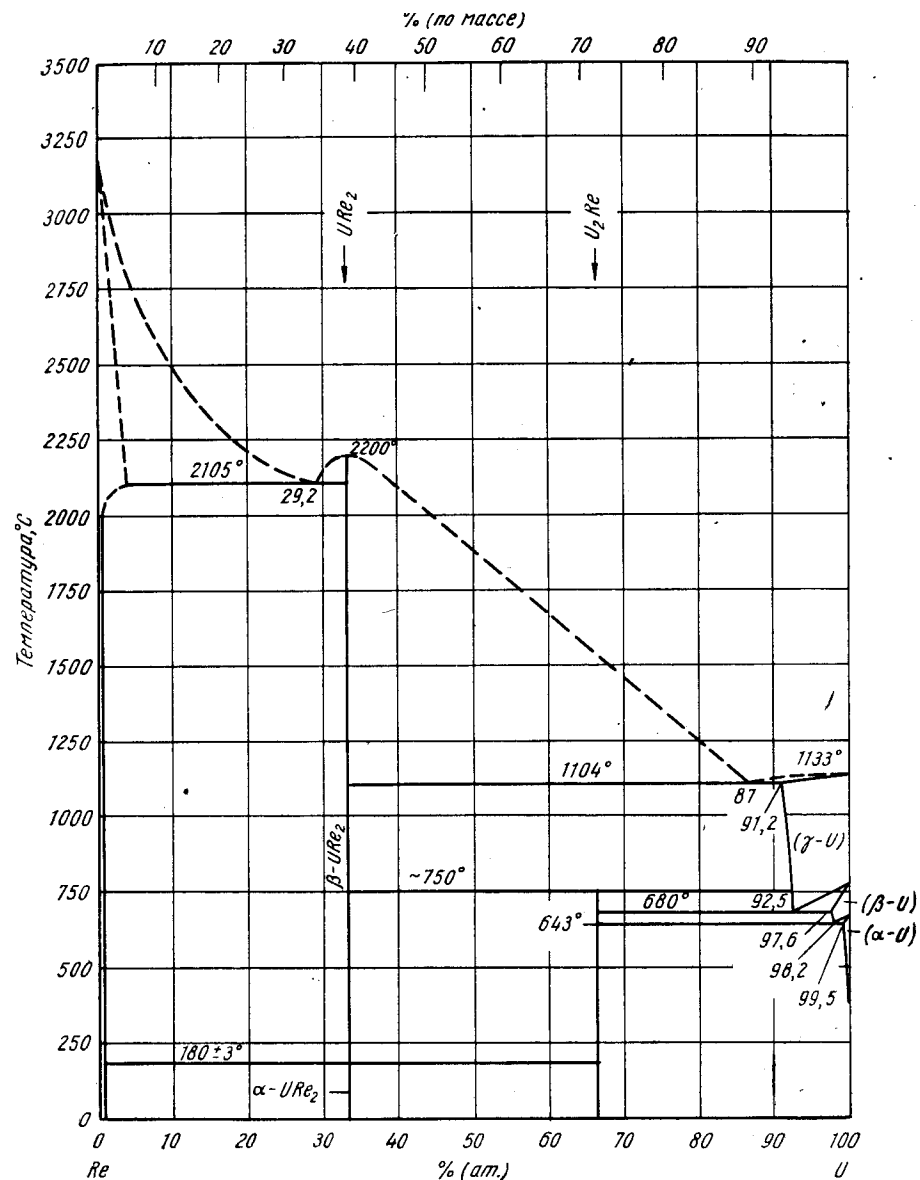


Рис. 392. Re—U

плавления с точностью ± 25 град. Диаграмма [1] согласуется по виду и (примерно) по значениям растворимости с вариантом диаграммы, приведенным ранее в работе [2].

Промежуточная фаза σ образуется по перитектической реакции ($2490 \pm 25^\circ \text{C}$ [1]) и соответствует по составу соединению Re_3V [1, 2]. Около 1500°C

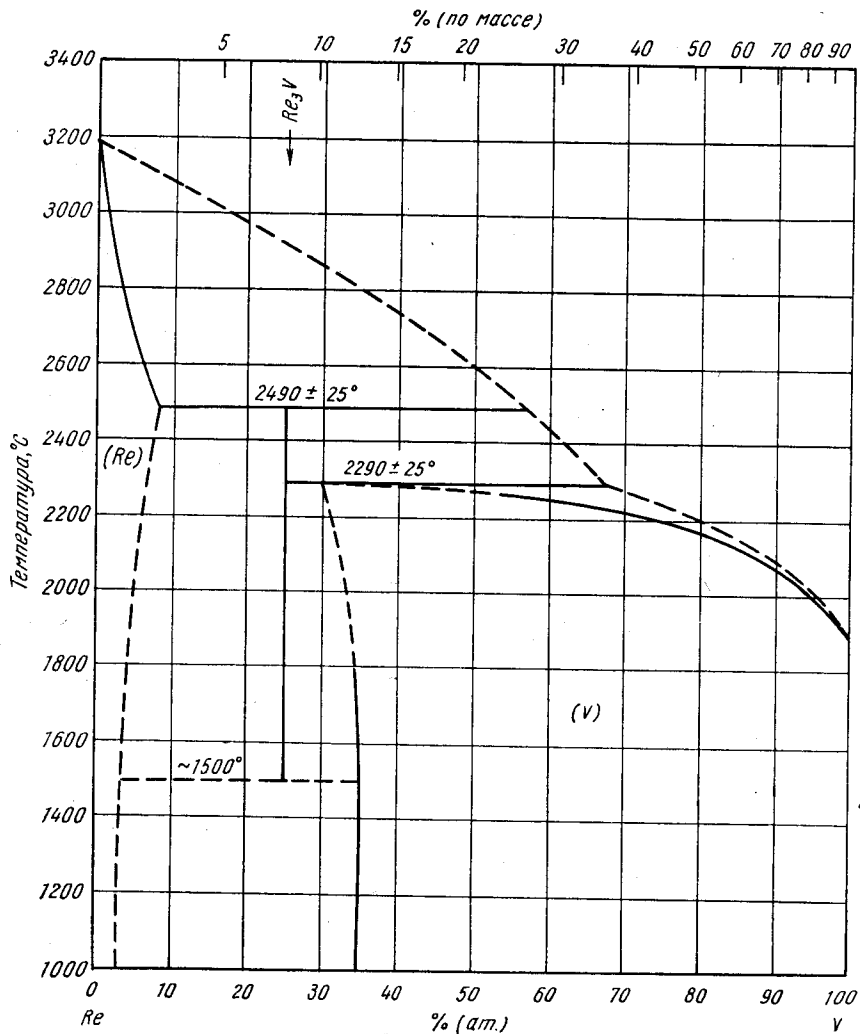


Рис. 393. Re—V

Re_3V претерпевает эвтектоидный распад с образованием двух насыщенных твердых растворов [1, 2]. Анализ рентгенограмм порошка σ -фазы показал, что у нее тетрагональная решетка; $a = 9,42 \text{ \AA}$, $c = 4,85 \text{ \AA}$ [2]; $a = 9,36 \text{ \AA}$, $c = 4,86 \text{ \AA}$ [1, 3].

Область растворимости в твердом состоянии V в Re мала [$< 5\%$ (ат.)] [1]. Растворимость Re в V, наоборот, велика [$\sim 65\%$ (ат.) между $800\text{--}1500^\circ \text{C}$]

370

[1, 2]. С увеличением концентрации Re солидус повышается от точки плавления чистого V до температуры $2290 \pm 25^\circ \text{C}$, при которой происходит перитектическая реакция $\text{Ж} [\sim 32,5\% \text{ (ат.)}] + \sigma [\sim 75\% \text{ (ат.) Re}] \rightleftharpoons \text{V}$ [1].

1. Тылкина М. А. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1907—1910.
2. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69 p.; Komjathy S. J. Less-Common Met., 1961, v. 3, p. 468—488.
3. Тылкина М. А. и др. ДАН СССР, 1960, т. 131, с. 332—334.

0,0056
1,9944

Re—W. Рений—вольфрам *

Фазовые равновесия в этой системе были исследованы в работах [1, 2] с использованием металлографического и капельного (по моменту начала видимого оплавления) методов. Диаграмма (рис. 394) в основном заимствована из работы [1], только солидус твердых растворов на основе компонентов построен по данным [2]. В твердом состоянии растворимость Re в W составляет 37% (ат.) при 3000°C , 28% (ат.) при 1600°C [1]; в работе [2] эти значения выше: 45% (ат.) при 2890°C и 32% (ат.) при 1100°C . Значения растворимости W в Re, определенные в работах [1, 2], хорошо согласуются: 20% (ат.) при 2800°C [1], 15% (ат.) при 2815°C [2], 14% (ат.) при 2410°C [1], 11% (ат.) при 1600°C [1] и 12% (ат.) при 1100°C [2].

Имеется общее мнение, что фаза σ -WRe образуется по перитектической реакции при 3000°C [1] или 2890°C [2]. Максимальные значения растворимости этого соединения также хорошо согласуются по данным разных авторов: 43,5—71% (ат.) Re при $2200\text{--}2800^\circ \text{C}$ [1], 45—66% (ат.) Re при 2000°C [2], по сравнению с 43,5—66% (ат.) Re [1] при 2000°C ; 40—60% (ат.) Re [2] при 1100°C . Периоды тетрагональной решетки σ -фазы равны: $a = 9,645 \text{ \AA}$, $c = 5,038 \text{ \AA}$ [3]. Эвтектика (Re) + σ образуется при 74% (ат.) Re и 2825°C [1] или 75% (ат.) Re и 2815°C [2]; согласно [4], эвтектическая точка расположена при 70% (ат.) Re.

Вторая промежуточная фаза образуется при 2125°C [1] по перитектоидной реакции [1, 2] с участием фаз σ и (Re). Область ее гомогенности вблизи 73% (ат.) Re очень узка [1]. Как отмечалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]), эта фаза, обозначенная как χ на рис. 394, имеет решетку α -Mn.

1. Dickinson J. W., Richardson L. S. Trans. ASM, 1959, v. 51, p. 758—771.
2. Савицкий Е. М. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, вып. 3, с. 99—107.
3. Савицкий Е. М., Тылкина М. А. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 820—837.
4. Kirner K. Planseeber. Pulvermet., 1959, Bd. 7, S. 117—119.

0,3210
1,6790

Re—Y. Рений—итрий

Диаграмма на рис. 395 построена по результатам рентгеновского и металлографического анализов [1], но опубликована в работах [2, 3]. Единственное соединение YRe_2 образуется по перитектической реакции при 2520°C . Сплав с 95% (ат.) Y кристаллизуется по эвтектической реакции. В работе [2] эвтектическая горизонталь проведена правильно, но не обозначена концентрация. В работе [3] эта неточность повторена. Эвтектическая точка при 95% (ат.) Y была установлена нами в контакте с Лундиным. Превращение α -Y \rightleftharpoons β -Y (1490°C), возможно, идет по перитектической реакции [2].

У YRe_2 гексагональная решетка типа MgZn_2 [2, 4, 5]; $a = 5,397 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 8,824 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2]; $a = 5,396 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 8,819 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [4]; $a = 5,397 \text{ \AA}$, $c = 8,828 \text{ \AA}$ [5].

24*

371

1. Лундин К. Е. и Клодт Д. Неопубликованная работа, выполненная в Denver Research Inst. on G. E. — ANPD Subcontract AT-33; см. [2].
2. Лундин К. Е. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
3. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
4. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
5. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

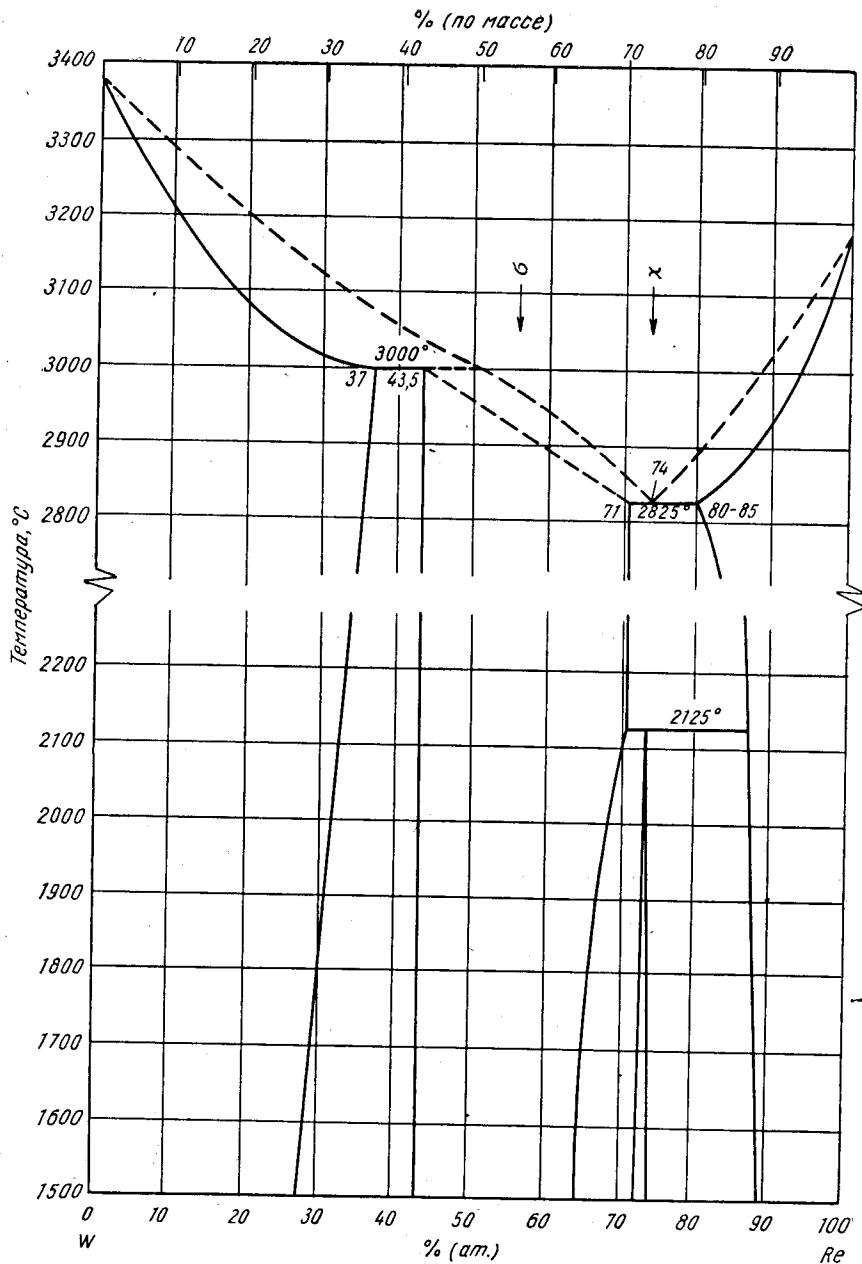


Рис. 394. Re—W

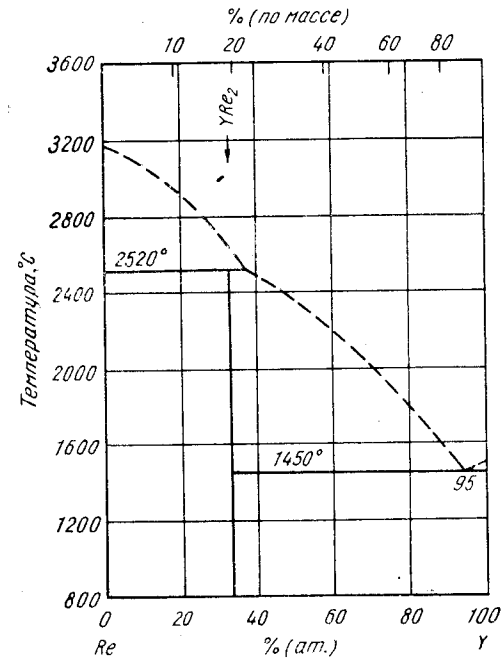


Рис. 395. Re—Y

0,3101
1,6899

Re—Zr. Рений—цирконий*

Диаграмма на рис. 396 построена методами металлографического, капельного (по моменту видимого начала оплавления) и рентгеновского анализов, выплавленных в дуговой печи сплавов из иодидного Zr и 99,8%-ного Re [1]. Были обнаружены три соединения: Zr_5Re_{24} , ранее известное $ZrRe_2$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) и Zr_2Re . Рентгеновские данные обсуждаются в работе [2]. Соединение Zr_5Re_{24} наблюдалось также в исследованиях [3, 4], но при несколько ином стехиометрическом составе; существование $ZrRe_2$ подтверждено в работах [5, 6].

Данные работ [6 и 1] противоречат друг другу в отношении способа образования $ZrRe_2$: согласно [1], происходит перитектическая реакция при 2450°C , а по [6], это соединение конгруэнтно плавится при 2750°C и перитектическая реакция не идет. Положения границ областей существования Zr_5Re_{24} и $ZrRe_2$ точно не установлены, но, судя по изменениям периодов решеток, области гомогенности существуют [1, 2].

Zr_5Re_{24} имеет о. ц. к. решетку типа α -Mn [1], но позднее было высказано предположение [2], что решетка этого соединения является сверхструктурой α -Mn,

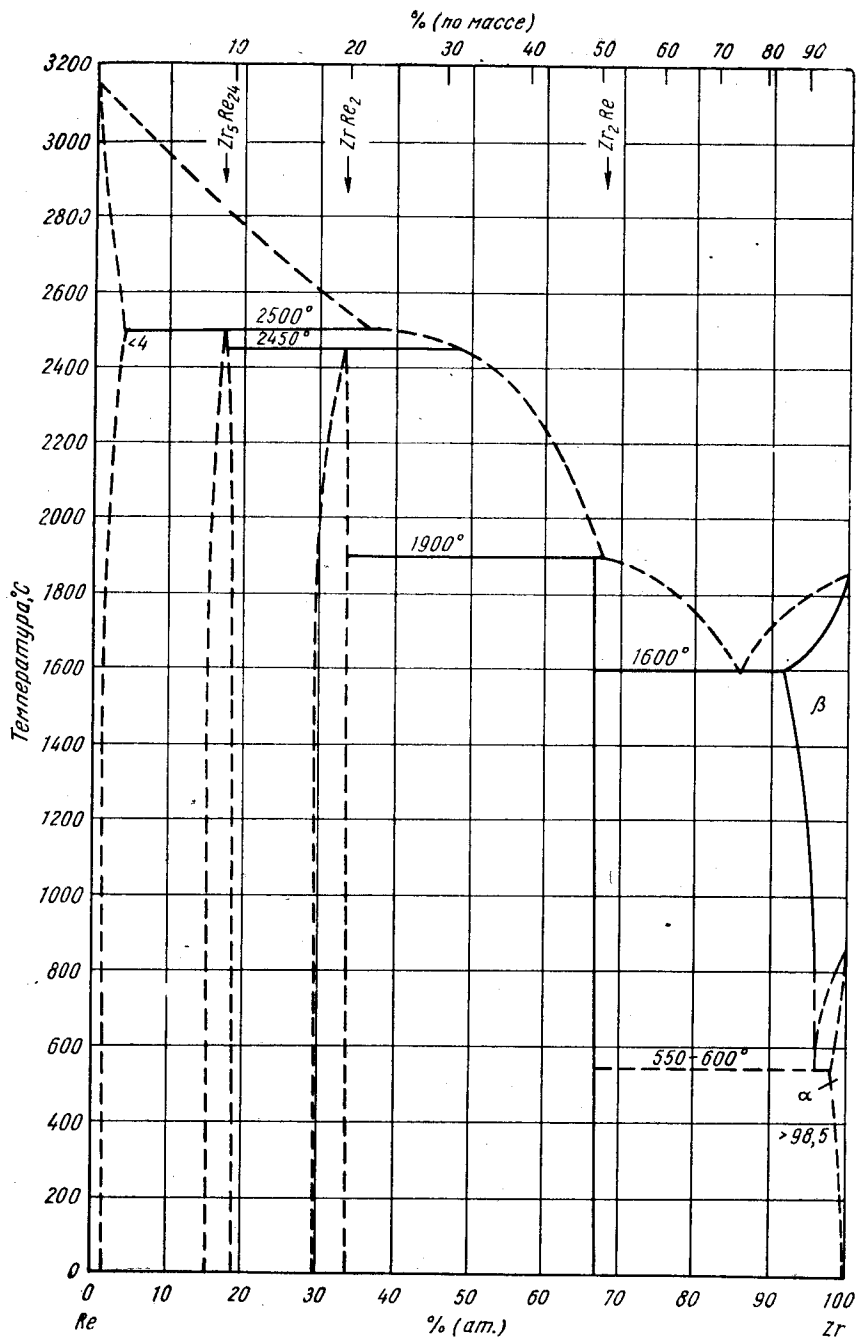


Рис. 396. Re—Zr

как Ti_3Re_{24} . По данным работы [2] период решетки $9,645 \pm 0,005 \text{ \AA}$ со стороны Re и $9,963 \pm 0,005 \text{ \AA}$ со стороны Zr. Значения периодов решетки, полученные в работах [3, 4], неплохо согласуются с данными работы [2]: $a = 9,698 \text{ \AA}$ ($ZrRe_6$) [4]; $a = 9,75 \text{ \AA}$ [17% (at.) Zr] [3].

Наиболее точные значения периодов решетки $ZrRe_2$ равны: $a = 5,2701 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $c = 8,6349 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ ($ZrRe_{2,01}$) [6]; $a = 5,269 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 8,626 \pm 0,004 \text{ \AA}$ [32% (at.) Zr] [1]. Периоды решетки $ZrRe_2$, сообщаемые в работе [5] ($a = 5,039 \text{ \AA}$, $c = 8,279 \text{ \AA}$), маловероятны при сравнении с приводимыми в работах [1, 6], а также М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]).

Кристаллическая структура Zr_2Re неизвестна.

1. Савицкий Е. М. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 231—234. Предварительные данные были опубликованы Савицким Е. М. и Тылкиной М. А. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 820—837.
2. Крипякевич П. И. и др. Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 1, с. 12—15.
3. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.
4. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
5. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.
6. Krikorian N. H. a. o. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1517—1519.

0,5064
1,4936

Rh—S. Родий—сера *

При исследовании потенциально сверхпроводниковых соединений [1] подтверждено существование фазы Rh_9S_8 , ранее описанной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]). Впоследствии сообщалось, что это соединение имеет кубическую решетку, $a = 9,911 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [2]. В работе [3] независимо установили кубическую решетку у Rh_9S_8 , близкую к решетке $Pd_{1,1}Se$ (Pd_9Se_8).

1. Matthias B. T. a. o. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1415.
2. Matthias B. T., Geller S. Phys. Chem. Solids, 1958, v. 4, p. 318—319.
3. Steen O. См. Gronvold F., Rost E. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10 p. 1628.

1,9270
0,0730

Rh—Sb. Родий—сурьма*

Участок диаграммы состояния вблизи ординаты Sb (рис. 397) построен с помощью металлографического, термического и рентгеновского анализов [1]. Эвтектика с температурой плавления на 10—20 град ниже, чем у Sb, образуется при $> 97,1\%$ (at.) Sb. Кроме ранее описанного соединения $RhSb$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), в работе [1] обнаружены фазы $RhSb_2$ и $RhSb_3$. Обе они образуются по перитектическим реакциям.

Подтверждено [1], что у $RhSb$ ромбическая структура. $RhSb_2$ имеет моноклинную решетку, изогипную $CoSb_2$, с 4 формульными единицами на элементарную ячейку [1, 2]. Наиболее точные значения периодов решетки получены в работе [2]: $a = 6,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 6,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\beta =$

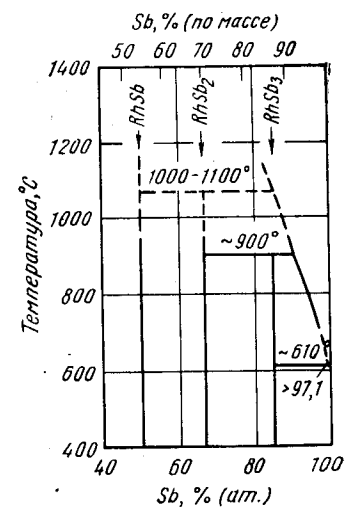


Рис. 397. Rh—Sb

=116,9°. Согласно приведенным М. Хансеном и К. Андерко данным по системе Co—Sb (см. т. II [7]), соединение CoSb₃ имеет скорее ромбическую, чем моноклинную решетку. У RhSb₃ кубическая структура, изотипная с CoAs₃, $a = 9,229 \pm 0,002$ А [3].

1. Журавлев Н. Н. и др. Вестник МГУ, Серия математики, механики, астрономии, физики и химии, 1958, т. 13, № 5, с. 79—82.
2. Жданов Г. С., Кузьмин Р. Н. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 872—881.
3. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 509—513.

0,3596
1,6404

Rh—Sc. Родий—скандий

В системе идентифицированы два соединения. RhSc имеет кубическую решетку типа CsCl с периодом $3,206 \pm 0,001$ А [1]. У Rh₃Sc кубическая решетка, изотипная с Cu₃Au, $a = 3,900$ А [2].

1. Compton V. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 446.
2. Dwight A. E., a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 75—76.

0,5639
1,4361

Rh—Si. Родий—кремний *

Проведенный в работе [1] рентгеноструктурный анализ спеченных сплавов показал существование следующих соединений: Rh₂Si, Rh₅Si₃, Rh₃Si₂, Rh₃Si₂₊, двух модификаций RhSi, Rh₂Si₃, Rh₂₊Si₃ и Rh₂Si₃₊. Rh₂Si получено также в работе [2], RhSi — в [3].

Rh₂Si находится в равновесии с (Rh). Rh₃Si₂₊ — высокотемпературное соединение, стабильное при 750 и нестабильное уже при 500° С. Температура полиморфного превращения RhSi зависит от состава. Rh₂Si₃ и Rh₂₊Si₃ существуют только при высоких температурах, RhSi₂₊ — и при высоких, и при низких [1]. Поскольку в работе [1] не исследовали сплавы, более богатые Si, чем Rh₂Si, вероятно существование других соединений. Необходимо дополнительное металлографическое и более законченное рентгеновское исследование, прежде чем можно будет построить фазовую диаграмму.

У Rh₃Si ромбическая решетка типа PbCl₂ [1, 2]; $a = 5,40_8$ А, $b = 3,93_0$ А, $c = 7,38_3$ А [1]. Rh₅Si₃ имеет ромбическую решетку типа Rh₃Ge₃; $a = 10,07_4$ А, $b = 5,30_9$ А, $c = 3,88_8$ А [1].

Кристаллическая структура Rh₃Si₂ еще не определена. Высокотемпературное соединение Rh₃Si₂₊ имеет гексагональную решетку типа Ni₂In (B8); $a = 3,94_9$ А, $c = 5,04_7$ А [1].

У высокотемпературной модификации RhSi ромбическая структура типа MnP; $a = 6,36_2$ А, $b = 5,53_1$ А, $c = 3,06_3$ А; низкотемпературная модификация имеет кубическую структуру типа FeSi с периодом $4,675$ А [1]. Однако, по данным работы [3], у RhSi кубическая решетка CsCl, $a = 2,963 \pm 0,0005$ А; так как в работе [3] RhSi получали спеканием при 1550° С смеси (Rh : 3Si) и допускали взаимодействие с O, эти данные сомнительны.

Кристаллические структуры Rh₂Si₃, Rh₂₊Si₃ и Rh₂Si₃₊ неизвестны.

1. Bhan S., Schubert K. Z. Metallkunde, 1960, Bd. 51, S. 327—339; предварительные данные см. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd. 47, S. 303.
2. Aronsson B. a. o. Nature, 1959, v. 183, p. 1318—1319.
3. Finnie L. N., Searcy A. W. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 260.

376

1,9380
0,0620

Rh—Sn. Родий—олово *

Соединение Rh₃Sn обнаружено в работе [1], но детали его структуры не были описаны. Размеры ромбической элементарной ячейки Rh₂Sn составляют: $a = 8,208$ А, $b = 5,520$ А, $c = 4,220$ А [1]. Низкотемпературная инверсия в RhSn₂ подвергнута дальнейшему обсуждению в работе [2]. Отмечено, что высокотемпературная модификация со структурой типа CuAl₂ становится после закалки неупорядоченным чередованием структур типа CuAl₂ и CaF₂. Разупорядочение относится к одномерному типу. Структура CuAl₂ исчезает после отжига при 400° С. Аналогичное обсуждение приводится в работе [3].

1. Schubert K. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd. 50, S. 534—540.
2. Hellner E. Z. Krist. 1956, Bd. 107, S. 99—123.
3. Jagodzinski H., Hellner E. Z. Krist., 1956, Bd. 107, S. 124—149.

0,0698
1,9302

Rh—Sr. Родий—стронций

В этой системе известны два соединения. У SrRh₂ г. ц. к. решетка типа MgCu₂ [1, 2] с периодом $7,706 \pm 0,005$ А (соединение получено спеканием в Ag) [2]. Соединение, изотипное по структуре с гексагональным CaCu₂, отсутствует, однако при сепарации расплава с 17% (ат.) Sr при 1600° С получено г. ц. к. соединение с неизвестной решеткой, $a = 10,0$ А [2].

Согласно [3], SrRh₂ является сверхпроводником с температурой перехода 6,2° К.

1. Wood E. A., Compton V. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 429—433.
2. Neumann T., Kniermeyer M. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd. 290, S. 191—204.
3. Matthias B. T., Corenzwit E. Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 1558.

1,7551
0,2449

Rh—Ta. Родий—тантал *

В работе [1] показано существование промежуточной фазы Rh₃Ta с кубической решеткой типа Cu₃Au, $a = 3,86$ А.

1. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979

1,9066
0,0934

Rh—Te. Родий—теллур *

В работе [1] смешивали порошки двух элементов в пропорции Rh₂Te₃, затем спекали их для получения «мелкозернистого продукта». Рентгенографически (методом порошка) подтверждено, что у Rh₂Te₃ кубическая структура пирита FeS₂, $a = 6,428 \pm 0,001$ А. Это хорошо согласуется со старыми данными о низкотемпературной модификации RhTe₂. Из-за отсутствия линий Te на рентгенограмме спеченного Rh₂Te₃ приписывают этому соединению формулу RhTe_{2+x} [1].

1. Groeneveld Meijer W. O. J. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 646—657

1,6467
0,3533

Rh—Th. Родий—торий

Согласно [1], в полученных дуговой плавкой однограммовых образцах с концентрацией Rh до 33% (ат.) содержится фаза Th₇Rh₃, образующая эвтектику с Th при $20 \pm 1\%$ (ат.) Rh и $1237 \pm 12^\circ$ С.

377

линии, отвечающие новой фазе с решеткой, близкой к Zr, или, возможно, сверхструктуре. Предполагается [1], что сплавы с содержанием Rh > 33% (ат.) двухфазны.

В работе [2] приготовили и подвергли отжигу при 950° С сплавы с 10–33% (ат.) Rh. Металлографический анализ показал, что сплав с 30% (ат.) Rh имеет однофазную структуру и находится в равновесии с твердым раствором на основе Zr. Сплав с 30% (ат.) Rh не имеет решетки Ti₂Ni [2], хотя у сплава с 20% (ат.) Rh после загрязнения 0,64% O была решетка Ti₂Ni, $a = 12,476 \pm 0,001$ А.

Решетка второго соединения — ZrRh₃ — была идентифицирована как кубическая, $a = 3,927$ А [3]. Хотя сверхструктурные линии отсутствовали, в работе [3], учитывая недостаточную разницу атомных размеров Zr и Rh для получения таких линий, предположили, что у этого соединения решетка AuCu₃. Фазы с кубической структурой при 50% (ат.) Rh не обнаружено [4].

1. Matthias B. T. Phys. Rev., 1955, v. 97, p. 74—76.
2. Nevitt M. V., Schwartz L. H. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 700—702.
3. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 976—979.
4. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

T, 9193
0, 0807

Ru—Sb. Рутений—сурьма

В этой системе обнаружены два соединения: RuSb и RuSb₂ [1, 2]. Решетка RuSb была предварительно идентифицирована как ромбическая типа MnP. Это было сделано на основе близости рентгенограмм RuSb и RhSb. У RuSb₂ ромбическая структура марказита (FeS₂); $a = 5,942$ А, $b = 6,650$ А, $c = 3,174$ А [1]. В богатой Sb части диаграммы металлографически обнаружили существование эвтектоида или эвтектики [2]. У соединения RuSb не обнаружено полиморфизма [2].

1. Журавлев Н. Н. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 553—562.
2. Кузьмин Р. Н. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 218—223.

0, 3519
T, 6481

Ru—Sc. Рутений—скандий

У ScRu₂ гексагональная решетка типа MgZn₂ [1, 2]; $a = 5,135$ А, $c = 8,525$ А [1]; $a = 5,119 \pm 0,002$ А, $c = 8,542 \pm 0,002$ А [2].

1. Dwight A. E., Nevitt M. V. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92; Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
2. Compton V. B. Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.

0, 5588
T, 4412

Ru—Si. Рутений—кремний *

В работе [1] идентифицировано новое соединение Ru₂Si. Анализ монокристалла показал, что у него ромбическая решетка типа RbCl₂; $a = 5,27$ А, $b = 4,00$ А, $c = 7,41$ А.

В работе [2] подтверждено существование у RuSi двух модификаций, описанных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [2]). Кубическая (типа CsCl) модификация имеет период решетки $a = 2,909 \pm 0,002$ А; другая — тоже кубическая, «почти наверняка» со структурой FeSi (что показано сравнением с рентгенограммой OsSi), имеет период $4,73 \pm 0,1$ А.

1. Aronsson B., Aselius J. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1571—1574; Aronsson B. a. o. Nature, 1959, v. 183, p. 1318—1319.
2. Korst W. L. a. o. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1541—1543.

380

T, 8275
0, 1725

Ru—Sm. Рутений—самарий

Соединение SmRu₂ имеет г. ц. к. решетку, изотипную с MgCu₂, $a = 7,580$ А [1].

1. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.

T, 7499
0, 2501

Ru—Ta. Рутений—тантал *

Диаграмма (рис. 399) построена по результатам термического, металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов сплавов, приготовленных из металлов чистотой более 99,9% [1]. Отмечается существование

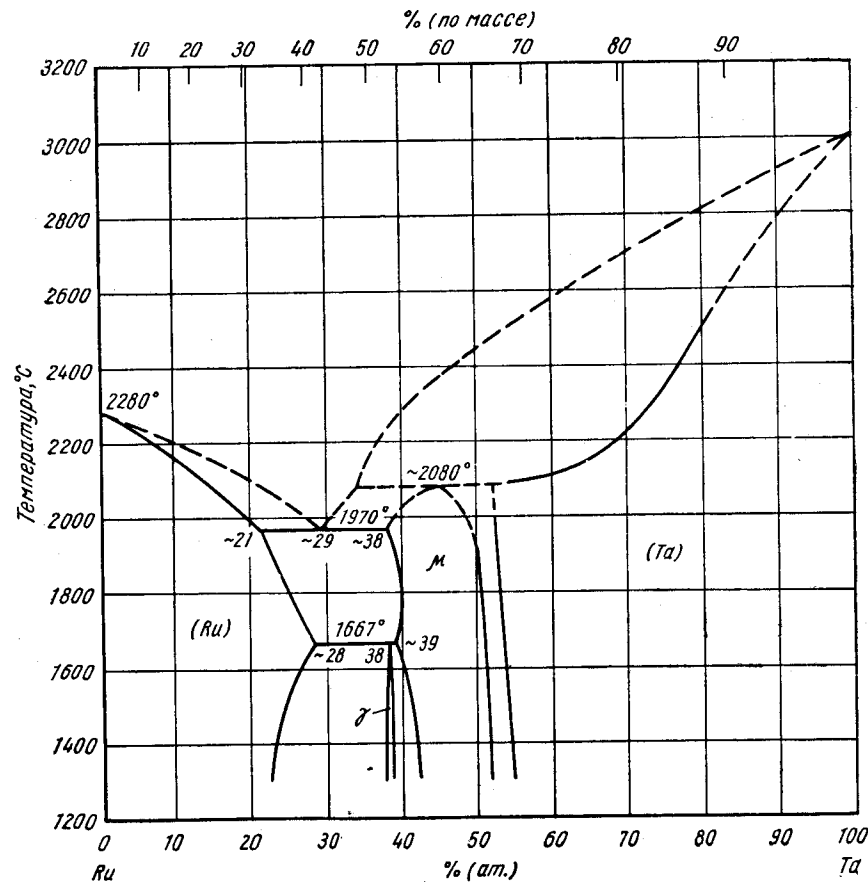


Рис. 399. Ru—Ta

двух промежуточных фаз [1], обозначенных на рис. 399 γ и μ . Обе они имеют упорядоченную о. ц. к. решетку (Ta). В работе [1] показано, что твердый раствор на основе Ta имеет и другие области упорядочения, которые впоследствии были

исследованы [2] детальнее. В свете установленного упорядочения (Та) диаграмма на рис. 399 согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]).

В работе [2] на закаленных с 1500° С сплавах с 10, 20, 30, 40, 45 и 50% (ат.) Ru заново изучена богатая Та область диаграммы. (Та) имеет о. ц. к. решетку по крайней мере до 20% (ат.) Ru; период решетки уменьшается до 3,233 А. При 30% (ат.) Ru структура становится упорядоченной кубической типа CsCl, $a = 3,202$ А. При 40 и 45% (ат.) Ru у твердого раствора решетка тетрагональная, $a = 3,158$ А, $c = 3,215$ А [40% (ат.) Ru]; $a = 3,109$ А, $c = 3,286$ А [45% (ат.) Ru] и $a = 3,085$ А, $c = 3,385$ А [50% (ат.) двухфазная область]. Тетрагональная решетка (Та) также упорядочена и соответственно интерпретируется как тетрагонально искаженная решетка CsCl; предполагают [2], что она может образоваться из кубической типа CsCl при охлаждении с 1500° С до комнатной температуры. Для уточнения этих предположений необходим высокотемпературный рентгеновский анализ.

1. Kaufmann A. R. a. o. WADD Tech. Rept. 60—132, 1960, 181 p.; особенно p. 19—26.
2. Hartley C. S. a. o. WADD Tech. Note, 60—288, 1961, 18p.

T, 9014
0, 0986

Ru—Te. Рутений—теллур *

При спекании элементов в соответствующей пропорции получено соединение RuTe₂, которое подвергнуто рентгеновским и другим исследованиям [1]. В согласии с данными, приведенными М. Хансеном и Андерко (см. т. II), решетка RuTe₂ идентифицирована как кубическая, изотипная с пиритной (FeS₂), $a = 6,377 \pm \pm 0,001$ А. Точка плавления соединения выше 600° С [1].

1. Groeneveld Meijer W. O. J. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 646—657.

T, 6395
0, 3605

Ru—Th. Рутений—торий *

В работе [1] в дуговой печи выплавлены однограммовые образцы сплавов с концентрацией Ru до 33% (ат.). Металлографический и рентгеновский (методом порошка) анализы литых и отожженных образцов дают основания считать Th₇Ru₃ наиболее богатым Th соединением. Эвтектика Th₇Ru₃ + Th образуется при 1262 ± 12° С и 16 ± 1% (ат.) Ru. У Th₇Ru₃ гексагональная решетка; $a = 9,969$ А, $c = 6,302$ А. Измерения рентгеновской интенсивности показали большое сходство со структурой типа Th₇Fe₃ [1].

У промежуточной фазы ThRu₂ г. ц. к. решетка типа MgCu₂ с периодом 7,649 [2] или 7,651 А [3].

1. Thomson J. R. Nature, 1961, v. 189, p. 217.
2. Dwight A. E., Nevitt M. V. U. S. At. Energy Comm. ANL—6099, 1959, p. 76—92.
3. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem, Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

0, 3270
T, 6730

Ru—Ti. Рутений—титан *

В работе [1] подтверждено, что у RuTi кубическая структура типа CsCl с периодом 3,070 А.

1. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

382

T, 6306
0, 3694

Ru—U. Рутений—уран *

Диаграмма (рис. 400) заимствована из работы [1]. Предыдущий вариант диаграммы [3], построенный с помощью термического, микроскопического и рентгеновского анализов, качественно согласуется с вариантом [1] *1. Единственное существенное различие — более низкие температуры инвариантных реакций в богатой U области, по данным [3]. Согласно [3], эти температуры

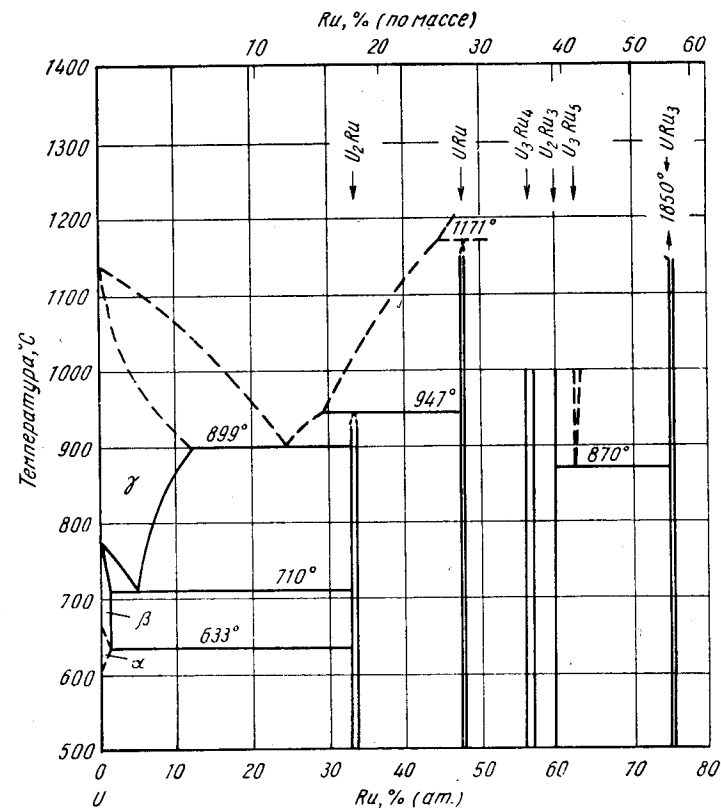


Рис. 400. Ru—U

составляют 618, 693 и 885° С, в то время как в работе [1] они соответственно равны 633; 710 и 899° С. Сообщается [1] о существовании соединений U₃Ru₄, U₂Ru₃ и U₃Ru₅ в дополнение к U₂Ru, URu и URu₃, описанным в работе [3]. Максимальная растворимость Ru в γ-U составляет 11% (ат.) [5% (по массе)] [3], или 12% (ат.) [5,5% (по массе)] [1]; максимальная растворимость Ru в β-U 2,3% (ат.) [1% (по массе)] [3] или 1,16% (ат.) [1]; в α-U ~0,58% (ат.) [0,25% (по массе)] [3]. U₂Ru, URu и URu₃ образуются по перитектическим реакциям: U₂Ru при 947 [1, 3], URu при 1171 [1] или 1180 [3] и URu₃ — при 1850 [1] или 1575° С [3]. U₂Ru₃, вероятно, образуется около 1000° С [4] (неизбежна пе-

* Согласно [2], автор [1], кроме металлографического анализа, никаких методик не обсуждает.

ритектоидная реакция). Как образуются U_3Ru_4 и U_3Ru_5 , неизвестно, но, вероятно, по перитектическим реакциям, так как на ликвидусе нет открытого максимума до точки плавления Ru при $2500^\circ C$ [5]. Диаграммы [1, 3] не включают области, богатой Ru, хотя известно [5], что растворимость U в Ru при $1500^\circ C$ составляет 0,39% (ат.) [0,9% (по массе)]. Согласно [6], данные работ [7, 8] согласуются с результатами исследования [3] для богатых U сплавов. Однако в более позднем обзоре [2] предпочтение отдается данным работы [1], поскольку использованный в ней металлографический анализ дает меньшие ошибки, чем термический [3], при изучении систем с медленно протекающими реакциями.

• Соединение U_3Ru имеет моноклинную решетку; $a = 13,106 \pm 0,0014 \text{ \AA}$, $b = 3,343 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c = 5,202 \pm 0,0009 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 9,6' \pm 2,8'$ [9].

1. Dwight A. E. Argonne National Laboratory, см. работу [2].
2. Chiswick H. H. Metallurgy and Fuels. Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 3. Pergamon Press, N. Y., 1961, p. 23—65.
3. Park J. J., Buzzard R. W. U. S. At. Energy Comm. TID—7526, pt. 1, 1957, p. 89—102.
4. Dwight A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 148.
5. Park J. J. National Bureau of Standards; см. [2].
6. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 59.
7. Murray J. R., Lloyd S. J. At. Energy Res. Estab. (Gt. Brit), Rept. AERE—M/M 107; см. [6].
8. Yorke J. M. At. Energy Res. Estab. (Gt. Brit.) Rept. AERE—X/PR 2409, 1956, см. [6].
9. Berndt A. F. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1301—1302.

0,3002
1,6998

Ru—V. Рутений—ванадий *

В работе [1] показано, что VRu «вероятно» при высокой температуре имеет кубическую решетку CsCl, которая при закалке превращается в тетрагональную.

1. Dwight A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

1,7427
0,2573

Ru—W. Рутений—вольфрам *

Диаграмма (рис. 401) построена по результатам металлографического, термического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов сплавов, полученных из металлов чистотой 99,9% [1]. В неопубликованной работе [2] обнаружено существование нескольких инвариантных реакций и значительной растворимости W в Ru. Согласно [2], эвтектическая и эвтектоидная температуры равны соответственно 2350 и $1630^\circ C$. Результаты работы [1] заметно отличаются от описанных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II. [1]) большими значениями растворимости Ru в W.

Согласно [1], стехиометрический состав σ -фазы соответствует формуле W_3Ru_2 [1, 3], по работе [2] — WRu_2 . Первая формула лучше соответствует виду диаграммы, так как перитектическая и эвтектоидная концентрации находятся вблизи 60% (ат.) W, хотя тщательный микрорентгеноспектральный анализ [1] показывает широкую область гомогенности: 59—63% (ат.) W при $1700^\circ C$ и 59—67% (ат.) W при $2117^\circ C$. σ -фаза имеет тетрагональную решетку; $a = 9,349 \pm 0,013 \text{ \AA}$, $c = 4,855 \pm 0,040 \text{ \AA}$ (W_2Ru [2]). Эти данные близки к полученным тем же автором для W_3Ru_2 [3]: $a = 9,55 \text{ \AA}$, $c = 4,96 \text{ \AA}$.

1. Kaufmann R. R. a. o. WADD Tech. Rept. 60—132, 1960, 181p.; особенно p. 26—33.

2. Obrowski W. Частное сообщение Вайнштейну (Weinstein D.). IIT Research Institute, November, 1960.
3. Obrowski W. Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 581.

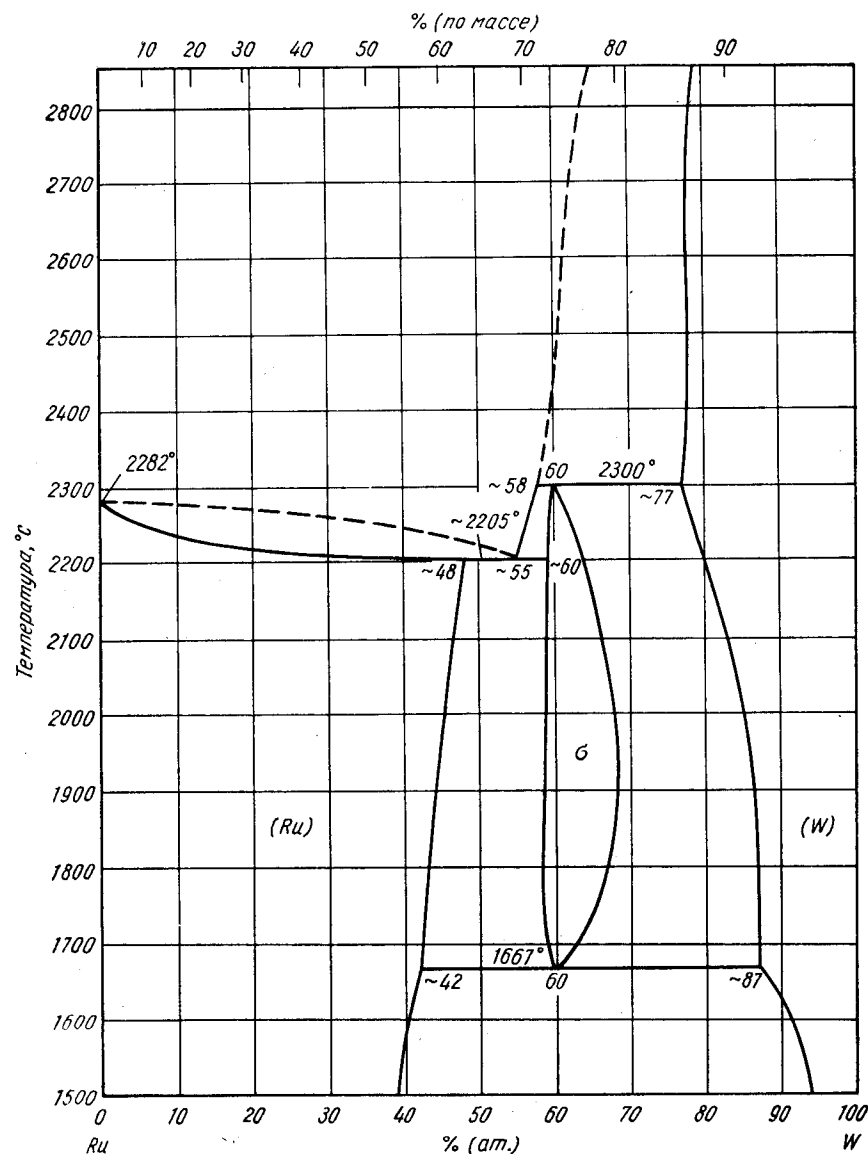


Рис. 401. Ru—W

0,0563
1,9437

Ru—Y. Рутений—иттрий

У YRu_2 гексагональная решетка типа $MgZn_2$; $a = 5,256 \pm 0,002$ А, $c = 8,792 \pm 0,002$ А [1]; $a = 5,261$ А, $c = 8,856$ А [2].

Сплав эквиатомного состава имеет решетку не о. ц. к., и не типа CsCl [3].

1. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 651—654.
2. D w i g h t A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
3. D w i g h t A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.

0,0472
1,9528

Ru—Zr. Рутений—цирконий *

У сплава эквиатомного состава о. ц. к. решетка, $a = 2,86$ А [1]. Хотя сверхструктурные линии не были обнаружены, предполагается, что кристаллическая структура сплава изотипна с CsCl [1]. Подтверждено, что $ZrRu_2$ имеет гексагональную решетку типа $MgZn_2$; $a = 5,146$ А, $c = 8,511$ А [2] или $a = 5,144$ А, $c = 8,504$ А [3]. $ZrRu_2$ стабильно только при повышенных температурах [2].

1. D w i g h t A. E. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 283—286.
2. D w i g h t A. E. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 156—158.
3. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.

1,4205
0,5795

S—Sb. Сера—сурьма *

Подтверждены данные о кристаллической структуре, приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7—10]), и получены точные значения периодов решетки [1].

1. Grdenic D., Scavnicar S. Proc. Chem. Soc., 1960, p. 147—148.

1,8533
0,1467

S—Sc. Сера—скандий

В работах [1—3] идентифицировано соединение ScS_3 , решетка которого изоструктурна с Er_2S_3 [1, 2]. Авторы работы [4] синтезировали Sc_2S_3 из Sc чистотой 97—97,5% (по массе) и S, свободной от Se [после вакуумной сублимации чистота S была выше 99,9% (по массе)]. По предварительной оценке, у полученного соединения г. ц. тетрагональная решетка, изотипная с β - In_2S_3 , $a = 10,39$ А, $c = 31,17$ А; 32 атома на элементарную ячейку [3]. Возможна сверхструктура и кубическая субячейка, $a = 2,596$ А [3].

1. Klemm W. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1930, Bd. 190, S. 123; см. [2, 3].
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
3. Менков А. А. и др. ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 364—367.

1,6086
0,3914

S—Se. Сера—селен *

Парциальная упругость паров Se над сплавами Se—S при 250° С определена в работе [1]. То, что эта величина оказалась больше, чем у чистого Se, интерпретируется как указание на молекулярную структуру жидкого Se.

1. Альтшулер О. В. и др. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 1581—1586.

0,0575
1,9425

S—Si. Сера—кремний *

Растворимость в твердом состоянии S в Si (ретроградная вблизи точки плавления) по результатам электрического анализа [1] составляет:

Температура, °С	1400	1300	1200	1100
Растворимость, % (ат.). 10^{-8}	4	6	3	6

Перечисленные значения растворимости были переведены в атомные проценты из *атом/см³*.

1. Carlson R. O. a. o. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 81—83.

1,3289
0,6711

S—Sm. Сера—самарий

Твердый раствор на основе SmS_2 простирается до $SmS_{1,94}$ [1]. У SmS_2 кубическая решетка типа LaS_2 с 8 формульными единицами на элементарную ячейку и периодом 7,96 [1, 2] или 7,87 А [3]. При растворении Sm в этом соединении решетка подвергается тетрагональному искажению; $a = 7,88$ А, $c = 7,97 \pm \pm 0,01$ А. Твердый раствор на основе SmS_2 находится в равновесии с кубической фазой Sm_2S_3 [1]. Точка плавления SmS_2 1730° С [2].

У соединения Sm_2S_3 две модификации — α (с неустановленной кристаллической структурой) и γ с о. ц. к. решеткой типа Th_3P_4 (Sm_3S_4 с вакансиями), $a = 8,448$ А [2—5]. Соединение плавится при 1780 [2, 4] или 1900° С [6]. В вакууме (0,01 мм рт. ст.) соединение улетучивается при 1800° С [6].

Соединение Sm_3S_4 имеет о. ц. к. решетку, изотипную с Th_3P_4 , $a = 8,556$ А [4, 5]. Оно плавится при 1800° С [3, 4].

У SmS г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,970 \pm 0,003$ [7—9]; 5,967 [3]; 5,863 А [6]. Точка плавления 1500 [3] или 1940° С [6].

1. Flahaut J. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1959, v. 25, p. 1917—1920
2. Picon M., Patrie M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 1769—1772.
3. Houston M. D. Ceramic Age, 1961, v. 77, p. 50—54.
4. Picon M. e. o. Bull. Soc. Chim. France, 1960, v. 26, p. 221—228.
5. Picon M., Flahaut J. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 2074—2076.
6. Gaume-Mahn F. Bull. Soc. Chim. France, 1956, v. 22, p. 1862—1867.
7. Iandelli A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd. 288, S. 81—86.
8. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. V. Kleber. The Macmillan Co., N.—Y., 1961, p. 135—141.
9. Iandelli A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

1,4316
0,5684

S—Sn. Сера—олово *

Появление газовой фазы при больших концентрациях S затрудняет выяснение фазовых равновесий. Предварительный вариант диаграммы (рис. 402) построен по данным работ [1—6]. Можно считать установленными четыре соединения: SnS, Sn_3S_4 , Sn_2S_3 и SnS_2 ; однако условия их существования остаются невыясненными. В работах [1, 2], варьируя давление паров S в открытой системе, строили фазовую диаграмму p — T — x , в то время как в работе [3] исследовали продукты диссоциации SnS_2 , а в [4] — образование Sn_3S_4 . В работе [5] радиохимическими методами определена растворимость в жидком состоянии S в Sn (расплав находился в равновесии с твердым SnS), подчиняющаяся уравнению $lg \% (ат.) S в Sn_{ж} = 3,40 - 3225/T^{\circ} K$. При изучении упругости паров SnS установлено, что точка плавления этого соединения в нейтральной атмосфере равна $880 \pm 5^{\circ} C$, а точка кипения при атмосферном давлении $1230^{\circ} C$ (получено

экстраполяцией). Согласно [1], максимальную точку плавления ($881,5 \pm 2^\circ \text{C}$) SnS имеет при давлении S $0,033 \text{ ат}$, а SnS_2 (870°C) — при давлении S 40 ат . Область несмешиваемости в жидком состоянии простирается от 10 до 47% (ат.) S и, возможно, от ~ 70 до 90% (ат.) S . В работе [1] получено также соединение

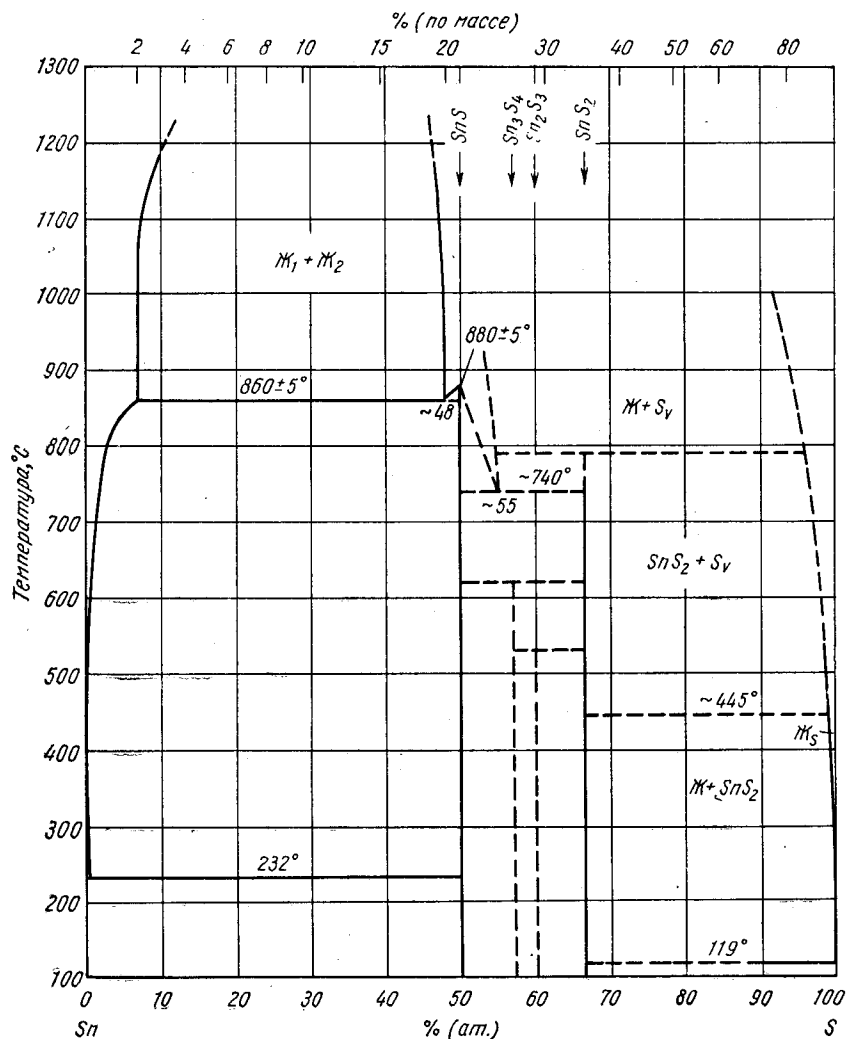


Рис. 402. S—Sn

с $58,1 \pm 1\%$ (ат.) S , которому приписывается формула Sn_3S_4 . Его кристаллическая структура не установлена; известно только, что она не кубическая. Согласно [4], Sn_3S_4 имеет тетрагональную решетку; $a = 7,553 \text{ \AA}$, $c = 8,383 \text{ \AA}$; рентгеновские данные не подтверждают этих результатов [4]. SnS_2 плавится при более высокой температуре, чем Sn_2S_3 [1]. В работе [3] обнаружено, что при 520°C SnS_2 находится в равновесии с Sn_2S_3 и парами S , а при 640°C — с SnS

и парами S . В работе [4] получили Sn_3S_4 в вакууме при 600 и 450°C из компонентов; при 800°C продуктом было соединение SnS . При изучении продуктов распада SnS_2 не было обнаружено фазы Sn_3S_4 [3].

1. Albers W., Schol K. Philips Res. Rept. 1961, v. 16, p. 329—342.
2. Albers W. а. о. J. Appl. Phys., 1961, v. 32. (suppl). p. 2220—2225.
3. Волынский И. С. Севрюков Н. Н. ЖОХ, 1955, т. 25, с. 2380—2388.
4. Bok L. D. C., Воеуенс J. C. A. J. S. African Chem. Inst., 1957, v. 10, p. 49—53.
5. Cheng L. L., Alcock C. B. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 295—300.
6. Клушин Д. Н., Черняк В. Я. ЖНХ, 1960, т. 5. с. 1409—1412.

$\bar{T}, 5634$
 $0,4366$

S—Sr. Сера—стронций *

В результате прецизионных измерений [1] для г. ц. к. решетки типа NaCl соединения SrS получено значение периода $6,0199 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ при 20°C .

1. Güntert O. J., Faessler A. Z. Krist., 1956, Bd. 107, S. 357—361.

$\bar{T}, 3050$
 $0,6950$

S—Tb. Сера—тербий

У TbS г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,516 \pm 0,002$ [1] или $5,517 \text{ \AA}$ [2].

1. Olcese G. L. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 195—200.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research». ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N.—Y., 1961, p. 135—141.

$\bar{T}, 1403$
 $0,8597$

S—Th. Сера—торий *

В работе [1] продемонстрировано влияние чистоты исходных материалов, особенно содержания O , на фазовые равновесия. В работе [1] использовали более чистые материалы, чем в предыдущих исследованиях, и более длительные выдержки для приведения сплавов в равновесие. Они показали, что богатая S фаза имеет формулу Th_2S_5 [Th_3S_{10} по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [3])], и подтвердили существование ThS_2 . Однако в работе [1] не удалось получить Th_2S_{12} или Th_2S_3 . В сплавах соответствующей концентрации были обнаружены ThS_2 и неидентифицированное соединение. В сплаве эквимолярного состава зафиксированы небольшие количества ThS и ThS_2 и вышеупомянутое неидентифицированное соединение. Предполагается, что для образования ThS и Th_2S_3 необходимо небольшое количество O [1]. Требуется дальнейшие эксперименты для выяснения фазовых равновесий в этой системе.

Точки плавления ThS и Th_2S_3 равны соответственно $2400—2450$ и $\sim 2300^\circ \text{C}$ [2]. Последняя величина значительно больше, чем у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [4]).

У Th_2S_5 тетрагональная решетка; $a = 5,43 \text{ \AA}$, $c = 10,15 \text{ \AA}$ [1]. Периоды ромбической решетки соединения ThS_2 составляют: $a = 4,283 \text{ \AA}$, $b = 7,275 \text{ \AA}$, $c = 8,617 \text{ \AA}$ [1], что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1, 2]).

1. Graham J., McTaggart F. K. Austral. J. Chem., 1960, v. 13, p. 67—73.
2. Самсонов Г. В., Попова Н. М. ЖОХ, 1957, т. 27 с. 3—10.

Последние исследования позволили выяснить фазовые равновесия в этой системе.

TiS₃. Подтверждено существование TiS₃ с моноклинной решеткой [1, 2]; $a = 5,01 \text{ \AA}$, $b = 3,40 \text{ \AA}$, $c = 8,80 \text{ \AA}$, $\beta = 98,40^\circ$ [1] или $a = 4,97 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 8,78 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 16'$ [2]. Период c , по [1, 2], в два раза меньше приведенного М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [10]). Ниже 635°C TiS₃ распадается на TiS₂ и S [2].

TiS₂. Подтверждено, что TiS₂ имеет гексагональную решетку типа CdI₂ [1, 3—5]; $a = 3,4080 \text{ \AA}$, $c = 5,7014 \text{ \AA}$ [3] или $a = 3,4049 \text{ \AA}$, $c = 5,6912 \text{ \AA}$ (по результатам экстраполяции к стехиометрическому составу) [5]. Нижний предел существования области гомогенности TiS₂ соответствует 64,3% (ат.) S [5].

Ti₂S₃. У соединения Ti₂S₃ гексагональная решетка типа WC; $a = 3,295 \text{ \AA}$, $c = 3,190 \text{ \AA}$ [6, 7]. Эти данные подтверждены в работе [3].

Твердый раствор на основе «Ti₂S₃». Для диапазона от 52 до 66% (ат.) S получено много различных данных. Область твердого раствора находится в пределах 52,4—66,7% (ат.) S, и этот раствор по результатам тщательного проведенного рентгеновского анализа имеет решетку Ti₂S₃ [3]. В работе [4] сообщаются близкие к исследованию [3] данные для сплавов с концентрацией 57—64% (ат.) S, которые не позволяют выснить расхождения между результатами работ [3, 5] по вопросу, имеют ли сплавы с 64—66,7% (ат.) S структуру TiS₂ или Ti₂S₃. В работе [8] обнаружили гомогенную фазу в диапазоне 57,8—61,4% (ат.) S с гексагональной решеткой ($a = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 11,44 \text{ \AA}$), являющейся сверхструктурой TiS₂: $a = 5,9359$ ($\sqrt{3} \times 3,4272$) \AA , $c = 22,866 \text{ \AA}$ [3]; $a = 3,426 \text{ \AA}$, $c = 11,41 \text{ \AA}$ [4]. В исследовании [1] приведены примерно такие же значения периодов, что и в [4]. Вблизи 60% (ат.) S обнаружена фаза с гексагональной сверхструктурой ($a = 3,43 \text{ \AA}$, $c = 34,3 \text{ \AA}$), соответствующая формуле Ti₈S₁₂, кратной Ti₂S₃ [8]. При 800°C концентрационный диапазон ее существования шире, чем при 1000°C ($S/\text{Ti} = 1,49 \div 1,52$).

TiS. В работе [3] критикуются цитируемые М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [10]) данные о температурной зависимости полиморфизма TiS. Показана зависимость полиморфизма от концентрации: высокотемпературная модификация (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) слегка сдвинута по составу в сторону S и отвечает формуле Ti_{1-x}S [3]. Необратимое полиморфное превращение, описанное М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), в работе [3] приписывается реакции Ti с кварцевым контейнером, что смещает состав в сторону S. Ti_{1-x}S имеет периоды решетки: $a = 3,4245 \text{ \AA}$, $c = 26,493 \text{ \AA}$ (гексагональные индексы ромбоэдрической ячейки) [3]. Периоды решетки этой аллотропической модификации равны: $a = 9,021 \text{ \AA}$, $\alpha = 21^\circ 48'$ ($a = 3,41 \text{ \AA}$, $c = 26,41 \text{ \AA}$ для гексагональной ячейки) [1]. TiS стехиометрического состава имеет гексагональную структуру NiAs; $a = 3,299 \text{ \AA}$, $c = 6,380 \text{ \AA}$ [3].

В работе [3] насыщением был получен твердый раствор с составом, отвечающим формуле Ti₆S. Растворимость S в Ti составляет 23% (ат.) [3].

В работе [9] изучали систему при температурах $500\text{—}1000^\circ \text{C}$ в смесях H₂S/H₂ и обнаружили твердый раствор в диапазоне концентраций 56,5—65,9% (ат.) S. Сплавы с 44,5—50,5% (ат.) S были двухфазными. Кажется невозможным, чтобы эти данные относились к двойной системе.

- McTaggart F. K., Wadsley A. D. Austral. J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.
- Jeannin Y., Bénard M. Compt. Rend., 1958, v. 246, p. 614—617.
- Vartram S. F. Ph. Thesis, Rutgers University, 1958, 136 p. Dissertation Abstr., 1958, v. 19, p. 1216.
- Wadsley A. D. Acta Cryst., 1957, v. 10, p. 715—716.
- Jeannin Y., Bénard J. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2875—2877.
- Hahn H., Ness P. Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 581.
- Hahn H., Ness P. Z. Anorg. Allgem. Chemie, 1959, Bd. 302, S. 17—36.

- Jeannin Y. Compt. Rend., 1960, v. 251, p. 246—248.
- Abendroth R. P., Schlechten A. W. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 145—151.

Г 1956
0,8044

S—Tl. Сера—таллий *

Приготовленный химическим способом TlS имеет тетрагональную решетку; $a = 7,7869 \pm 0,00066 \text{ \AA}$, $c = 6,8071 \pm 0,00068 \text{ \AA}$ [1], что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко [см. т. II [4]].

Полученное химическим путем соединение Tl₂S₅ имеет две модификации (красную и черную), обе с ромбическими решетками, но различной конфигурации [2]. В решетке красного Tl₂S₅ 4 формульные единицы на элементарную ячейку; $a = 6,66 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $b = 6,52 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $c = 16,75 \pm 0,17 \text{ \AA}$. Решетка черной модификации характеризуется 12 формульными единицами на элементарную ячейку; $a = 23,45 \pm 0,23 \text{ \AA}$, $b = 8,877 \pm 0,09 \text{ \AA}$, $c = 10,57 \pm 0,11 \text{ \AA}$.

- Scatturin V., Frasson E. Ric. Sci., 1956, v. 26, p. 3382—3386; Chem. Abstr., 1957, v. 51, p. 5611.
- Frasson E., Scatturin V. Atti Inst. Veneto Sci., Lettere Arti, Classe Sci. Mat. Nat., 1955/1956, v. 114, p. 61—66; Chem. Abstr., 1958, v. 52, p. 9705.

Г 2785
0,7215

S—Tm. Сера—тулий

У TmS г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 5,412 \text{ \AA}$ [1].

- Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.

Г 1293
0,8707

S—U. Сера—уран *

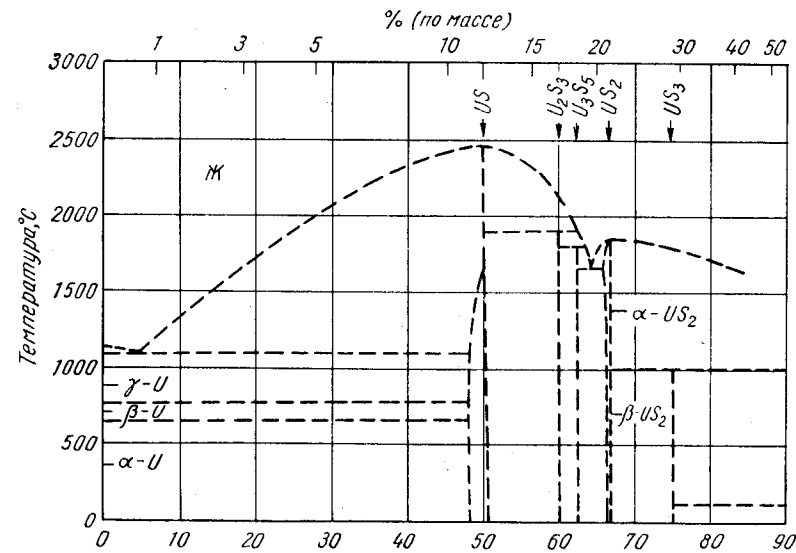


Рис. 403. S—U

В работе [1] предложен вариант диаграммы, основывающийся на результатах своих исследований и данных, приведенных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, [4, 11]). Температура плавления $US_{2462} \pm_{-5}^{+30} C$ [1]. Диаграмма (рис. 403) заимствована из работы [1], за исключением следующих фактов: в работе [1] указано полиморфное превращение US при $\sim 1690^{\circ} C$, хотя в тексте это не оговорено и, по [1], $\alpha-US_2$ и $\beta-US_2$ сосуществуют в интервале температур.

US_2 имеет три аллотропические модификации: $\alpha-$ и $\beta-US_2$, уже обсуждавшиеся М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II), и $\gamma-US_2$, образующуюся в результате реакции между H_2S и U_3S_5 [2, 3]. $\gamma-US_2$ медленно переходит в $\beta-US_2$ при $425^{\circ} C$. Поскольку $\gamma-US_2$ невозможно получить при отжиге $\beta-US_2$, $\gamma-$ модификация, вероятно, неравновесна.

В работе [3] показано существование U_3S_5 . Подтверждено [4] отсутствие U_4S_3 в равновесии между US и U . В работе [5] упоминается соединение US_4 (?).

В работах [1, 6] даны наиболее точные значения периода г. ц. к. решетки типа $NaCl$ соединения US : $a = 5,4903 \pm 0,0002 A$ при комнатной температуре; по [7], $a = 5,4926 A$.

$\gamma-US_2$ имеет гексагональную решетку, относящуюся к новому структурному типу, с 3 формульными единицами на элементарную ячейку, $a = 7,253 A$, $c = 4,067 A$ [3]. У US_3 моноклинная решетка, изотипная с US_3 ; $a = 5,40 A$, $b = 3,90 A$, $c = 18,26 A$, $\sin \beta = 0,986$ ($\beta = 80^{\circ} 25'$ или $99^{\circ} 35'$) [3]. У U_3S_5 ромбическая структура нового типа; $a = 7,42 A$, $b = 8,08 A$, $c = 11,72 A$ [3].

1. Cater E. D. U. S. At. Energy Comm. ANL—6140, 1960, p. 144—157.
2. Picon M., Flahaut J. Compt. Rend., 1955, v. 240, p. 2150—2151.
3. Picon M., Flahaut J. Bull. Soc. Chim. France, 1958, v. 24, p. 772—780.
4. Picon M., Flahaut J. Compt. Rend., 1955, v. 241, p. 655—657.
5. Eiding H. J., Carr E. M. U. S. At. Energy Comm. ANL—6339, 1961, p. 33.
6. Cater E. D. a. o. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 608—618.
7. Shalek P. D. U. S. At. Energy Comm. ANL—6330, 1960, p. 101—103.

1, 7989
0, 2011

S—V. Сера—ванадий *

В работе [1] был получен и идентифицирован как действительно существующая промежуточная фаза сульфид V_3S . Он полностью расплавляется при $1400^{\circ} C$. Из предыдущих данных о термических остановках (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]) можно заключить, что V_3S образуется по перитектической реакции.

Фаза V_3S имеет две аллотропические модификации с температурой перехода между 825 и $950^{\circ} C$. Высокотемпературная модификация, обозначаемая $\alpha-V_3S$, имеет о. ц. тетрагональную решетку, близкую к Ni_3P ; $a = 9,470 A$, $c = 4,589 A$. У низкотемпературной модификации $\beta-V_3S$ также о. ц. тетрагональная решетка; $a = 9,381 A$, $c = 4,663 A$. $\beta-V_3S$ близка по кристаллической структуре к $\beta-W$ [1].

VS . В работе [2] показано, что соединение VS имеет при $900^{\circ} C$ (в вакууме) область гомогенности в пределах $VS_{1,05-1,22}$ [51,2—55,0% (ат.) S]. Его решетка, очевидно, относится к типу $NiAs$. Заново измеренные периоды гексагональной типа $NiAs$ решетки VS равны: $a = 3,33 A$, $c = 5,82 A$ [3].

V_2S_3 . Согласно [2], V_2S_3 находится в равновесии с VS и имеет при $900^{\circ} C$ вне-стехиометрический состав $VS_{1,35-1,40}$ [57,5—58,4% (ат.) S].

По данным более поздней работы по измерению магнитной восприимчивости, этот интервал соответствует $VS_{1,33-1,50}$ [57,1—60,0% (ат.) S] [4].

VS_4 . Монокристаллы фазы VS_4 были получены в работе [5]. Их решетка оказалась моноклинной; $a = 12,67 A$, $b = 10,41 A$, $c = 12,11 A$, $\beta = 148, 37^{\circ}$.

1. Pedersen B., Gronvold F. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 1022—1027.
2. Логинов Г. М. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 221—223.
3. Tsubokawa J. J. Phys. Soc. Japan. 1959, v. 14, p. 196—198.

4. Логинов Г. М. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 261—264.
5. Pedersen B. F. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 1050.

1, 2414
0, 7586

S—W. Сера—вольфрам *

Схематичная диаграмма (рис. 404) взята из работы [1], где изучалась тройная система $Fe—W—S$. WS_2 плавится конгруэнтно при температуре выше $1800^{\circ} C$. Согласно [1], соединение WS_3 диссоциирует при атмосферном давлении и $300—400^{\circ} C$ на $WS_2 + S$, однако это не согласуется с точкой кипения S ($444,5^{\circ} C$).

Детальный рентгеноструктурный анализ WS_3 , полученного при разложении аммонийного сульфовольфрамата, приведен в работе [2]. Образцы в концентрионном интервале $WS_{1,86-2,30}$ были однофазными (WS_2) и имели одинаковые (в пределах ошибки измерения) периоды решетки вне зависимости от соотношения $W:S$. Эти периоды гексагональной решетки вблизи стехиометрического состава ($WS_{2,05}$) соответствовали $a = 3,14_5 A$, $c = 12,2_5 A$.

В то время как, по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [1, 2]), предел области существования WS_2 отвечает формуле $WS_{1,95}$, в работе [2] показано, что сплав $WS_{1,86}$ имеет решетку WS_2 . Эти расхождения могут быть связаны с разной точностью рентгеновских измерений или различиями в приготовлении соединения. В работе [2] не смогли определить WS_3 в образцах с концентрацией S , отвечающей формуле $WS_{2,30}$. Это согласуется и с другими данными о нестабильности WS_3 [1] (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]).

В работе [3] ограниченно исследована система с использованием метода прямого синтеза образцов. Исследование подтвердило основные положения работ [1, 2].

У WS_2 разупорядоченная кристаллическая структура, заметное упорядочение происходит только при нагреве выше $700^{\circ} C$ [2].

1. Vogel R., Weizenkopf H. - H. Archiv Eisenhuettenw., 1961, Bd. 32, S. 413—420.
2. Самойлов С. М., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 1905—1915.
3. Щукарев С. А. и др. ЖОХ, 1960, т. 30, с. 2102—2104.

1, 5571
0, 4429

S—Y. Сера—иттрий

У YS г. ц. к. решетка типа $NaCl$, изменение периода решетки от $5,466$ для стехиометрического состава до $5,495 A$ при предельном растворении Y говорит о существовании области гомогенности [1]. По [2], $a = 5,493 A$. Точка плавления YS , усредненная по результатам работ [1, 4, 5], равна $2060 \pm 40^{\circ} C$ [3].

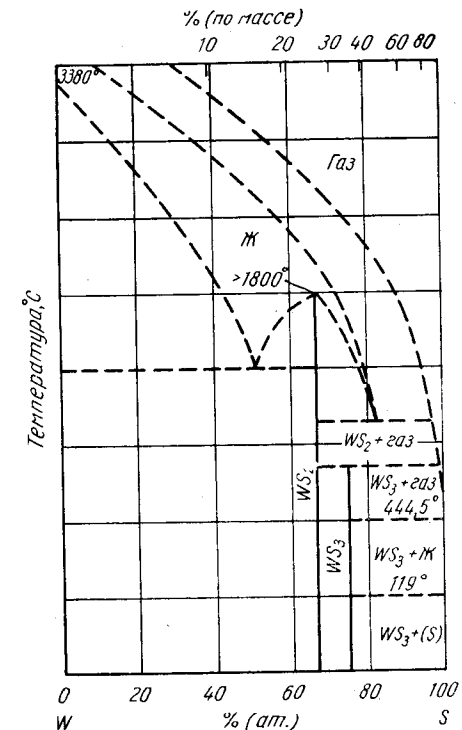


Рис. 404. S—W

Y_5S_7 , которое может быть получено при разложении Y_2S_3 при $1700^\circ C$ или путем медленного плавления YS_2 в вакууме при $1660^\circ C$, имеет моноклинную решетку с 2 формульными единицами на элементарную ячейку; $a = 12,67 \text{ \AA}$, $b = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 11,45 \text{ \AA}$, $\beta = 74^\circ$ [6]. Точка плавления Y_5S_7 $1630^\circ C$ [6].

Y_2S_3 образуется при диссоциации YS_2 в вакууме при $850-1500^\circ C$ [7]. У Y_2S_3 моноклинная структура; $a = 17,47 \text{ \AA}$, $b = 4,02 \text{ \AA}$, $c = 10,17 \text{ \AA}$, $\beta = 81^\circ 10'$ [7]. Y_2S_3 стабильно от $850^\circ C$ до точки плавления $1900-1950$ [8-9], 1925 ± 25 [10] и $1600^\circ C$ [7]. При $1700^\circ C$ Y_2S_3 разлагается с образованием Y_5S_7 и S [7].

YS_2 , которое может быть получено при нагреве Y_2S_3 с избытком S в течение недели при $600^\circ C$ [7], имеет тетрагональную решетку; $a = 7,71 \text{ \AA}$, $c = 7,89 \text{ \AA}$ [4, 6]. В работе [11] для $YS_{1,90}$ получены такие же значения периодов, как в исследованиях [4, 6]; измерения плотности показали, что соединение содержит избыток Y [3]. Точка плавления YS_2 $1660^\circ C$ [4, 6].

1. Flahaut J., Guittard M. Compt. Rend., 1956, v. 242, p. 1318.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135-141.
3. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов, Изд-во «Мир», 1965.
4. Picon M., Patrie M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 1769-1772.
5. Picon M. e. a. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect., Chim. Minerale, 1958, p. 685.
6. Flahaut J., Guittard M. Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 1210-1212.
7. Picon M. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1960, v. 26, p. 221-228.
8. Picon M., Cogné G. Compt. Rend., 1931, v. 193, p. 595-597; см. [9].
9. Gaume-Mahn F. Bull. Soc. Chim. France, 1956, v. 22, p. 1862-1867.
10. Litz L. M. High Temperature Technology. Stanford Research Inst., Menlo Park, Calif., 1959, p. 134; см. [3].
11. Flahaut J. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1959, v. 25, p. 1917-1920.

1,2681
0,7319

S—Yb. Сера—иттербий

Соединение YbS , образующееся в процессе диссоциации Yb_2S_3 при температурах $>1300^\circ C$ в вакууме, имеет область гомогенности, соответствующую формуле $YbS_{1,11-1,15}$ [1, 2]; у него г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,673$ ($YbS_{1,13}$) [1, 2], $5,658$ ($YbS_{1,13}$) [2] или $5,677 \text{ \AA}$ [3].

Соединение Yb_2S_4 , которое можно получить при разложении Yb_2S_3 или по реакции Yb_2O_3 с H_2S , имеет область гомогенности $YbS_{1,33-1,46}$ [1, 4]. У Yb_2S_4 ромбическая решетка с 4 формульными единицами на элементарную ячейку; $a = 12,81 \text{ \AA}$, $b = 12,97 \text{ \AA}$, $c = 3,84 \text{ \AA}$ [Yb_2S_4] [1]; $a = 12,69 \text{ \AA}$, $b = 12,87 \text{ \AA}$, $c = 3,82 \text{ \AA}$ ($YbS_{1,46}$) [4]. В работах [2, 4, 5] соединению приписывалась формула Yb_2S_7 .

В исследованиях [1, 5] получили Yb_2S_3 при нагреве в присутствии S при $800-1100^\circ C$ соединения Yb_2S_4 , предварительно приготовленного при $1300^\circ C$. Yb_2S_3 разлагается в вакууме при $1100^\circ C$ с образованием Yb_2S_4 . У Yb_2S_3 (гексагональная решетка, 6 формульных единиц на ячейку; $a = 6,784 \text{ \AA}$, $c = 18,29 \text{ \AA}$. В более старой работе [2] тех же авторов структура Yb_2S_3 была идентифицирована как ромбическая.

1. Flahaut J. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1961, v. 27, p. 102-105.
2. Domange L. e. a. Compt. Rend., 1958, v. 247, p. 1614-1616.
3. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135-141.
4. Flahaut J. e. a. Compt. Rend., 1960, v. 251, p. 1517-1519.
5. Picon M. e. a. Bull. Soc. Chim. France, 1960, v. 26, p. 221-228.

394

1,6906
0,3094

S—Zn. Сера—цинк *

Точка плавления ZnS в атмосфере Ag под давлением $0,1 \text{ кг/мм}^2$ равна $1830 \pm 20^\circ C$ [1]. Эта величина близка к приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [6]): $1800-1900^\circ C$ при $100-150 \text{ ат}$, из чего авторы работы [1] сделали вывод о слабой зависимости точки плавления от давления ($0,1 \text{ кг/мм}^2$ соответствует $\sim 10 \text{ ат}$). Авторам работы [1] удалось расплавить ZnS при давлении $0,035 \text{ кг/мм}^2$ ($\sim 3 \text{ ат}$).

Третья модификация ZnS с ромбоэдрической решеткой, обозначенная γ -ZnS, описана по результатам рентгеновского анализа ZnS, нагревавшегося между 600 и $1020^\circ C$ [2], и по данным термического анализа [3].

ZnS с чисто гексагональной структурой (α -ZnS, вюрцит) получен из чистого порошка ZnS при $1050^\circ C$ и давлении 500 мм рт ст. [4], а в работе [5] чистые кристаллы получены путем контролируемого охлаждения в Ag при давлении $0,1 \text{ кг/мм}^2$. Авторы работы [5] предполагают, что температура полиморфного превращения у особо чистых кристаллов выше $1150^\circ C$. Отмечается [5], что описанное М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4]) соединение ZnS содержало $0,15\%$ Fe и что примеси, диффундирующие из кварцевых стенок печи, загрязняли кристаллы.

В работе [6] вновь показано, что период г. ц. к. решетки β -ZnS (цинковой обманки) равен $5,4109 \text{ \AA}$. Ромбоэдрическая γ -модификация ZnS имеет после отжига при $1000^\circ C$ периоды (по гексагональным осям) $a = 3,830 \text{ \AA}$, $c = 9,477 \text{ \AA}$, после отжига при $850^\circ C$ $a = 3,811 \text{ \AA}$, $c = 9,348 \text{ \AA}$ [2].

1. Addamiano A., Dell P. A. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1020-1021.
2. Buck D. C., Strock L. W. Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, p. 192-200.
3. Васильева Е. Г., Фридман С. А. Изв. АН СССР, Серия физич., 1959, т. 23, с. 1347-1350.
4. Samelson H., Brophy V. A. Electrochem. Soc., Electronics Div. Abstr., 1960, v. 9, p. 77-78.
5. Addamiano A., Aven M. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 36-39.
6. Van Aswegen J. T. S., Verleger H. Naturwissenschaften, 1960, Bd. 47, S. 131.

1,5460
0,4540

S—Zr. Сера—цирконий *

Последние работы позволили в значительной мере выяснить вопросы, связанные с существованием сульфидов циркония. ZrS_3 выше $700^\circ C$ распадается на менее богатые S сульфиды [1]. Подтверждена его моноклинная структура [1, 2], но значения периодов решетки расходятся: $a = 5,17 \text{ \AA}$, $b = 3,66 \text{ \AA}$, $c = 18,3 \text{ \AA}$, $\beta = 98,1^\circ$ [2]; $a = 5,04 \text{ \AA}$, $b = 3,60 \text{ \AA}$, $c = 8,95 \text{ \AA}$, $\beta = 98,5^\circ$ [1]. Предполагают, что удвоенное значение периода c , полученное в работе [2], связано с двойникованием использованных монокристаллов.

Подтверждено существование ZrS_2 и его гексагональная структура типа CdI_2 [1-5]. Новые измерения размеров элементарной ячейки дали следующие результаты: $a = 3,662 \text{ \AA}$, $c = 5,813 \text{ \AA}$ [1] и $a = 3,662 \text{ \AA}$, $c = 5,809 \text{ \AA}$ [3]. Автор работы [4], используя методику восстановления H_2 для определения термодинамических свойств сульфидов Zr, показал, что ZrS_2 при $500-900^\circ C$ существует в диапазоне $65,6-66,6\%$ (ат.) S.

Различные данные о соединениях, соответствующих по составу Zr_2S_3 , Zr_3S_4 и ZrS , объяснены, исходя из существования широкой однофазной области между $47,4$ и 60% (ат.) S [1, 2]. Эта фаза имеет примитивную кубическую решетку с периодом $10,24-10,26 \text{ \AA}$ [1, 2] и симметрией, близкой к г. ц. к. типа NaCl. Увеличенные размеры элементарной ячейки связаны с упорядочением вакансий

395

в позициях атомов S. Существование особой структуры у ZrS, подобной структуре фазы с широкой областью растворимости, но имеющей тип NaCl ($a = 5,25 \text{ \AA}$ [2]), поставлено под вопрос в работе [1]. Граница растворимости промежуточной фазы со стороны S составляет 63,2 и 62,3% (ат.) при соответственно 900 и 600° C; со стороны Zr граница растворимости не определена [4].

Фаза Zr_4S_3 существует только в присутствии паров S [2]. У нее тетрагональная структура; $a = 3,543 \text{ \AA}$, $c = 8,07 \text{ \AA}$. Сульфид с минимальной концентрацией S соответствует формуле Zr_3S_2 [2]. Он обнаружен также как продукт реакций между Zr и ZrS_2 , ZrS_3 и Mg [5]. У Zr_3S_2 гексагональная решетка типа WC; $a = 3,436 \text{ \AA}$, $c = 3,435 \text{ \AA}$ [2].

1. Mc Taggart F. K., Wadsley A. D. Austral. J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.
2. Hahn H. u. a. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, Bd. 292, S. 82—96.
3. Gracuti A. J. J. Ph. D. Thesis, Rutgers University, 1958.
4. Larsen A. H. Ph. D. Thesis, University of Missouri, 1959.
5. Clearfield A. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 6511—6513.

0,4327
1,5673

Sb—Sc. Сурьма—скандий

У ScSb г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 5,859 \text{ \AA}$ [1].

1. Bixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.

0,6370
1,3630

Sb—Si. Сурьма—кремний *

Растворимость Si в жидкой Sb определена с помощью тщательного взвешивания [1]:

Температура, °C	1200	1098	999	900	800
Растворимость, % (ат.)	15	8,35	4,61	2,41	1,47

Температура ликвидуса при 50% (ат.) 1310° C [1]. По этим данным рассчитали, что эвтектическая точка должна соответствовать 0,3% (ат.) Si и находиться на 1,1 град ниже точки плавления Sb, т. е. при 629,4° C [1].

Солидус со стороны Si ретроградный [2—5]. Авторы работы [2], используя микроскопический анализ и метод микротвердости, показали, что максимальная растворимость при ~850° C составляет ~0,2% (ат.) Sb, растворимость при эвтектической температуре ~0,1% (ат.) Sb. В работе [3] рассчитано, что растворимость Sb в твердом Si максимальна при ~1325° C и составляет ~0,4% (ат.), в то время как построение солидуса по результатам измерения термического градиента между 800 и 1070° C [4] и изучение диффузии Sb в Si в интервале 1200—1400° C [5] дают максимальную растворимость ~0,14% (ат.) при ~1325° C [4].

1. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 160—204.
2. Глазов В. М., Лю Чжэнь-юань. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, вып. 4, с. 150—155.
3. Козловская В. М., Рубинштейн Р. Н. ФТТ, 1961, т. 3, с. 3354—3362.
4. Trumbore F. A. Bell System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
5. Rohan J. J. a. o. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 705; см. [3, 4].

396

1,9083
0,0917

Sb—Sm. Сурьма—самарий

SbSm имеет г. ц. к. решетку, изотипную с NaCl, $a = 6,271 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd. 288, S. 81—86; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,0110
1,9890

Sb—Sn. Сурьма—олово *

Автор работы [1] сделал обзор литературы по этой системе и привел диаграмму состояния, которая отличается от опубликованной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 635) только тем, что равновесие ($\beta' + \text{Ж}$)/ β здесь относится к температурам 246—325° C.

Согласно новым определениям растворимости в твердом состоянии Sb в Sn [2], она меньше, чем указывалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 635):

Температура, °C	223	200	150	100	50
Растворимость, % (ат.)	6,4	4	2,2	1,3	0,7

1. Ellwood E. S. Annotated Equilibrium Diagrams, Inst. of Metals, London, 1956, No. 23.
2. Eyrre B. L. J. Inst. Met., 1959—1960, v. 88, p. 223—224.

0,1427
1,8573

Sb—Sr. Сурьма—стронций

Система изучена в работе [1] с помощью металлографического анализа литых сплавов, построения концентрационных кривых плотности и термического анализа (только богатых Sb сплавов). Сплавы, богатые Sb, плавил в кварцевых лодочках, а богатые Sr готовили в герметически закрытых стальных тиглях. Были использованы металлы высокой чистоты.

Металлографические наблюдения показали однофазные структуры при 25, 50, 60 и 67% (ат.) Sr, что соответствует номинальному составу соединений Sb_3Sr , $SbSr$, Sb_2Sr_3 и $SbSr_2$. Отклонения на зависимостях плотности, определенной по результатам пикнометрического измерения, от концентрации при тех же составах подтверждают металлографические данные.

Металлографический и термический анализы показали существование эвтектики Sb + Sb_3Zr при ~600° C и 20% (ат.) Sr. Так как эвтектика была обнаружена в литых сплавах, содержащих всего 1,5% (ат.) Sr, растворимость Sr в твердой Sb несомненно меньше этой величины.

Поскольку термический анализ проводили только на сплавах с концентрацией Sr не больше 20% (ат.), ни вид диаграммы, ни даже формы кристаллизации соединений неизвестны. Плавки с концентрацией Sr более 70% (ат.) содержали столбчатые кристаллы металлического Sr. Это говорит либо о существовании эвтектики между 67 и 70% (ат.) Sr, либо о перитектической реакции с образованием $SbSr_2$.

Согласно [2], у $SbSr_2$ о. ц. тетрагональная решетка; $a = 5,00 \text{ \AA}$, $c = 17,41 \text{ \AA}$; пространственная группа $I4/mmm$, 12 атомов на элементарную ячейку.

1. Щукарев С. А. и др. ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1737—1740.
2. Bauer G., Müller O. Angew. Chem., 1961, Bd. 73, S. 169.

1,8279
0,1721

Sb—Ta. Сурьма—тантал

Промежуточная фаза Ta_3Sb имеет кубическую структуру типа β -W с периодом $5,2595 \pm 0,0010 \text{ \AA}$ [1].

1. Nevitt M. V. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 350—355.

397

T, 8844
0, 1156

Sb—Tb. Сурьма—тербий

Диаграмма состояния не построена. Неправильные заключения [1] являются результатом типографской ошибки.

У TbSb г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 6,178 А [2], $6,181 \pm 0,002$ А [3] или 6,180 А [4].

1. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир» 1965.
2. Brixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
3. Olcese G. L. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe, Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 195—200.
4. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.

T, 9796
0, 0204

Sb—Te. Сурьма—теллур *

Участок диаграммы между Sb и Sb_2Te_3 (рис. 405) ревизует старые данные. Он построен по результатам тщательных термического и рентгеновского анализов [1] сплавов, приготовленных из Sb чистотой более 99,99% и дважды сублими-

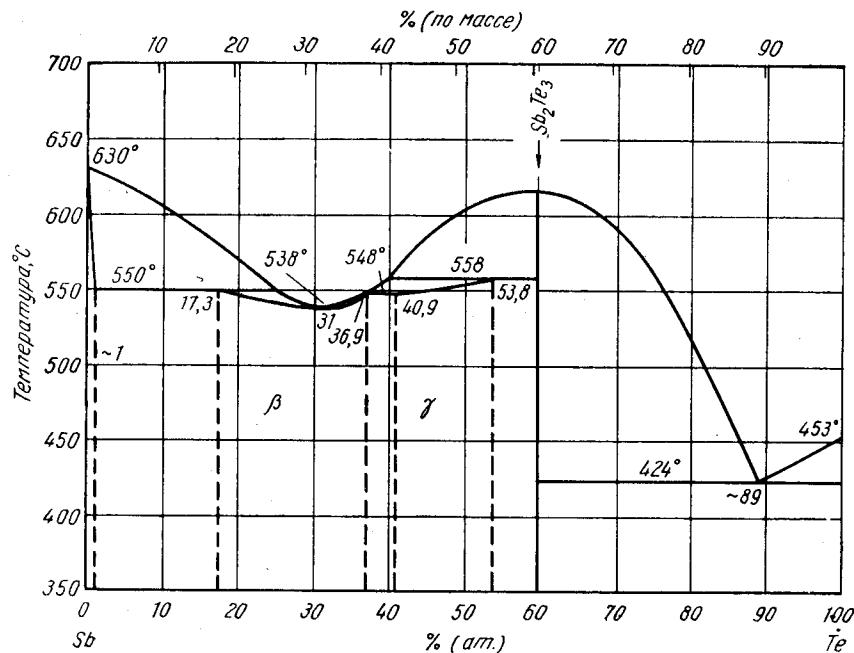


Рис. 405. Sb—Te

рованного Te. Эвтектическая точка, ранее обнаруженная при 29% (ат.) Te, в действительности является точкой минимума на кривых ликвидуса и солидуса. В этой области имеются две образующиеся по перитектическим реакциям промежуточные фазы с широкими областями гомогенности. Температуры перитектических равновесий очень близки. Линии этих двух фаз на рентгенограммах

порошков графически показаны в работе [1], но тип кристаллических структур не определен. Растворимость в твердом состоянии Te в Sb оценена равной 1% (ат.) при 500° С. По данным [1, 2], Sb_2Te_3 не имеет измеримой области растворимости. При экстраполяции эвтектических и перитектических останков до нуля получается, что соединение Sb_2Te_3 имеет состав $59,60 \pm 0,05\%$ (ат.) Te [2], по [1], эта концентрация соответствует 59,2% (ат.). Конгруэнтное плавление Sb_2Te_3 происходит при 616° С [1] или при 612° С [3].

У Sb_2Te_3 гексагональная решетка ($R\bar{3}m$); $a = 4,25 \pm 0,02$ А, $c = 29,96 \pm 0,10$ А [4].

1. Абрикосов Н. Х. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2525—2530.
2. Offergeld G., Van Cokenberghe J. Nature, 1959, suppl. 4, v. 184, p. 185—186; Phys. Chem. Solids, 1959, v. 11, p. 310—314.
3. Васенин Р. И. ЖТФ, 1955, т. 25, с. 1190—1197.
4. Семилетов С. А. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 403—406.

T, 7198
0, 2802

Sb—Th. Сурьма—торий *

Значения растворимости Th в жидкой Sb приведены в табл. 40 [1].

ТАБЛИЦА 40. РАСТВОРИМОСТЬ Th В ЖИДКОЙ Sb

Температура °С	Th, % (ат.)	Th, % (по массе)	Температура °С	Th, % (ат.)	Th, % (по массе)
900	0,53	1,0	750	0,05	0,1
850	0,26	0,5	700	<~0,02	<0,05
800	0,16	0,3	650	<~0,02	<0,05

1. Hayes E. E., Gordon P. J. U. S. At. Energy Comm. TID—65, 1948, p. 130—141; см. Rough F. A., Bauer A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 99.

0, 4052
T, 5948

Sb—Ti. Сурьма—титан *

В дополнение к ранее обнаруженным соединениям Sb и Ti идентифицированы Ti_3Sb [1, 2] и Ti_5Sb_2 [3]. У Ti_3Sb кубическая решетка типа β -W, $a = 5,217$ А. Соединение Ti_5Sb_2 имеет тетрагональную решетку, изотипную Ti_2Bi , в котором оно взаимно неограниченно растворяется. Кристаллическая структура Ti_5Sb_2 относится к типу C38 (Cu_2Sb); периоды тетрагональной ячейки: $a = 4,01$ А, $c = 14,5$ А [3].

Периоды гексагональной решетки TiSb: $a = 3,98$ А, $c = 6,17$ А [4]. $TiSb_2$, вероятно, образуется по перитектической реакции при 1010° С, ликвидус сплава этого состава 1030° С [5].

1. Kjekshus A., Scientific Paper No. 418, 10th Inter-Scandinavian Chemistry Conference, Stockholm, 1959; см. [2].
2. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
3. Auer-Welsbach H. u. a. Monatsh. Chem., 1958, Bd. 89, S. 154—159.
4. Щукарев С. А. и др. ЖОХ, 1959, т. 29, с. 2465—2467.
5. Дудкин Л. Д., Вайданич В. И. ФТТ, 1960, т. 2, с. 404—405.

Sb—Tl. Сурьма—таллий *

Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре богатых Tl фаз в сплавах Tl—Sb, приготовленных из Tl и Sb чистой соответственно 99,9 и 99,999%, показал, что растворимость в твердом состоянии Sb в α -Tl составляет 1% (ат.), и фаза (β ?) с г. ц. к. решеткой стабильна около 10% (ат.) Sb. Протяженность области гомогенности г. ц. к. фазы определить не удалось. Соединение Tl₇Sb₂ обнаружено при ~22% (ат.) Sb, что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [6]).

Термодинамическое исследование [2] подтвердило существование аллотропической модификации Tl с г. ц. к. решеткой при высоком давлении. Следовательно, фазовые равновесия у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, рис. 638) можно считать в целом правильными, хотя здесь необходима большая дополнительная работа по определению границ фазовых областей и выяснению существования о. ц. к. Tl.

1. Suganuma R. J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, p. 1395—1409.
2. Kaufman L. Acta Met., 1961, v. 9, p. 896—897.

Sb—Tm. Сурьма—тулий *

У TmSb г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 6,083 [1] или 6,091 А [2].

1. Вrixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research». ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

Sb—U. Сурьма—уран *

Диаграмма на рис. 406 построена по данным металлографического, термического и рентгеновского анализов сплавов, приготовленных индукционной и дуговой плавкой из высокоочищенного реакторного U (0,04% С, 0,02% Fe) и высокоочищенной Sb (99,99%) [1]. Значения растворимости U в жидкой Sb, по данным работ [2, 3], согласуются. Растворимость составляет [3]:

Температура, °С	900	850	800	750	700	650
Растворимость, % (ат.) [по массе]	1,5 [2,9]	0,9 [1,8]	0,4 [0,8]	0,26 [0,5]	0,15 [0,3]	0,05 [0,1]

В дополнение к ранее известным соединениям USb, U₃Sb₄ и USb₂ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2, 3]) идентифицировано U₄Sb₃ [1].

Характер трехфазной реакции между (Sb), USb₂ и жидкостью не определен, так же как и трехфазное равновесие между (γ -U), U₄Sb₃ и жидкостью; температуры реакций идентичны соответственно точкам плавления Sb и U. Растворимость Sb в α -, β - и γ -U, определенная металлографически, составляет 0,02; 0,10 и 0,05% (ат.) при 620, 730 и 825° С соответственно. Температура превращения (α -U) \rightleftharpoons (β -U) 663 \pm 3° С аналогична определенной в работе [1] для α -U \rightleftharpoons β -U, хотя в первом случае наблюдается больший термический гистерезис. Переход (β -U) \rightleftharpoons (γ -U) происходит при 780° С (у нелегированного U—при 772° С); здесь гистерезис не наблюдается, что указывает на перитектоидную реакцию.

Исходя из того, что в отожженных при 1650° С сплавах, близких по составу к U₄Sb₃, рентгеновским методом было обнаружено выделение USb, в работе [1] предполагается существование области гомогенности у U₄Sb₃.

Авторы работы [4], описывая свою старую работу (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1, 2]), дают следующие значения периодов решеток: $a = 6,203$ А (USb),

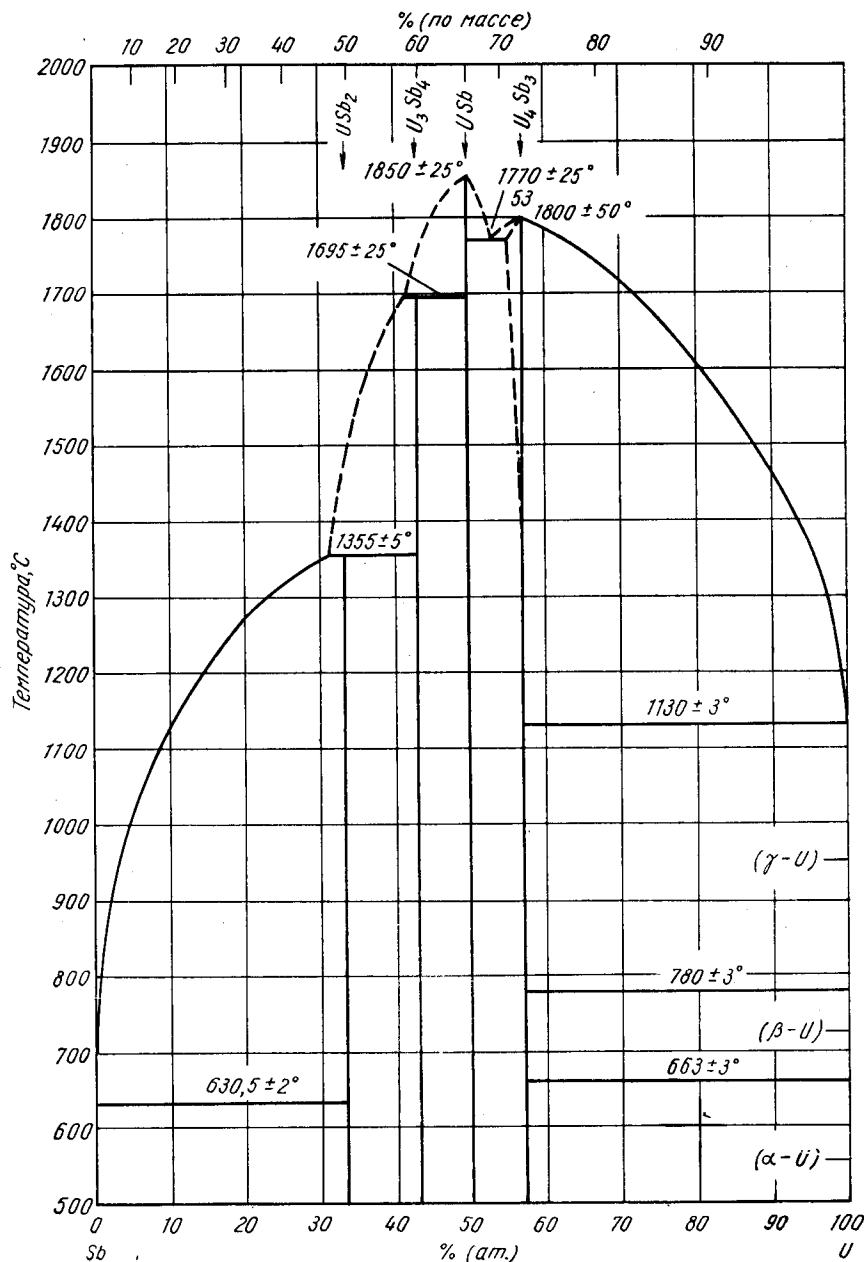


Рис. 406. Sb—U

$a = 9,113 \text{ \AA}$ (U_3Sb_4), $a = 4,281 \text{ \AA}$, $c = 8,759 \text{ \AA}$ (USb_2). Отсюда видно, что у М. Хансена и К. Андерко соответствующие величины даны скорее в килоиксах, чем в ангстремах.

У U_4Sb_3 гексагональная решетка; $a = 9,268 \text{ \AA}$, $c = 6,201 \text{ \AA}$ [1].

1. Beaudeau B. J., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 199—203.
2. Samtack H. Z., Bridger G. L. U. S. At Energy Comm. ISC—638, 1955, см. [1].
3. Hayes E. E., Gordon P., U. S. At. Energy Comm. TID—65, 1948, p. 134, см. [1].
4. Ferro R. Congr Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 353—358.

0,3784
1,6216

Sb—V. Сурьма ванадий *

В дополнение к VSb_2 обнаружено существование соединений V_3Sb [1, 2] и VSb [3]. У V_3Sb кубическая решетка типа $\beta\text{-W}$; $a = 4,932 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1] или $a = 4,9335 \pm 0,0009 \text{ \AA}$ [2]. VSb имеет гексагональную структуру типа NiAs ; $a = 4,270 \text{ \AA}$, $c = 5,447 \text{ \AA}$ [3].

VSb_2 образуется по перитектической реакции при 900°C ; температура ликвидуса при стехиометрическом составе 1120°C [4]. Имеется вероятность полиморфного превращения в VSb_2 при 870°C [4].

1. Wood E. A., a. o. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 604—606.
2. Nevitt M. V. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 350—355.
3. Grison B., Beck P. A. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 807—808.
4. Дудкин Л. Д., Вайданич В. И., ФТТ, 1960, т. 2, с. 404—405.

0,1365
1,8635

Sb—Y. Сурьма—иттрий

У YSb г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $6,163 \text{ \AA}$ [1] или $6,165 \text{ \AA}$ [2]. Температура плавления этого соединения $1850\text{—}2200^\circ \text{C}$ [3].

1. Brixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.
3. Miller, J. F., Himes R. C. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company. N. Y., 1961, p. 232—240.

1,8474
0,1526

Sb—Yb. Сурьма—иттербий

У YbSb г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,922$ [1] или $6,079 \text{ \AA}$ [2].

1. Brixner L. H. J., Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

0,2701
1,7299

Sb—Zn. Сурьма—цинк *

Низкотемпературная β -модификация Zn_4Sb_3 , согласно результатам анализа монокристалла, имеет базоцентрированную моноклинную решетку; $a = 8,2_5 \text{ \AA}$, $b = 1,2_3 \text{ \AA}$, $c = 10,897 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 30' \pm 1^\circ 30'$ [1]. Измерения плотности показывают одинаковую вероятность стехиометрических формул Zn_4Sb_3 и Zn_7Sb_5 .

402

С помощью рентгеноструктурного анализа показано [1], что $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ не существует при комнатной температуре; это согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [10]). $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ находится в равновесии с твердым раствором на основе Zn [1], в то время как по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [10]) с (Zn) сосуществует ZnSb . Предпочтение следует отдать результатам работы [1], где предполагается, что инвариантная температура 405°C (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [5]) относится к эвтектичному распаду $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3 + (\text{Zn})$.

В работе [2] строили линию ликвидуса системы по результатам исследования неравновесного плавления. Обнаружено, что ZnSb плавится с образованием открытого максимума при 567°C , а эвтектика $\text{ZnSb} + \text{Zn}_4\text{Sb}_3$ плавится при 545°C . Ранее опубликованная диаграмма не может быть изменена на основе этих экспериментов, особенно потому, что тщательное изучение соответствующей области диаграммы показало возможность частого возникновения здесь метастабильных условий.

1. Tydlitát V. Czech. J. Phys., 1959, v. 9, p. 638—640.
2. Угай Я. А. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 678—682.

0,1254
1,8746

Sb—Zr. Сурьма—цирконий *

Растворимость Sb в α - и β - Zr определена металлографически в температурном интервале $750\text{—}1300^\circ \text{C}$ [1]. Недостаточная чистота иодидного Zr (99,9%) помешала точному определению температуры перитектичной реакции — авторы [1] получили трехфазную область на двойной диаграмме. Рис. 407 составлен по данным [1] в соответствии с правилом фаз.

1. Betterton J. O. (Jr.) Spicer W. M. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 456—457.

1,7568
0,2432

Sc—Se. Скандий—селен

Существование соединения Sc_2Se_3 , впервые обнаруженного в работе [1], подтверждено исследованием [2]. В последнем сказано, что у Sc_2Se_3 г. ц. к. решетка типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $a = 5,416 \pm 0,005 \text{ \AA}$. В работе [3] отмечается, что г. ц. к. структура относится к типу ZnS (цинковой обманки) с недостатком Sc . Соединение ScSe не существует [4].

1. Klemm W., Koczyn A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd. 233, S. 84—96.
2. Менков А. А. и др. ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 92—94.
3. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
4. Менков А. А. и др. ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 364—367.

0,2043
1,7957

Sc—Si. Скандий—кремний

Сообщается [1] о существовании фазы ScSi_x (x неизвестно), структура которой не изотипна с ThSi_2 . В работе [2] говорится о существовании соединения ScSi_2 , но его кристаллическая структура не установлена.

26*

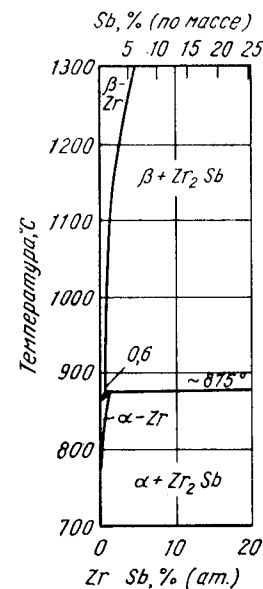


Рис. 407. Sb—Zr

403

1. Brauer G., Haag H. Z. Anorg Allgem. Chem., 1952, Bd. 267, S. 198—212, см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Matthias B. a. o. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 89.

1,3954
0,6046

Sc—Ta. Скандий—тантал

При плавке металлического Sc в тиглях из Ta расплав насыщается 0,5—1,3% (ат.) [2—5% (по массе)] Ta, что значительно превышает величину растворимости Ta в других редкоземельных металлах при таких экспериментах [1]. При 1425—1475° C Sc настолько быстро реагирует с Ta, что проплавляет тигель.

1. Spedding F. H. a. o. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 608—611.

1,6572
0,3428

Sc—Tc. Скандий—технеций

В работе [1] проведено рентгеноструктурное исследование сплавов Tc, последовательно насыщенных Sc. У сплава с 12,5% (ат.) Sc о. ц. к. решетка типа α -Mn с периодом $9,509 \pm 0,001$ Å [1, 2]. При 33,3% (ат.) Sc наблюдается гексагональная структура $MgZn_2$; $a = 5,223 \pm 0,001$ Å, $c = 8,571 \pm 0,001$ Å [1].

1. Darby J. B. Jr., Lam D. J. U. S. At.—Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.
2. Lam D. J. a. o. Nature, 1961, v. 192, p. 744.

1,5518
0,4482

Sc—Te. Скандий—теллур

У Sc_2Te_3 г. ц. к. решетка типа γ - Al_2O_3 с периодом $5,817 \pm 0,005$ Å [1]. Согласно [2], структура этого соединения относится к типу ZnS (цинковой обманки) с недостатком Sc.

Соединение ScTe идентифицировано в работах [3, 4]. Согласно [3], у ScTe гексагональная решетка типа $NiAs$; $a = 4,120 \pm 0,005$ Å, $c = 6,748 \pm 0,005$ Å. Автор работы [4] также установил гексагональную структуру ScTe, но с совершенно другими периодами: $a = 6,72$ Å, $c = 8,360$ Å. Поскольку в работе [4] даются только значения периодов, причину расхождений результатов [3, 4] нельзя выяснить.

1. Менков А. А. и др. ДАН СССР, 1958, т. 128, с. 92—94.
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
3. Менков А. А. и др. ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 364—367.
4. Врихнер Л. Н. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.

1,9725
0,0275

Sc—Ti. Скандий—титан

Фазовые равновесия в этой системе исследовались в работах [1, 2], где приводятся существенно различающиеся варианты диаграммы состояния. Предпочтительнее данные работы [1], где использованы чистейшие материалы и система изучена значительно подробнее.

Диаграмма [1] на рис. 408 построена по результатам термического, металлографического и рентгеновского анализа сплавов, приготовленных из Ti и Sc

404

чистотой соответственно 99,88 и 99,75%. Установлено, что Sc имеет высокотемпературную (выше $1334 \pm 4^\circ$ C) аллотропическую модификацию с о. ц. к. решеткой (несмотря на то, что высокое давление паров мешало получению четких результатов при высокотемпературной рентгеноъемке). β -Sc и β -Ti образуют непрерывные ряды твердых растворов, однако α -Sc и α -Ti только частично взаимно растворимы. При 1050° C твердый раствор (β -Sc, β -Ti) распадается по эвтектид-

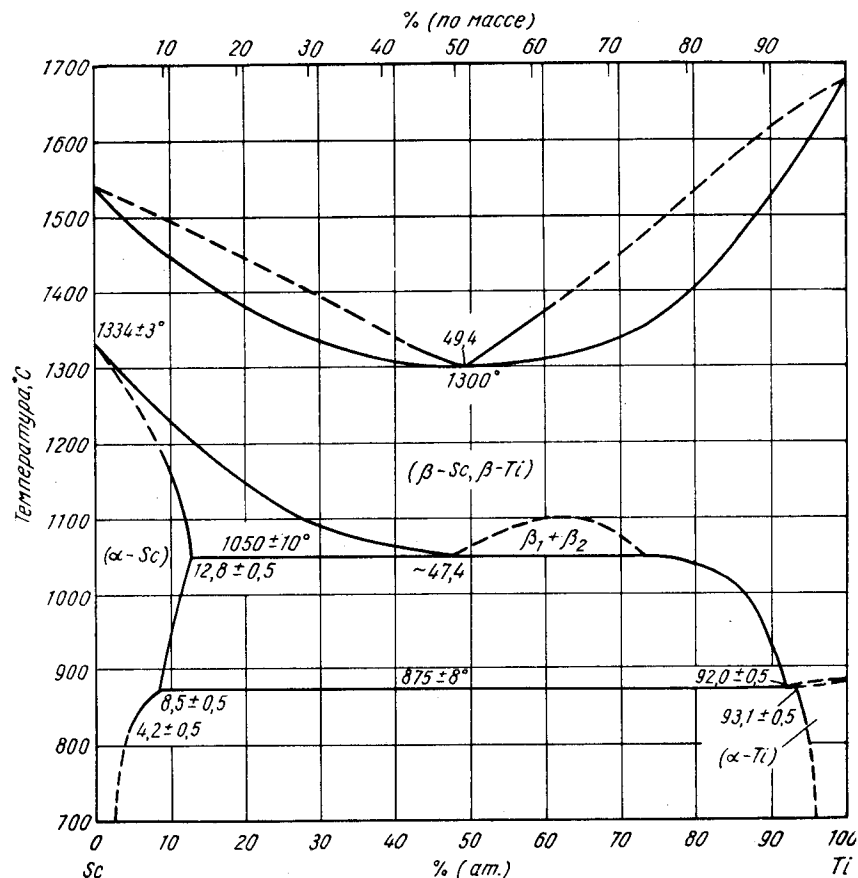


Рис. 408. Sc—Ti

ной реакции на $(\beta-Ti) + (\alpha-Sc)$. Sc слегка снижает температуру полиморфного превращения Ti. При закалке сплавов с 58—100% (по массе) Ti образуется мартенситная фаза с гексагональной решеткой.

Авторы работы [2] изучали фазовые равновесия с помощью термического, рентгеновского и металлографического анализов сплавов, полученных из Ti и Sc чистой соответственно 99,7 и 96%. Высокотемпературная о. ц. к. модификация была обнаружена выше 1450° C. Но неограниченной растворимости модификаций с о. ц. к. решеткой не наблюдалось, а при 1440° C протекала эвтектическая реакция $\beta \rightleftharpoons (\beta-Sc) + (\beta-Ti)$. Показано, что $(\beta-Sc)$ подвергается эвтектическому распаду при 1330° C, а линия температур начала полиморфного превращения Ti поднимается до перитектической горизонтальной при 900° C, где идет

405

реакция $(\alpha\text{-Sc}) + (\beta\text{-Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Ti})$. Взаимная растворимость гексагональных модификаций Ti и Sc, по данным работ [2, 1], примерно одинакова.

1. Beaudry B. J., Daane A. H. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 770—775.
2. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1253—1255.

1,2761
0,7239

Sc—U. Скандий—уран

В системе Sc—U имеется широкая область несмешиваемости в жидком состоянии [1].

1. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965; см. Miner W. N. а. о. В книге «Rare Metals Handbook», ed. C. A. Hampel. Reinhold Publishing Corporation, N. Y., 1961, chap. XVIII, p. 336. Цитируемое Гшнейднером положение в последнем источнике найти не удалось.

1,8374
0,1626

Sc—Zn. Скандий—цинк

Сплав с 77,2% (ат.) (?) [70% (по массе)] Zn плавится ниже 1000° C [1].

1. Spedding F. H. а. о. U. S. At. Energy Comm. ISC—1049, 1958; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,7202
0,2798

Se—Sm. Селен—самарий

Известны три промежуточные фазы: SmSe [1, 2], Sm₂Se₃—Sm₃Se₄ [3, 4] и Sm₂Se₄ [4].

У SmSe г. ц. к. решетка типа NaCl [1, 2] с периодом $6,200 \pm 0,003$ А [1] или $6,171$ А [2]. В работе [2] соединение SmSe получено восстановлением окисла алюминия в присутствии Se. SmSe плавится при $\sim 2100^\circ$ C [5, 6].

В работе [3] идентифицировали соединение со стехиометрическим составом Sm₂Se₃. Однако в исследовании [4] показано, что это соединение лежит в области твердых растворов [55—60% (ат.) Se] на основе Sm₂Se₄, причем растворы образуются за счет возникновения вакансий на месте атомов Sm. У Sm₂Se₄ о. ц. к. решетка типа Th₃P₄ с периодом $8,785$ А (для состава Sm₂Se₃). Точка плавления Sm₂Se₃ оценена равной $> 1540^\circ$ C [5].

В работе [4] транспортной реакцией получен сплав Sm₂Se_{3,6}. По составу он соответствует предельной растворимости Sm в Sm₂Se₄ и находится в равновесии с Sm₂Se₃. У Sm₂Se_{3,6} тетрагональная решетка; $a = 8,18$ А, $c = 8,38$ А [4].

1. Iandelli A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd. 288, S. 81—87; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69. «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.
2. Guittard M., Venaseraf A. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 2589—2591.
3. Klemm W., Koszy A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd. 233, S. 84—96.
4. Venaseraf A. а. о. Compt. Rend., 1959, v. 248, p. 1672—1675.
5. Miller J. F., Himes R. S. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 232—240.

6. Miller J. F. а. о. В книге «Rare Earth Research» (Proceedings of the Second Conference), eds. J. F. Nachman, C. E. Lundin Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., N. Y., 1962, p. 233—248.

1,8230
0,1770

Se—Sn. Селен—олово

Подтверждено, что у SnSe ромбическая решетка типа SnS [1—3]; $a = 4,47 \pm 0,01$ А, $b = 4,19 \pm 0,01$ А, $c = 11,48 \pm 0,01$ А [3]. В работе [4] обнаружено фазовое превращение второго рода в SnSe при 541° C. Ниже этой температуры коэффициент термического расширения вдоль оси c отрицателен, а выше — положительен во всех трех направлениях.

Согласно [5], температура кристаллизации SnSe при охлаждении $629 \pm 5^\circ$ C, решетка гексагональная, типа CdI₂; $a = 3,811 \pm 0,002$ А, $c = 6,137 \pm 0,003$ А. Устойчивая искаженная гексагональная структура указывает на возможность полиморфного превращения в SnSe₂, однако высокотемпературный анализ между 200 и 500° C не подтвердил этого предположения.

1. Okada T. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 428.
2. Okazaki A., Ueda I. Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1956, Bd. 2, p. 46—49.
3. Нестерова И. М. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2014—2018.
4. Жданова В. В. ФТТ, 1961, т. 3, с. 1619—1620.
5. Busch G. а. о. Helv. Phys. Acta., 1961, v. 34, p. 359—368.

1,6400
0,3600

Se—Ta. Селен—тантал

Эта система изучена [1] с помощью рентгеноструктурного анализа сплавов, полученных при взаимодействии порошков Se и Ta в эвакуированных кварцевых ампулах при 900° C (точка кипения Se 685° C). После спекания образцы перешлифовывали и обрабатывали при 900° C в течение двух дней. «По-видимому, полученные таким способом образцы были полностью гомогенными». Результаты химического анализа не сообщаются.

На основе рентгеновских данных в работе [1] пришли к выводу о существовании интерметаллической α -фазы в широком интервале концентраций TaSe_{1,0-2,0} [50—66,7% (ат.)] и «существовании более высоких селенидов» (между TaSe₂ и TaSe₄). Предполагается, что α -фаза сходна с фазой TaS_{1,0-1,9} в системе Ta—S.

1. Ария С. М. и др. ЖОХ, 1956, т. 26, с. 2373—2375.

1,6963
0,3037

Se—Tb. Селен—тербий

У TbSe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом $5,741 \pm 0,002$ А [1] или $5,740$ А [2].

1. Olcese G. L. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 195—200.
3. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

1,7915
0,2085

Se—Te. Селен—теллур *

В работе [1] проведен рентгеновский и денситометрический анализы сплавов с 0,1—75% (ат.) Se, полученных сплавлением дважды дистиллированных Te и Se в эвакуированных стеклянных капсулах. С увеличением содержания Se

периоды решетки a и c уменьшаются, причем c линейно изменяется с концентрацией, а соответствующая кривая для a имеет положительное отклонение от закона Вегарда. Сверхструктурных линий не было обнаружено. Значения плотности, определенные пикнометрическим методом, оказались меньше рассчитанных по периодам решетки.

1. Смородина Т. П. ФТТ, 1960, т. 2, с. 883—886.

\bar{T} , 5317
0,4683

Se—Th. Селен—торий *

В работе [1] проведен рентгеновский анализ сплавов, приготовленных из высокоочищенного Se и Th, содержавшего 0,346% W (другие примеси можно было обнаружить только спектроскопически). В противоположность данным М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]), согласно которым для получения соединения $\text{ThSe}_{2,33}$ (Th_3Se_7) избыток Se из селенида должен удаляться в течение нескольких месяцев нагрева при 300° С, авторы [1] обнаружили, что Se быстро отделяется при 350° С вплоть до получения соединения $\text{ThSe}_{2,5}$ ($\text{Th}_4\text{Se}_{10}$), из которого уже не происходит дальнейшего удаления Se в процессе недельной выдержки при 350° С. $\text{Th}_4\text{Se}_{10}$ имеет тетрагональную решетку; $a = 5,629 \text{ \AA}$, $c = 10,764 \text{ \AA}$.

Согласно [1], диселенид ThSe_2 кристаллизуется в ромбическую решетку типа PbCl_2 , $a = 4,435 \text{ \AA}$, $b = 7,629 \text{ \AA}$, $c = 9,085 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2]).

Попытки получить $\text{Th}_7\text{Se}_{12}$, Th_2Se_3 и ThSe оказались безуспешными [1]. Авторы предполагают, что для образования этих соединений необходимо небольшое количество O.

1. Graham J., McTaggart F. K. Australian J. Chem., 1960, v. 13, p. 67—73.

0,2171
 \bar{T} , 7829

Se—Ti. Селен—титан *

Существует единое мнение различных исследователей системы Se—Ti в отношении количества и кристаллической структуры фаз между 21 и 72% (ат.) Se. Однако для ряда концентраций, при которых, по предположению [1], легко образуются окислы и силициды в процессе приготовления сплавов, что вызывает уменьшение содержания Ti, разногласия имеются.

Имеются доказательства, что недоселенид, возможно Ti_2Se , образуется в сплавах с концентрацией Se 37,5% (ат.) и меньше [1] (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]).

В работе [1] идентифицирована фаза с ромбической решеткой типа NiAs ($a = 3,494 \text{ \AA}$, $b = 6,222 \text{ \AA}$, $c = 6,462 \text{ \AA}$), содержащая 48,7% (ат.) Se и обозначенная $\text{TiSe}_{0,95}$. Возможно, однако, что из-за взаимодействия сплавов с тиглями из окиси алюминия действительный состав этого соединения может быть ближе к TiSe.

При 51,2% (ат.) Se обнаружена фаза с гексагональной структурой типа NiAs; $a = 3,571 \text{ \AA}$, $c = 6,297 \text{ \AA}$ [1]. Ей приписана формула $\text{TiSe}_{1,05}$, что очень близко к фазе TiSe (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) и Ti_3Se_2 , по [2, 3]; $a = 7,135 \text{ \AA}$, $c = 11,976 \text{ \AA}$. Согласно [2, 4] TiSe имеет гексагональную элементарную ячейку с удвоенными периодами ранее установленной решетки типа NiAs (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Периоды TiSe равны: $a = 7,135 \text{ \AA}$, $c = 11,976 \text{ \AA}$ [2]; $a = 7,15 \text{ \AA}$, $c = 12,00 \text{ \AA}$ [4]. В работе [5] изучена температурная зависимость периодов решетки TiSe.

В диапазоне 54,6—66,6% (ат.) Se авторы [1] обнаружили фазу $\text{TiSe}_{1,20-2,00}$, которая имеет гексагональную решетку при максимальном содержании Ti, претерпевает моноклинную деформацию с увеличением концентрации Se и снова

становится гексагональной в интервале $\text{TiSe}_{1,4-2,00}$. Между 54,6% (ат.) Se ($\text{TiSe}_{1,2}$) и 56,5% (ат.) Se ($\text{TiSe}_{1,30}$) изменения в структуре настолько велики, что при пониженных температурах можно ожидать образования двухфазной области [1]. Периоды решетки TiSe_2 , определенные в работе [4]: $a = 3,535 \text{ \AA}$, $c = 6,004 \text{ \AA}$ и приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [2]), хорошо согласуются с результатами [1]; $a = 3,537 \text{ \AA}$, $c = 6,002 \text{ \AA}$.

1. Gronvold F., Langmyhr F. J. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1949—1962.
2. Hahn H., Ness P. Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 581.
3. Hahn H., Ness P. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd. 302, S. 17—36.
4. McTaggart F. K., Wadsley A. D. Australian J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.
5. Schneider A., Imhagen K. H. Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 324.

\bar{T} , 5870
0,4130

Se—Tl. Селен—галлий *

Кристаллическая структура Tl_2Se исследована электронографически на пленках, полученных осаждением из газовой фазы. У Tl_2Se тетрагональная решетка ($P4/n$), 10 формульных единиц на элементарную ячейку; $a = 8,54 \text{ \AA}$, $c = 12,71 \text{ \AA}$ [1].

В работах [2, 3] с использованием радиоактивного Tl определены упругости паров TlSe , Tl_2Se и Tl_2Se_3 .

1. Стасова М. М., Вайнштейн Б. К. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 141—147.
2. Шахтактинский М. Г., Кулиев А. А. ДАН АзССР, 1959, т. 15, с. 891—895.
3. Шахтактинский М. Г., Кулиев А. А. ФММ, 1960, т. 9, с. 202—204.

\bar{T} , 6698
0,3302

Se—Tm. Селен—тулий *

У TmSe г. ц. к. решетка типа NaCl, $a = 5,640 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

\bar{T} , 5207
0,4793

Se—U. Селен—уран *

Существующая информация о химических и физических свойствах, кристаллографии и методах получения селенидов U обобщена в работе [1]. В дополнение к ранее известному USe из газовой фазы получены новые селениды: U_3Se_4 [2], U_2Se_3 [3], U_3Se_5 [4], USe_2 [5] и USe_3 [6]. U_2Se_3 и U_3Se_4 образуют при температуре $< 1400^\circ \text{C}$ эвтектику [2].

У U_3Se_4 о. ц. к. решетка типа Th_3P_4 , 4 формульные единицы на элементарную ячейку, $a = 8,80 \text{ \AA}$ [2].

U_2Se_3 имеет ромбическую структуру, изотипную с Sb_2S_3 , 4 формульные единицы на элементарную ячейку; $a = 11,33 \text{ \AA}$, $b = 10,94 \text{ \AA}$, $c = 4,06 \text{ \AA}$ [3].

У U_3Se_5 ромбическая решетка типа U_3S_5 , 4 формульные единицы на элементарную ячейку; $a = 7,73 \text{ \AA}$, $b = 8,49 \text{ \AA}$, $c = 12,43 \text{ \AA}$ [4]. USe_2 существует в трех аллотропических модификациях α , β и γ , которые изотипны с соответствующими модификациями US_2 . У α - USe_2 тетрагональная решетка; $a = 10,73 \text{ \AA}$, $c = 6,59 \text{ \AA}$; β - USe_2 имеет ромбическую структуру типа PbCl_2 ; $a =$

$a = 4,26 \text{ \AA}$, $b = 7,46 \text{ \AA}$, $c = 8,98 \text{ \AA}$; $\gamma\text{-USe}_2$ имеет гексагональную решетку; $a = 7,68 \text{ \AA}$, $c = 4,21 \text{ \AA}$ [5].

У USe_3 моноклинная структура, 4 формульные единицы на элементарную ячейку; $a = 5,68 \text{ \AA}$, $b = 4,06 \text{ \AA}$, $c = 19,26 \text{ \AA}$, $\beta = 80^\circ 30' \pm 30'$ [6].

В работе [1] приведен также период кубической решетки USe $5,66 \text{ \AA}$ вместо $5,750 \text{ \AA}$ по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [1]).

1. K h o d a d a d P. Bull. Soc. Chim. France, 1961, v. 27, p. 133—136.
2. K h o d a d a d P. Compt. Rend., 1960, v. 250, p. 3998—4000.
3. K h o d a d a d P. Compt. Rend., 1959, v. 249, p. 694—696.
4. K h o d a d a d P. Compt. Rend., 1958, v. 247, p. 1205—1206.
5. K h o d a d a d P. Compt. Rend., 1957, v. 245, p. 934—936.
6. K h a d a d a d P. Compt. Rend., 1957, v. 244, p. 462—464.

0,1903
1,8097

Se—V. Селен—ванадий *

При повторном исследовании периодов решетки (типа NiAs) фазы VSe размеры гексагональной ячейки оказались равными $a = 3,66 \text{ \AA}$, $c = 5,95 \text{ \AA}$ [1].

1. T s u b o k a w a I. J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 196—198.

1,9484
0,0516

Se—Y. Селен—иттрий

Соединение Y_2Se_3 описано в работе [1]. Согласно [2], температура плавления $\text{Y}_2\text{Se}_3 > 1800^\circ \text{C}$.

Соединение YSe имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a = 5,703 \text{ \AA}$ [3].

1. K l e m m W., K o s z y A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd. 233, S. 84—96.
2. M i l l e r J. F., H i m e s R. C. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 232—240.
3. I a n d e l l i A. Там же p. 135—141.

1,6593
0,3407

Se—Yb. Селен—иттербий *

Соединение Yb_2Se_3 обнаружено в работе [1]. Его температура плавления, по [2], должна быть $> 1665^\circ \text{C}$. Согласно [3], точка плавления YbSe $1940\text{—}1950^\circ \text{C}$. В работах [3, 4] вновь определили период решетки YbSe ($a = 5,931 \text{ \AA}$ [4]), который оказался больше, чем у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]).

1. K l e m m W., K o s z y A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd 233, S. 84—96.
2. M i l l e r J. F., H i m e s R. C. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 232—240.
3. M i l l e r J. F. a. o. В книге «Rare Earth Research», eds. (Proceeding of the Second Conference). J. F. Nachman, C. E. Lundin. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., N. Y., 1962, p. 233—248.
4. I a n d e l l i A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.

0,0820
1,9180

Se—Zn. Селен—цинк *

В закрытой системе точка плавления ZnSe составляет $1515 \pm 20^\circ \text{C}$ [1]. Наиболее точное значение периода г. ц. к. решетки ZnSe $5,6686 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ [2]. Гексагональный ZnSe синтезирован из элементов при 1380°C [3, 4], а также получен разложением $\text{ZnSe} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ при $480 \pm 20^\circ \text{C}$ [5, 6]. Согласно [4, 6], гекса-

гональная модификация ZnSe метастабильна. В работе [5] получены монокристаллы ZnSe — гексагональные призмы; их гексагональная структура была подтверждена рентгеновским методом. Согласно [7], рентгенограммы, снятые с порошка и монокристалла, говорят о гексагональной (типа ZnS, вюрцит) структуре ZnSe, с дефектами, которые образуют локальные кубические области сфалеритного типа; $a = 3,98 \text{ \AA}$, $c = 6,55 \text{ \AA}$ [3]; $a = 4,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [4].

1. F i s c h e r A. G. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 838—839.
2. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. ФТТ, 1959, т. 1, с. 344—345.
3. Кручеану Е., Чистяков Ю. Д. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 364—368.
4. Пашинкин А. С. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 261—267.
5. Корнеева И. В. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 630—631.
6. B e n z i n g W. C. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2657—2659; см. [5].
7. C h i s t y a k o v Y u. D., C r u c i a n u E. Acad. Rep. Populare Romine Studii Cercetari Met., 1960, v. 5, p. 517—525.

1,9373
0,0627

Se—Zr. Селен—цирконий *

В работах [1, 2] описаны следующие соединения и фазы: ZrSe_3 , « ZrSe_2 » [63—66,7% (ат.) Se], « Zr_3Se_4 » [50—58,2% (ат.) Se] и фаза в интервале концентраций 37,4—44,5% (ат.) Se, включающем два соединения со стехиометрическими составами: « Zr_4Se_3 » и « Zr_3Se_2 ». В дополнение к вышеперечисленным соединениям, которые были получены прямым синтезом, при сублимации показано образование Zr_4Se_3 . Согласно [1, 2], у ZrSe_3 моноклинная решетка; $a = 5,42 \text{ \AA}$, $b = 3,75 \text{ \AA}$, $c = 19,5 \text{ \AA}$, $\beta = 97,6^\circ$; ZrSe_2 имеет гексагональную структуру типа CdI_2 ; $a = 3,771 \text{ \AA}$, $c = 6,148 \text{ \AA}$, у Zr_3Se_4 ромбоэдрически искаженная решетка NaCl; $a = 5,337 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,39^\circ$ (эквивалентные гексагональные периоды: $a = 7,509 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 9,338 \pm 0,009 \text{ \AA}$). Zr_3Se_2 имеет гексагональную решетку типа WC; $a = 3,546 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 0,005 \text{ \AA}$; у Zr_4Se_3 тетрагональная структура, изотипная с Zr_4S_3 ; $a = 3,634 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 8,361 \pm 0,008 \text{ \AA}$. Периоды решетки Zr увеличиваются при добавлении Se; максимальная растворимость Se составляет 23,1% (ат. [1, 2]).

Авторы работ [3, 4] подтвердили моноклинную структуру ZrSe_3 , однако, по их данным, период c в два раза меньше, чем в работах [1, 2]: $a = 5,42 \text{ \AA}$, $b = 3,74 \text{ \AA}$, $c = 9,45 \text{ \AA}$, $\beta = 98,2^\circ$ [3]; $a = 5,41 \text{ \AA}$, $b = 3,77 \text{ \AA}$, $c = 9,45 \text{ \AA}$, $\beta = 97,5^\circ$ [4]. В работе [4] проводили исследования на монокристаллах.

Подтверждено [3] существование ZrSe_2 . Его структура идентифицирована как гексагональная; $a = 3,757 \text{ \AA}$, $c = 18,63 \text{ \AA}$; эти значения периодов подобны (a в два раза меньше, c вдвое больше) периодам гексагональной решетки « Zr_3Se_4 », по [1, 2]. Подтверждено [3] также существование двухфазной области при 50% (ат.) Se.

1. H a h n H., N e s s P. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 534.
2. H a h n H., N e s s P. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 302, S. 37—49.
3. M e t t a g g a r t F. K., W a d s l e y A. D. Australian J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.
4. K r o n e r t W., P l i e t h K. Naturwissenschaften, 1958, Bd 45, S. 416.

1,2712
0,7288

Si—Sm. Кремний—самарий *

Показано, что SmSi_2 имеет полиморфное превращение при $380 \pm 40^\circ \text{C}$ [1]. Выше этой температуры решетка тетрагональная, типа ThSi_2 ; $a = 4,08 \text{ \AA}$, $c = 13,51 \text{ \AA}$ (470°C); ниже 380°C кристаллическая структура становится ромбиче-

ской (искаженная решетка высокотемпературной модификации ThSi_2); $a = 4,105 \text{ \AA}$, $b = 4,035 \text{ \AA}$, $c = 13,46 \text{ \AA}$ [1].

1. Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 616—619; см. Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 2073—2074.

$T_1, 3741$
 $0, 6259$

Si—Sn. Кремний—олово *

Диаграмма на рис. 409 построена по данным [1], подтверждающим отсутствие соединений в этой системе (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, [1, 2]). Кривая ликвидуса получена по результатам тщательного измерения потерь в массе

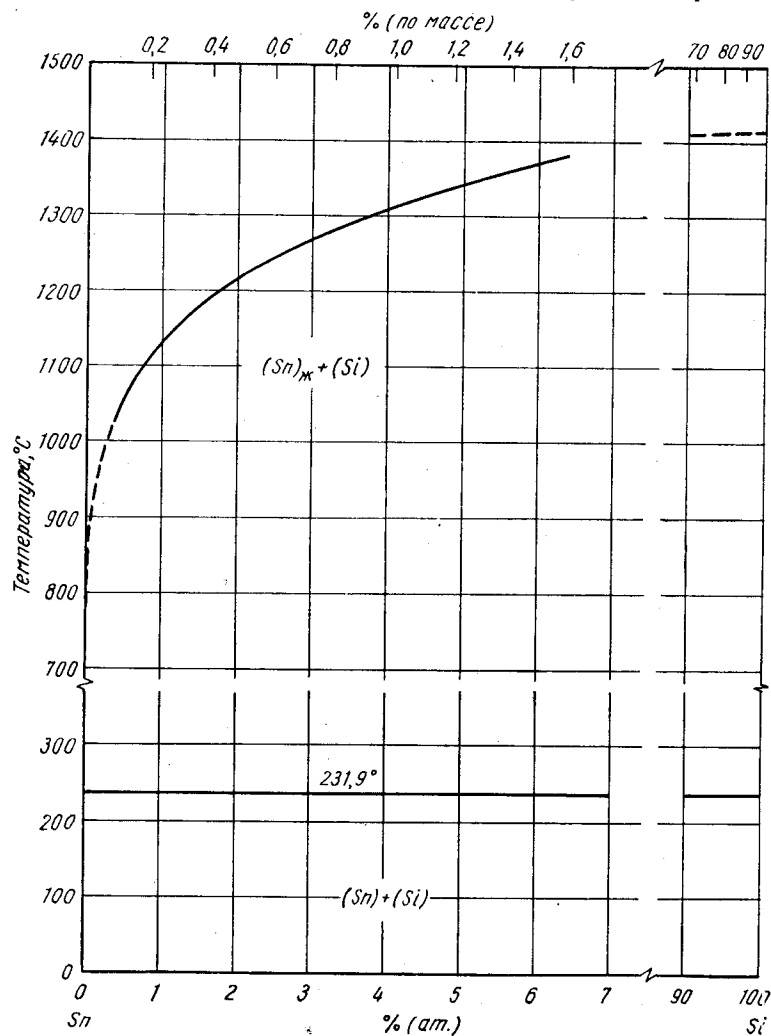


Рис. 409. Si—Sn

слитка Si, приводившегося в равновесие с жидким Sn при температурах 1025 — 1373° С; кривая проведена по 26 парным точкам. Концентрация эвтектики по расчетам составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$ (ат.) Si; ее температура кристаллизации на $4 \cdot 10^{-5}$ град ниже точки плавления Sn.

Согласно [2], растворимость Sn в Si составляет, % (ат.) $\cdot 10^{-2}$: 1,6; 9,2; 10; 11; 10, 4; 7,8; 5 при соответственно 1400, 1350, 1300, 1200, 1100, 900 и 700° С. Значения растворимости переведены в атомные проценты из *атом/см³*.

1. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell. System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
2. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233; Trumbore F. A. a. o. Phys. Chem. Solids, 1959, v. 9, p. 60—69.

$T_1, 5059$
 $0, 4941$

Si—Sr. Кремний—стронций *

В работе [1] получено соединение Sr_2Si и измерена теплота его образования. Металлографические шлифы образцов стехиометрического состава и с отклонениями от него на 10% (ат.) в обе стороны были неомогенными.

1. Морозова М. П. и др. Вестник ЛГУ, 1959, т. 14, № 10, серия физ. и хим., вып. 2, с. 83—86.

$T_1, 1912$
 $0, 8088$

Si—Ta. Кремний—тантал *

Согласно [1], коэффициент распределения Ta в Si (отношение атомной доли легирующего элемента в твердой фазе к его атомной доле в жидкости) составляет 10^{-7} , что указывает на исключительно низкую растворимость Ta в твердом Si при температуре плавления Si.

Дальнейшие исследования кристаллических структур соединений Si—Ta приведены в работах [2—4]. В дополнение к сведениям о стабилизации гексагональной модификации Ta_5Si_2 элементами внедрения автор [2] предположил, что фаза $\text{Ta}_{4,5}\text{Si}$ может быть тройной фазой, в которой внедренные атомы (O, N, C) располагаются в октаэдрических пустотах решетки типа Ni_3Sn . Решетка $\text{TaSi}_{0,2}$ не относится к типу Ni_3Sn [1]. Соотношения между двумя тетрагональными модификациями Ta_5Si_3 не установлены; обе фазы появляются и при высоких, и при низких температурах [3]. В работе [4] даны периоды решеток TaSi_2 , Ta_5Si_3 (T_2) и Ta_5Si_3 (стабилизованного C) при комнатной и повышенных температурах; эти данные хорошо согласуются с ранее опубликованными.

1. Trumbore F. A. Bell. System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.
2. Aronsson B. Arkiv Kemi, 1960, Bd 16, S. 379—423.
3. Nowotny H. u. a. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 116—127.
4. Nowotny H., Laube E. Planseeber. Pulvermet., 1961, Bd 9, S. 54—59.

$T_1, 3427$
 $0, 6573$

Si—Te. Кремний—теллур *

В соответствии с М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1, 2]), в работе [1] подтвердили существование в этой системе двух соединений: SiTe и SiTe_2 . Кристаллическая структура SiTe «не относится к типу NaCl». Точка плавления этого соединения $898 \pm 4^\circ \text{C}$.

1. Smirous K. a. o. Czech. J. Phys., 1957, Bd 7, S. 120—122.

Si—Th. Кремний—торий *

Противоречивые результаты двух подробных рентгеновских исследований [1, 2] привели к тому, что сейчас имеются неясности относительно количества соединений в этой системе и полиморфного превращения у ThSi_2 . Авторы [1] пока-

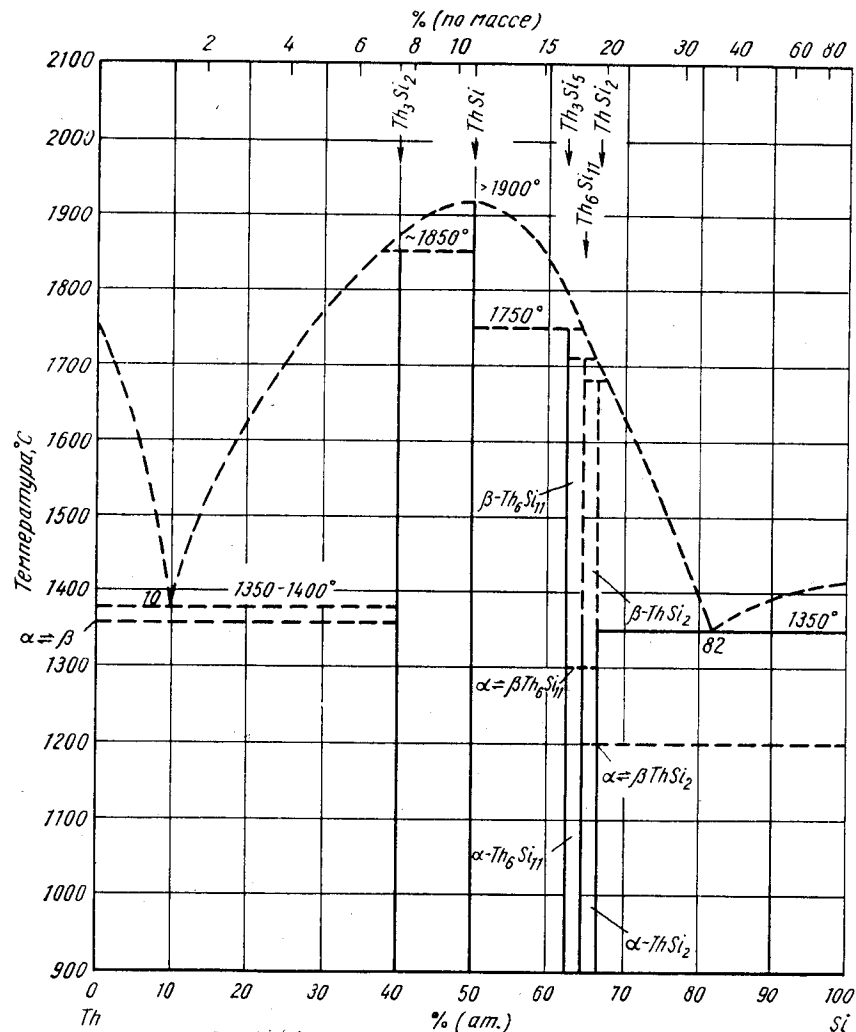


Рис. 410. Si—Th

зали существование Th_3Si_2 , ThSi и двух модификаций ThSi_2 (с гексагональной решеткой при высоких температурах и с тетрагональной — при низких). Согласно [2], образуются Th_3Si_2 , ThSi и три близких по составу родственных соединений — Th_3Si_5 , $\text{Th}_6\text{Si}_{11}$ и ThSi_2 , причем у двух последних имеется полиморфное превращение. У ThSi_2 при высоких температурах тетрагональная решетка, при низких — гексагональная [2].

В связи с изучением соединений авторы работы [2] дополнительно проделали металлографическое исследование, позволившее построить предварительный вариант диаграммы состояния (рис. 410). Для приготовления сплавов использовали Si и Th чистой соответственно 99,999 и 99,4%. Растворимость в твердом состоянии не изучалась. Подтверждено существование эвтектики при 10% (ат.) Si, однако температура ее плавления оказалась несколько выше, чем указывается М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [5]). Th_3Si_2 плавится при $\sim 1850^\circ\text{C}$; то, что эта температура — перитектическая, вытекает из факта отсутствия эвтектической микроструктуры в сплавах с 40—50% (ат.) Si. Сообщается о ничтожной растворимости соединений в этой системе. Эвтектика $\text{ThSi}_2 + \text{Si}$ образуется при 82% (ат.) Si и 1350°C . Обозначения аллотропических модификаций на рис. 410 противоположны использованным в работе [2]: на рис. 410 α относится к низкотемпературным, а β — к высокотемпературным модификациям. Согласно [2], полиморфные превращения в $\text{Th}_6\text{Si}_{11}$ и ThSi происходят соответственно при ~ 1300 и $\sim 1200^\circ\text{C}$. В работе [2] не приводится экспериментальных доказательств образования фаз Th_3Si_5 , $\text{Th}_6\text{Si}_{11}$ и ThSi_2 по перитектическим реакциям (рис. 410).

Указывается [1], что область существования высокотемпературной β -модификации ThSi_2 несколько смещена от стехиометрического состава в сторону Th. Кристаллическая структура. У Th_3Si_2 тетрагональная решетка ($P4/m\bar{m}$); $a = 7,835 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 4,154 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1]; кристаллическая структура этого соединения «очень близка» к U_3Si_2 . ThSi имеет ромбическую решетку типа FeB; $a = 5,89 \text{ \AA}$, $b = 7,88 \text{ \AA}$, $c = 4,15 \text{ \AA}$ [1].

Согласно [2], Th_3Si_5 , $\alpha\text{-Th}_6\text{Si}_{11}$ и $\alpha\text{-ThSi}_2$ имеют гексагональную структуру типа AlB_2 ; у Th_3Si_5 $a = 3,985 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 4,228 \pm 0,001 \text{ \AA}$, у $\alpha\text{-Th}_6\text{Si}_{11}$ $a = 4,013 \text{ \AA}$, $c = 4,258 \text{ \AA}$ и у $\alpha\text{-ThSi}_2$ $a = 4,136 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 4,126 \pm 0,001 \text{ \AA}$. У $\beta\text{-Th}_6\text{Si}_{11}$ и $\beta\text{-ThSi}_2$ о. ц. тетрагональная решетка: $\beta\text{-Th}_6\text{Si}_{11}$ имеет $a = 4,01 \text{ \AA}$, $c = 13,89 \text{ \AA}$, у $\beta\text{-ThSi}_2$ $a = 4,135 \text{ \AA}$, $c = 14,375 \text{ \AA}$ [2]. Кажется весьма неправдоподобным, что такие фазы с идентичной структурой и почти одинаковыми периодами решетки взаимно не растворяются. Более вероятно не идентичность решеток, а упорядочение с образованием ячеек кратных объемов; при этом слабые сверхструктурные линии на рентгенограммах, возможно, не были замечены. Периоды гексагональной решетки ThSi_2 составляют: $a = 3,985 \pm \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 4,220 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1].

Для окончательного выяснения вопроса о существовании близких по составу фаз [2] и о том, тетрагональную или гексагональную решетку имеет высокотемпературная модификация ThSi_2 , необходимы дополнительные эксперименты.

1. Jacobson E. L. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4850—4852.
2. Brown A., Norreys J. J. Nature, 1959, v. 183, p. 673, Brown A., Norreys J. J. Inst. Metals, 1960—1961, v. 89, p. 238—240; Brown A. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 860—865.

Si—Ti. Кремний—титан *

Кристаллическая структура образующегося по перитектической реакции TiSi определена при анализе монокристаллов, выделенных из усадочных раковин [1]. Она оказалась ромбической ($a = 3,61_8 \text{ \AA}$, $b = 4,97_0 \text{ \AA}$, $c = 6,49_2 \text{ \AA}$), относящейся к пространственной группе C_{2v}^1 или D_{2h}^1 . TiSi имеет такую же решетку, как TiGe. Автор работы [2] отмечает, что линии на рентгенограмме порошка, которые наблюдал он и в работе, цитируемой М. Хансеном и К. Андерко, (см. т. II [1]), были различными, и это может свидетельствовать о существовании двух модификаций TiSi. Однако авторы работы [3] подтвердили данные исследования [4], согласно которым решетка TiSi изотипна с FeB ($B27$); $a = 6,54_8 \text{ \AA}$, $b = 3,63_8 \text{ \AA}$, $c = 4,99_7 \text{ \AA}$ (значения периодов такие же, как в работе [1], различаются только обозначения).

Периоды гексагональной решетки Ti_5Si_3 : $a = 7,429 \text{ \AA}$, $c = 5,1392 \text{ \AA}$ (при 25°C) [5]; $a = 7,448 \text{ \AA}$, $c = 5,114 \text{ \AA}$ [6].

1. Агеев Н. В., Самсонов В. П. ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 853—855; Агеев Н. В., Самсонов В. П. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 590—595.
2. Aronsson B. Arkiv Kemi, 1960, Bd 16, S. 379—423.
3. Brühl C. u. a. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 781—788.
4. Schachner H. u. a. Monatsh. Chem., 1954, Bd 85, S. 245.
5. Swanson H. E. a. o. Natl. Bur. Std. (U. S.), Circ. 539, 1959, VIII, p. 64—65.
6. Nowotny H. u. a. Monatsh. Chem., 1959, Bd 90, S. 15—23.

Т. 0718
0,9282

Si—U. Кремний—уран *

На основе металлографического исследования 50 плавок в работе [1] установлено, что область существования образующейся по перитектонной реакции ϵ -фазы (U_3Si) смещена от стехиометрического состава в сторону Si; область гомогенности у этой фазы отсутствует. Ее состав соответствует 25,95% (ат.) [3,97% (по массе)] [1]. Эти данные [1] противоречат приведенным М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7]); в последней говорилось о смещении состава ϵ -фазы относительно стехиометрического в сторону U.

Предварительные работы [2, 3] значительно расширили наши знания о полиморфизме USi_2 . Была обнаружена концентрационная зависимость трех модификаций USi_2 ; фаза, ранее идентифицированная как « β - USi_2 », в действительности является U_3Si_5 и существует при 62—63% (ат.) Si [2]; « α - USi_2 » соответствует по составу $USi_{1,86}$ [3]. USi_2 стехиометрического состава стабильно только до 450° С, выше этой температуры сосуществуют $USi_{1,86}$ и USi_3 [3]; следовательно, конгруэнтно плавящимся соединением является USi_3 . По-видимому, указанная М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 650) конвариантная температура ~1610° С относится к перитектическому образованию U_3Si_5 .

У U_3Si_5 гексагональная дефектная структура $A1B_2$; $a = 3,843 \pm 0,001$ А, $c = 4,069 \pm 0,001$ А [2, 3]. $USi_{1,86}$ имеет о. ц. тетрагональную решетку с одной вакансией в месте атома Si на каждые две элементарные ячейки; периоды решетки $USi_{1,86}$ слегка измеряются при отжиге в результате упорядочения в расположении атомов Si: $a = 3,930 \pm 0,001$ А, $c = 14,06 \pm 0,01$ А (после отжига при 650°C); $a = 3,948 \pm 0,002$ А, $c = 13,67 \pm 0,001$ А (после дуговой плавки) [3]. У USi_3 гексагональная решетка типа $A1B_2$; $a = 4,028 \pm 0,001$ А, $c = 3,852 \pm 0,001$ А [2, 3].

1. Isserow S. Trans. ALME, 1957, v. 209, p. 1236—1239.
2. Brown A., Norreys J. J. Nature, 1959, v. 183, p. 673.
3. Brown A., Norreys J. J. Nature, 1961, v. 191, p. 61—62.

Т. 7414
0,2586

Si—V. Кремний—ванадий *

Подтверждено существование соединения со стехиометрическим составом, отвечающим формуле V_5Si_3 [1].

1. Perri J. A. Ph. D. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958, Dissertation Abstr., 1958, v. 19, p. 436.

Т. 1839
0,8161

Si—W. Кремний—вольфрам *

Теперь установлено, что фаза, которой раньше приписывалась формула W_3Si_2 , в действительности W_5Si_3 [1—3] с тетрагональной решеткой, изоструктурной с Cr_5Si_3 . В работе [3] получены металлографические доказательства распространения области гомогенности от стехиометрического состава в сторону Si, которые объясняют изменения периодов решетки, наблюдавшиеся различными авторами.

416

Автор работы [3], изучая «многочисленные» сплавы, выплавленные в индукционной печи в тиглях из окиси циркония (W имел чистоту 99,5%, Si — 99,9%), не обнаружил эвтектики (W) + W_5Si_3 ; он отмечает, что эвтектическая структура не наблюдалась и в работах, цитированных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [11, 21]). В работе [3] обнаружены перитектические ободки вокруг первичных кристаллов твердого раствора на основе W и продукты распада раствора на базе W_5Si_3 . Автор этой работы не измерял температур конвариантных равновесий, но показал, что богатые W сплавы еще не плавятся при 2300° С. Уточненная диаграмма (рис. 411) включает перитектическую реакцию с образованием (W_5Si_3) и температуры по М. Хансену и К. Андерко (см. т. II [21]), за исключением богатой Si эвтектики, температура плавления которой дана по другой работе (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [11]). Трудно отдать предпочтение какой-либо из этих работ, в работе [21] использовали более чистый Si (99,2%), а в работе [11] — надежнее методика измерения.

Предполагается [3], что сообщаемые М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [20]) значения периодов решетки относятся к богатым Si растворам на основе W_5Si_3 . По [2], $a = 9,605 \pm 0,005$ А, $c = 4,964 \pm 0,005$ А, состав не оговаривается). По [3], $a = 9,61$ А, $c = 4,95$ А [для среднего состава (W_5Si_3)].

Рентгеновские и металлографические исследования диффузионного слоя, образующегося между W и жидким Si при 1700° С, показали существование в нем фазы W_3Si с кубической решеткой типа β -W, $a = 4,91 \pm 0,01$ А [4]. Поскольку в работе [3] отжиг проводили на воздухе (небольшие количества элементов внедрения могут стабилизировать структуру типа β -W), а металлографические и рентгеновские доказательства далеки от окончательных, эту идентификацию W_3Si как равновесного соединения следует рассматривать в качестве предварительной.

Рентгеновские и металлографические исследования диффузионного слоя, образующегося между W и жидким Si при 1700° С, показали существование в нем фазы W_3Si с кубической решеткой типа β -W, $a = 4,91 \pm 0,01$ А [4]. Поскольку в работе [3] отжиг проводили на воздухе (небольшие количества элементов внедрения могут стабилизировать структуру типа β -W), а металлографические и рентгеновские доказательства далеки от окончательных, эту идентификацию W_3Si как равновесного соединения следует рассматривать в качестве предварительной.

1. Aronsson B. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1107—1110.
2. Dauben C. H. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 443—445.
3. Obrowski W. J. Inst. Metals, 1960—1961, v. 89, p. 79—80.
4. Матюшенко Н. Н. ФММ, 1959, т. 8, с. 878—880.

Т. 4996
0,5004

Si—Y. Кремний—иттрий *

Фазовые равновесия в этой системе были исследованы [1] методами металлографического, рентгеновского и термического анализов. Диаграмма (рис. 412) взята из работы [2], авторы которой использовали оригинальные данные [1].

27 Р. П. Эллиот, том II

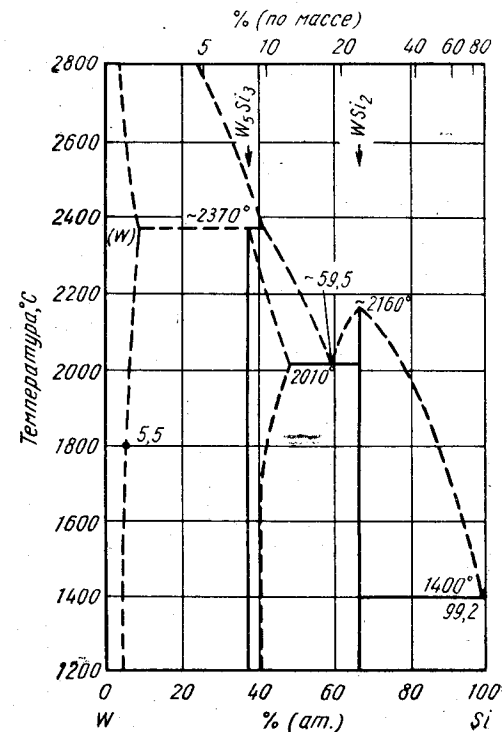


Рис. 411. Si—W

417

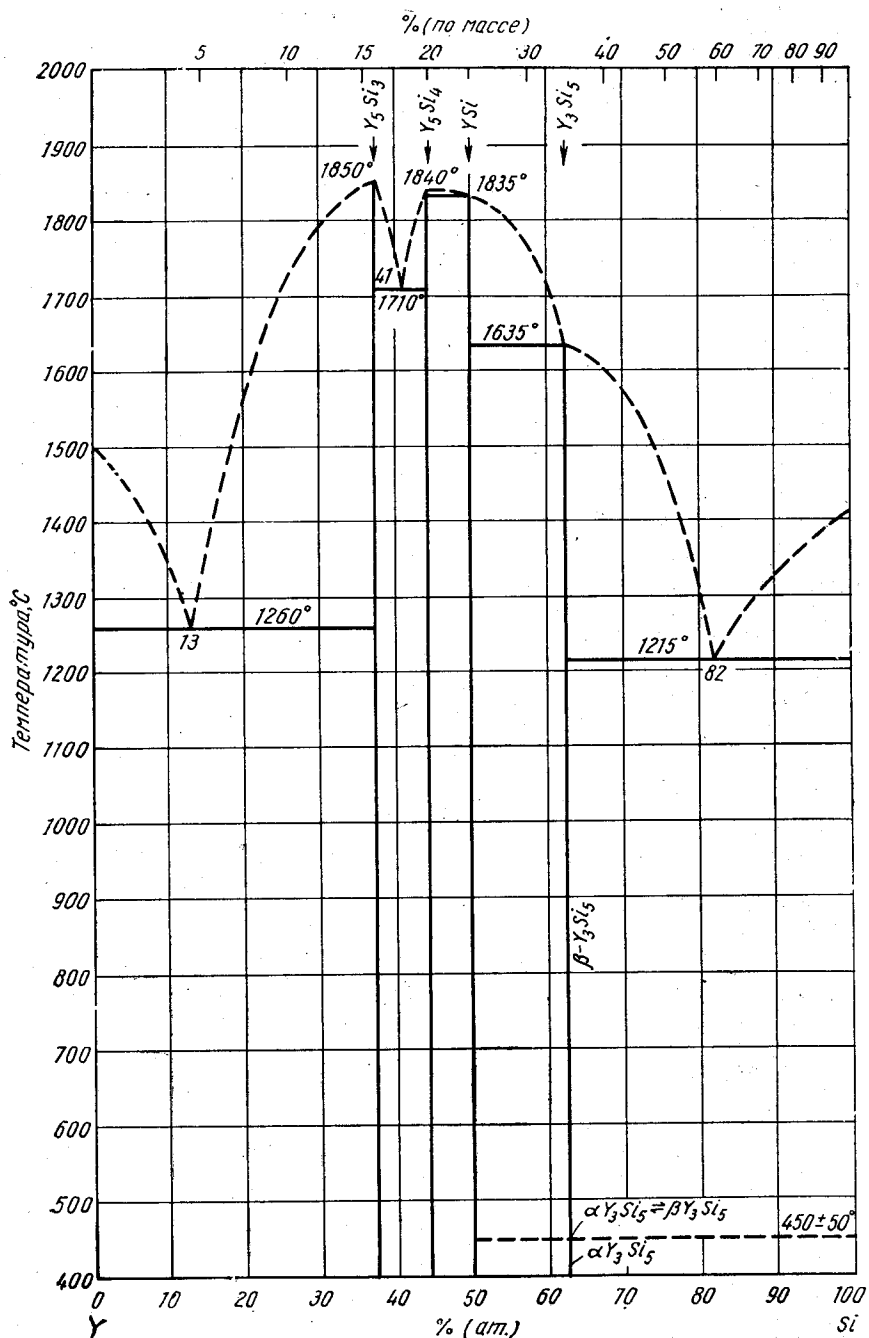


Рис. 412. Si—Y

Растворимость Si в твердом Y ничтожно мала [3]; значения взаимной растворимости $< 0,01\%$ (по массе) [2]. Соединение YSi_2 [4] (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), по данным [1], в действительности имеет формулу Y_2Si_5 ; металлографический анализ многих образцов с составом, соответствующим YSi_2 , показал, что у них двухфазная структура ($Y_3Si_5 + Si$).

У Y_5Si_3 гексагональная [1] решетка типа Mn_5Si_3 [5]; $a = 8,40_3 \text{ \AA}$, $c = 6,30_3 \text{ \AA}$ [5]; $a = 8,418 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,337 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1].

YSi имеет ромбическую [1] структуру типа CгВ с 8 атомами в элементарной ячейке [6]; $a = 4,25_1 \text{ \AA}$, $b = 10,52_8 \text{ \AA}$, $c = 3,82_8 \text{ \AA}$ [6]; $a = 4,257 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 10,527 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 3,839 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [1].

Y_3Si_5 имеет полиморфное превращение при $450 \pm 50^\circ \text{ C}$ [4]. У α - Y_3Si_5 решетка ромбическая; $a = 4,04 \text{ \AA}$, $b = 3,95 \text{ \AA}$, $c = 13,33 \text{ \AA}$ [4]; $a = 4,052 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $b = 3,954 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 13,360 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1]. У β - Y_3Si_5 тетрагональная структура типа $ThSi_2$; $a = 4,04 \text{ \AA}$, $c = 13,42 \text{ \AA}$ (545° C) [4]. Отмечено [1] существование гексагональной модификации Y_3Si_5 при избытке Si относительно стехиометрического состава; $a = 3,836 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 4,139 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

1. Лундин К. Е., Клодт Д. Неопубликованные данные; см. Лундин К. Е. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965; Lundin С. Е. В книге «Rare Earth Research», ed E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 306—313.
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
3. Carlson O. N. a. o. ASTM Spec. Tech. Publ. 272. «Newer Metals», 1960, p. 144—159.
4. Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 616—619; Perri J. A. a. o. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 2073—2074.
5. Parthe E. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 868—871.
6. Parthe E. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 559—560.

$\bar{I}, 2104$
0,7896

Si—Yb. Кремний—иттербий *

В работе [1] отмечено существование соединения с гексагональной решеткой, изотипной с AlB_2 ; $a = 3,76 \text{ \AA}$, $c = 4,09 \text{ \AA}$.

1. Grinthal R. D. WADC Tech. Rept. 53—190, pt VI, 1958; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

$\bar{I}, 6331$
0,3669

Si—Zn. Кремний—цинк *

Диаграмма (рис. 413) построена с использованием данных о ликвидусе [1] и информации об отсутствии в системе интерметаллических соединений (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1—3]). Авторы работы [1] рассчитывали точки ликвидуса как результат измерений потерь массы слитков Si, приводившихся в равновесие с известным количеством Zn при различных температурах. Эти данные значительно отличаются от приводившихся М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [5], рис. 413). Используемый в работе [1] метод вполне надежен и полученные здесь данные достовернее. Согласно расчетам [1], эвтектическая точка расположена при 0,04% (ат.) Si на 0,2 град ниже точки плавления Zn.

В работе [2] с использованием наиболее точных значений коэффициентов распределения, известных из литературы, рассчитана растворимость Zn в Si. Получены следующие данные:

Температура, °C	1400	1350	1300	1200	1100	1000
Растворимость, % (ат.) $\cdot 10^{-6}$	18	84	12	6	2	0,6

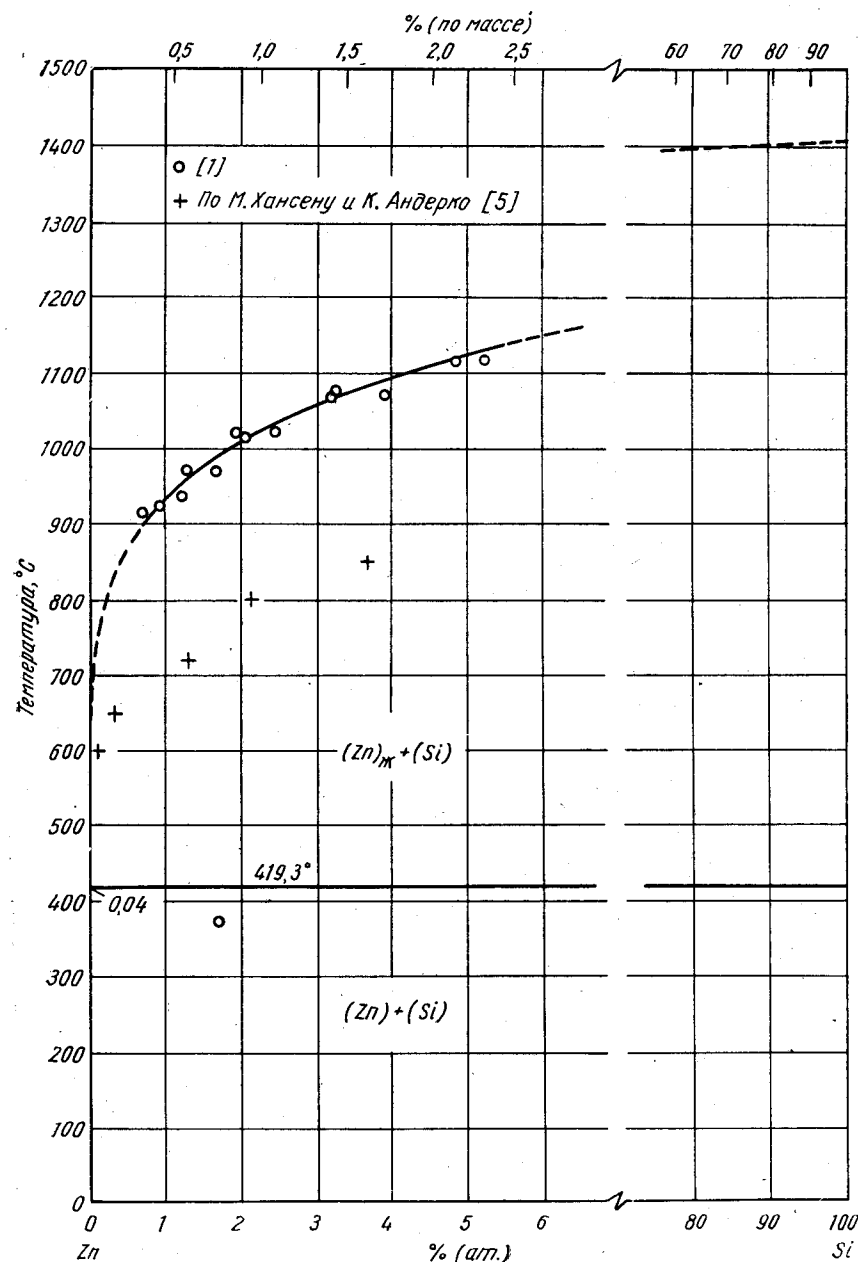


Рис. 413. Si—Zn

1. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell System. Tech. J., 1960, v. 39, p. 169—204.
2. Trumbore F. A. Bell System Tech. J., 1960, v. 39, p. 205—233.

1,4885
0,5115

Si—Zr. Кремний—цирконий *

Противоречивые данные о фазовых равновесиях в этой системе в значительной мере связаны с различиями в результатах оценки стехиометрического состава соединений по данным металлографических и кристаллографических методов. Существование Zr_4Si поставлено под вопрос [1, 2]. Возможно, что в некоторых работах Zr_4Si не могли обнаружить из-за присутствия примесей в образцах [1, 2] или вследствие стабильности этой фазы только в ограниченном температурном интервале [3].

Фаза, обозначенная как Zr_3Si_2 (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [9]), имеет гексагональную решетку типа Mn_5Si_3 , и поэтому ей скорее следует приписывать формулу Zr_5Si_3 [2]. В работах [2, 4, 5] продемонстрировано сильное стабилизирующее влияние малых количеств С, N и О на существование этой фазы. Zr_5Si_3 с растворенными в ней В, С, N или О кристаллизуется в гексагональную ($D8_8$) решетку [5]. Согласно [4] периоды решетки Zr_5Si_3 : $a = 7,854 \text{ \AA}$, $c = 5,535 \text{ \AA}$.

Решетка фазы Zr_3Si_2 была идентифицирована [5, 6] как тетрагональная, типа U_3Si_2 ; $a = 7,082 \text{ \AA}$, $c = 3,715 \text{ \AA}$ [5]. Фаза стабилизируется в присутствии исключительно малых количеств В, С, N или О. В неопубликованной работе [6] установлено, что фаза Zr_4Si_3 (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [9]) имеет кристаллическую структуру, изотипную с U_3Si_2 , и поэтому ей следует приписать формулу Zr_3Si_2 .

У $ZrSi$ ромбическая структура, изотипная с FeB (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [13]), но при растворении Al она становится ромбической типа CrB; $a = 3,76_2 \div 3,78_8 \text{ \AA}$, $b = 9,91_2 \div 10,07_0 \text{ \AA}$, $c = 3,75_4 \div 3,78_8 \text{ \AA}$ [5].

Повторные измерения [7] размеров элементарной ячейки $ZrSi_2$ дали следующие результаты: $a = 3,721 \text{ \AA}$, $b = 14,689 \text{ \AA}$, $c = 3,684 \text{ \AA}$.

1. Nowotny H. u. a. Monatsh. Chem., 1957, Bd 87, S. 447—470.
2. Brewer L., Krikorian O. J. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, p. 38—51.
3. Aronsson B. Arkiv Kemi, 1960, Bd 16, S. 379—423.
4. Parthe E. Powder Met. Bull., 1957, v. 8, p. 23—34.
5. Schob O. u. a. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 1218—1226.
6. Pietrowsky P. Неопубликованная работа; см. [2].
7. Brasuti A. J. J. Ph. D. Thesis, Rutgers University, 1958, Dissertation Abstr., 1958, v. 19, p. 1217.

0,1027
1,8973

Sm—Sn. Самарий—олово

У $SmSn_3$ кубическая решетка типа $AuCu_3$, $a = 4,677 \text{ \AA}$ [1].

1. Iandelli A. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab. Gt. Brit. Proc. Symp. 1959, v. 1, №9, Paper 3F, 11p.

0,0748
1,9252

Sm—Te. Самарий—теллур

$SmTe$ имеет г. ц. к. решетку типа NaCl с периодом $6,594 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [1]. Согласно [2], точка плавления $SmTe$ $1910—1930^\circ \text{C}$.

У Sm_2Te_3 о. ц. к. решетка типа Th_3P_4 с периодом $9,48 \text{ \AA}$ [2]; температура плавления $1440—1550^\circ \text{C}$ [2, 3].

1. I a n d e l l i A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, Bd 288, S. 81—86.
2. M i l l e r J. F. а. о. В книге «Rare Earth Research» (Proceedings of the Second Conference), eds. J. F. Nachman, C. E. Lundin. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., N. Y., 1961, p. 233—248.
3. M i l l e r J. F., H u m e s R. C. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 232—240.

0,4968
1,5032

Sm—Ti. Самарий—титан

Сплавы SmTi трудно приготовить из-за высокой упругости паров Sm [1].

1. L o v e B. WADC Tech. Rept. 57—666, 1959; см. Г ш н е й д н е р К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,8668
0,1332

Sm—Tl. Самарий—таллий

У SmTl кубическая решетка типа CsCl с периодом 3,813 Å [1]. SmTl имеет кубическую решетку типа AuCu₃ с периодом 4,807₅ Å [1, 2].

1. I a n d e l l i A. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. Minerale, 1958, p. 35—40; The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Natl. Phys. Lab., Gt. Brit. Proc. Symp. 1959, v. 1, № 9, Paper 3F, 11 p.
2. I a n d e l l i A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

1,8006
0,1994

Sm—U. Самарий—уран

Взаимная растворимость Sm и U в жидком состоянии в области несмешиваемости определена в работе [1] (табл. 41).

ТАБЛИЦА 41. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ Sm и U

Температура °C	Растворимость Sm в U		Растворимость U в Sm	
	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)
1250	0,33	0,21	0,70	1,10
1225	0,40	0,25	0,86	1,35
1200	0,40	0,25	0,86	1,35
1175	0,33	0,21	0,63	1,0
1150	0,32	0,20	0,48	0,76
1100	—	—	0,48	0,76
1050	—	—	0,48	0,76

Данные получены химическим анализом находившихся в равновесии жидкостей. Подобные же значения растворимости получены в работе [2]: для Sm в U 0,32% (ат.) [0,2% (по массе)] при 1150° C и 0,40% (ат.) [0,25% (по массе)] при 1250° C; для U в Sm 0,32% (ат.) [0,5% (по массе)] при 1100° C и 0,83 (ат.) [1,3% (по массе)] при 1250° C.

422

1. H a e l f i n g J. F., D a a n e A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.
2. W i l h e l m H. A. Nuclear Fuels Newsletter, WASH-704, December, 1957, (Classified); см. R o u g h F. A., B a u e r A. U. S. At. Energy Comm. BMI-1300, 1958.

0,3617
1,6383

Sm—Zn. Самарий—цинк

У соединения Sm—Zn кубическая решетка, изотипная с CsCl, $a=3,622$ Å [1].

1. I a n d e l l i A. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1960, v. 29, p. 62—69.

0,2170
1,7830

Sm—Zr. Самарий—цирконий

Попытки приготовить сплавы этой системы спеканием в присутствии жидкой фазы и дуговой плавкой оказались безуспешными [1]; был сделан вывод об отсутствии соединений и о том, что в Sm растворяется <7,2 (ат.) [4,5% (по массе)] Zr.

1. A n o n., U. S. At. Energy Comm. USBM-U-647, 15, 1959, p. 18.

0,1318
1,8682

Sn—Sr. Олово—стронций

Получено соединение SrSn и измерена теплота реакции его образования [1]. Металлографические образцы стехиометрического состава, так же как и образцы состава на $\pm 10\%$ (ат.) отклонявшиеся от него, были неомогенными.

1. М о р о з о в а М. П. и др. Вестник ЛГУ, 1959, т. 14, № 10, серия физ. и хим., № 2, с. 83—86.

1,8171
0,1829

Sn—Ta. Олово—тантал *

Подтверждено, что у Ta₃Sn кубическая типа β -W решетка, $a = 5,278$ Å [1]

1. C o d y G. D. а. о. Proc. Intern. Conf. Low Temp. Phys. 7th, Toronto, Ont., 1960, p. 382—385.

1,9686
0,0314

Sn—Te. Олово—теллур *

Период г. ц. к. решетки SnTe был измерен с различной точностью в нескольких работах: 6,29 [1]; 6,32 [2]; $6,322 \pm 0,005$ [3] или $6,285$ Å [4]. Согласно [5], область гомогенности SnTe находится при 49,2—50,8% (ат.) Te.

1. А б р и к о с о в Н. X. и др. ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 279—281.
2. N a s h i m o t o K., H i r a k a w a K. J. Phys. Soc. Japan, 1956, v. 11, p. 716—717.
3. Н е с т е р о в а Я. М. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2014—2018.

423

4. А х у н д о в Г. А. и др. Сб. «Вопросы металлургии и физики полупроводников» Труды 4-го совещания. Изд-во АН СССР, 1961, с. 104—106.
5. К г е б с Н. и. а. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, Bd 308, S. 200—211.

1,7087
0,2913

Sn—Th. Олово—торий *

Согласно [1], растворимость Th в жидком Sn составляет $<0,025; 0,1; 0,96$ и $2,25\%$ (ат.) при соответственно 600, 700, 800 и 900° С. Решетка промежуточной фазы ThSn_3 идентифицирована как кубическая, изогипная, с AuCu_3 , $a = 4,718 \text{ \AA}$ [2].

1. Н а y e s Е. Е., Gordon P. По описанию Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BМI-1300, 1958, p. 131.
2. Ferro R. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 737—738.

0,3941
1,6059

Sn—Ti. Олово—титан *

Часть диаграммы состояния Sn—Ti (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II, рис. 657а) со стороны Ti была уточнена в работах [1—5]. Подтверждено [1] подавление перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при добавлении Sn. Опыты в работе [1] проводили на сплавах, полученных плавкой во взвешенном состоянии [2]. Измерения электропроводности, его температурного коэффициента и изучение микроструктуры закаленных сплавов показали присутствие минимума при 6,52% (ат.) Sn и 842° С [1], в то время как по данным [3] он находится при 5% (ат.) Sn и 860° С (в работе [3] использовали методы твердости, дифференциального термического и металлографического анализов сплавов, получавшихся дуговой плавкой или спеканием порошков). Авторы исследования [1], расширившие данные работы [3] и другие (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II) за счет большего приближения к равновесию сплавов, полученных плавкой во взвешенном состоянии, подтвердили результаты работы, цитированной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [9]). Исследование [4] влияния Sn в количестве до 4,3% (ат.) [10% (по массе)] на свойства Ti ясно продемонстрировало стабилизацию β -модификации под действием Sn, которое снижает температуру $\beta \rightleftharpoons \alpha$ перехода (это, конечно, подтверждает и существование эвтектоидного превращения на диаграмме состояния, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [7]). В работе [1] вплоть до 25% (ат.) Sn обнаружен непрерывный ряд твердых растворов между (α -Ti) и Ti_3Sn (γ -фаза). Однако при 890° С происходит перитектоидная реакция (α -Ti) \rightleftharpoons (β -Ti) + γ [3]. При исследовании влияния H на период решетки сплавов Ti—Sn в работе [5] обнаружено, что между 6 и 12% (ат.) Sn период с решетки α -Ti возрастает. Это указывает на возможность растворения 12% (ат.) Sn в твердом растворе на основе α -Ti, а не ~9,5% (ат.) Sn, как сообщалось в работе [3] и М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4, 5, 7]).

Определение температур плавления сплавов [1] подтвердило результаты, изложенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4, 5, 7—9]).

Кристаллическая структура Ti_3Sn была заново изучена авторами [6], которые подтвердили, что она гексагональная, изогипная с Mn_3Si_3 .

1. Г л а з о в а В. В., Курнаков Н. Н. ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1087—1090.
2. Г л а з о в а В. В., Курнаков Н. Н. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, вып. 4, с. 81—84.
3. К о р н и л о в И. И., Нартова Т. Т. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 622—629.
4. В u n g a r d t K., W i e g a n d Н. Н. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 181—185.
5. C o u s c o u l a s A., M a r g o l i n Н. Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 958—959.
6. N o w o t n y Н. и. а. Monatsh Chem., 1959, Bd 90, S. 15—23.

424

1,7640
0,2360

Sn—Ti. Олово—таллий *

В работе [1] методами термического, металлографического и рентгеновского анализов была вновь построена вся равновесная диаграмма. Сплавы готовили из Sn и Ti чистой 99,98 и 99,9% соответственно. Эвтектическая температура составляет 170,6° С, а эвтектическая концентрация — 30,9% (ат.) [43,5% (по массе)] Ti [1]. Последняя получена в результате экстраполяции кривых ликвидуса. Максимальная растворимость Ti в Sn 0,5% (ат.) [0,9% (по массе)]. Пока-

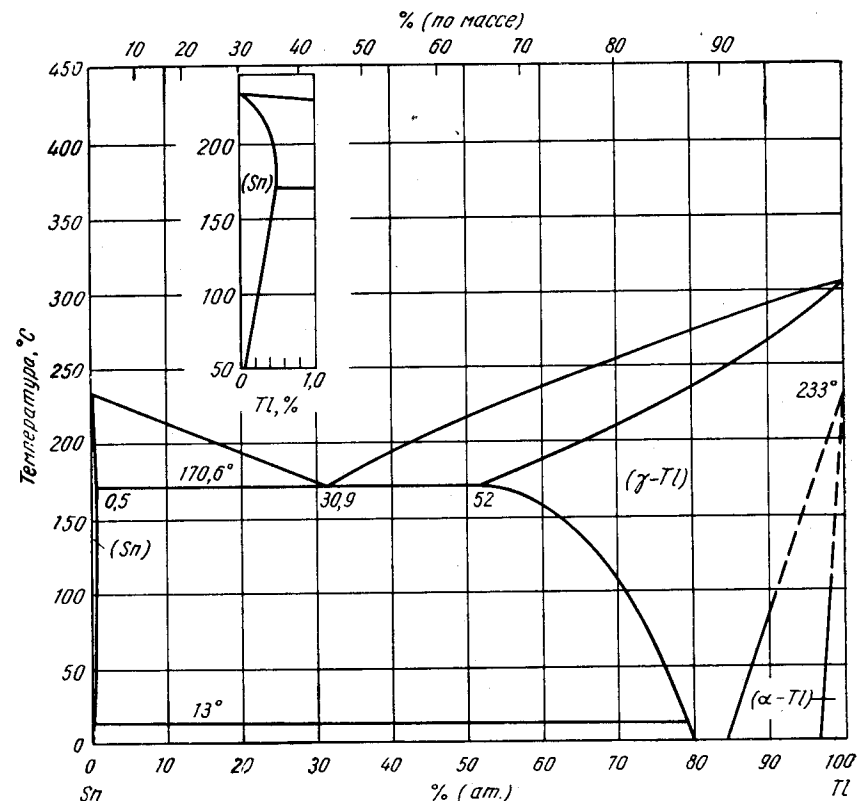


Рис. 414. Sn—Ti

зано, что высокотемпературная модификация Ti стабилизируется до комнатной температуры при добавлении Sn [1]. В противоположность ранее полученным данным, авторы работы [1] установили, что эта модификация имеет г. ц. к., а не о. ц. к. решетку. В рентгеновском исследовании [2], в отличие от [1], при комнатной температуре не была зафиксирована фаза с г. ц. к. решеткой, однако в работе [2] изучали сплавы с 71,9—90,1% (ат.) Ti. Калориметрические данные [3] в согласии с результатами [1] говорят о стабилизации высокотемпературной модификации Ti при добавлении Sn вплоть до комнатной температуры; однако авторы работы [3] дают очень узкий диапазон концентраций для фазовой области α -Ti + γ -Ti [98,87—99,00% (ат.) Ti при 159° С, 97,85—97,97% (ат.) Ti при 60° С]. Кроме того, в работе [3] показано образование по перитектической реакции при

425

178° С интерметаллического соединения неизвестного состава, которое затем, при 153° С, подвергается эвтектичному распаду. В работе [1] наблюдалось образование пластинчатой структуры, похожей на перлит, после закалки из области (γ -Ti) сплава, ордината которого пересекает двухфазную область (α -Ti) + (γ -Ti). Такая структура, конечно, не обязательно результат эвтектичной реакции. Согласно [4], растворимость в твердом состоянии Ti в Sn при эвтектической температуре составляет 1% (ат.) [1,7% (по массе)], а затем резко падает до 0,31% (ат.) [0,54% (по массе)] при 156° С.

Диаграмма на рис. 414 заимствована из работы [1]. Высокотемпературная модификация Ti обозначена γ , чтобы отличить ее от β -Ti с о. ц. к. решеткой. Для окончательного установления пределов растворимости (γ -Ti) и выяснения того, существует ли в действительности β -Ti с о. ц. к. решеткой, необходимы дополнительные эксперименты. Нужны также металлографические и рентгеновские работы для установления предполагаемого [3] соединения. Наблюдавшиеся в работе [3] инвариантные температуры могут быть связаны с полиморфными превращениями в Ti; включить в диаграмму предполагаемое [3] «соединение» без металлографической и рентгеновской проверки преждевременно. Для полноты картины на рис. 414 при 13° С показана горизонталь, соответствующая температуре превращения в Sn.

Отмечается [5], что при высоких давлениях результаты измерения электропроводности говорят о возможности существования соединения SnTi₇. Это соединение может быть стабильным только при высоком давлении.

1. Blade J. C., Elwood E. C. J. Inst. Metals, 1959—1960, v. 88, p. 186—189.
2. Suganuma R. J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, p. 1395—1409.
3. Schürmann E., Oberle B. Arch. Eisenhuettenw., 1961, Bd 32, S. 791—797.
4. Rayson H. W. a. o. Metallurgia, 1959, v. 59, p. 57—62, 125—130.
5. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 1955, v. 84, p. 1—42.

0,3673
1,6327

Sn—V. Олово—ванадий *

Повторная проверка [1] предельной растворимости Sn в V показала, что она постоянна и равна 9,2—9,7% (ат.) Sn в температурном интервале 800—1500° С. Подтверждено образование V₃Sn со структурой типа β -W [1, 2] по перитектической реакции [1]. Согласно [2], период кубической решетки V₃Sn 4,96 Å, что хорошо согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II, [2]).

1. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69p; Komjathy S. J. Less-Common Metals, 1961, v. 3, p. 468—488.
2. Cody G. D. a. o. Proc. Intern. Conf. Low. Temp. Phys., 7th, Toronto, Ont., 1960, p. 382—385.

0,1255
1,8745

Sn—Y. Олово—иттрий

Предварительный вариант диаграммы (рис. 415) построен в работе [1] с помощью термического, металлографического и рентгеновского анализов. Соединение, которому по результатам пространственных металлографических измерений предварительно приписана формула Y₂Sn, образует эвтектику с твердым раство-

ром на основе Y при ~15,8% (ат.) [20% (по массе)] Sn и 1280° С. Согласно рентгеновским и металлографическим данным, растворимость Sn в Y должна быть <0,75% (ат.) [1% (по массе)]; признаки стабилизации высокотемпературной модификации Y при добавлении Sn отсутствуют.

Металлографический, термический и рентгеновский анализ показали присутствие по крайней мере одного соединения, вероятно, сосуществующего в эвтектике с Y₂Sn; плавление сплава с 42,8% (ат.) [50% (по массе)] Sn происходит при температурах 1580—1720° С.

1. Love B. WADD Tech. Rept. 60—74, 1960, 226 p.; особенно p. 45, 46, 114, 115, 194—196.

0,2590
1,7410

Sn—Zn. Олово—цинк *

В работе [1] показано, что эвтектическая точка лежит при 14,6% (ат.) [8,6% (по массе)] Zn и 199° С. Эти результаты были получены методами термического и микроскопического анализов сплавов, приготовленных из Sn и Zn чистой соответственно 99,997 и 99,997%. При термодинамическом исследовании [2] с использованием калориметрических методов получена эвтектическая концентрация 14,4% (ат.) Zn. И те, и другие данные о положении эвтектической точки близки к опубликованным М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II): 15% (ат.) Zn и 198° С.

Растворимость в твердом состоянии Zn в Sn при 156° С по результатам резистометрического и металлографического анализов меньше 1,1% (ат.) [0,5% (по массе)] [3]. Согласно [1], растворимость Zn в Sn при 199° С 0,582% (ат.) [0,325% (по массе)], при комнатной температуре 0,36% (ат.) [0,2% (по массе)] (экстраполяция). Величина растворимости при эвтектической температуре, определенная в работе [1], согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [29]). Согласно расчетам [4], исходящим из термодинамической активности и энтальпии, предельная растворимость Zn в Sn должна составлять 3,9% (ат.); наиболее вероятное значение оценено равным 3% (ат.)

Растворимость Sn в Zn 0,14% (ат.) [0,25% (по массе)] [1], что превышает соответствующую величину у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [26]).

1. Gray H. J. J. Inst. Metals, 1958—1959, v. 87, p. 49—54.
2. Genot M., Hagege R. Compt. Rend., 1960, v. 251, p. 2901—2903.
3. Rayson H. W. a. o. Metallurgia, 1959, v. 59, p. 57—62.
4. Hagege R., Genot M. Compt. Rend., 1961, v. 252, p. 1002—1004.

0,1144
1,8856

Sn—Zr. Олово—цирконий *

В работе [3] сделан обзор ранее проведенных исследований [1, 2] (см. также М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Отмечено только одно существенное разногласие: перитектоидная реакция (β -Zr) + Zr₄Sn \rightleftharpoons (α -Zr), согласно [1, 2], идет

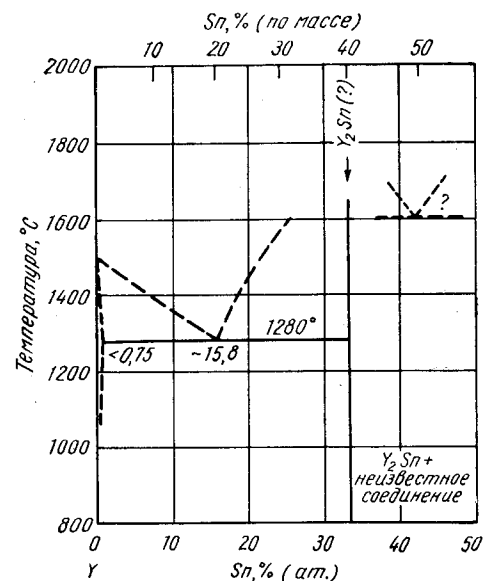


Рис. 415. Sn—Y

при 1020° С; однако результаты, приведенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), остаются более надежными.

Последние исследования соединений в системе Sn—Zr [4, 5] показали необходимость проверки фазовых равновесий в интервале концентраций 20—50% (ат.) Sn. Обнаружено [4] два гексагональных соединения, которым приписана формула «Zr₅Sn₃» и решетка которых относится к пространственной группе *R6₃/mcm*: одна, обозначенная Zr₅Sn₃ (a = 8,46 Å, c = 5,78 Å), наблюдалась в однофазном состоянии при 33,3% (ат.) Sn, вторая, обозначенная Zr₅Sn₃ (a = 8,50 Å, c = 5,81 Å), находилась в равновесии с Zr₅Sn₃ при 37,5 и 41,2% (ат.) Sn. При содержании 28,5% (ат.) Sn в работе [4] обнаружено соединение Zr₃Sn с кубической типа β-W решеткой (a = 5,634 Å), сосуществующее с Zr₅Sn₃; соединение с решеткой β-W (a = 5,65 Å) наблюдалось также в работе [5], но ему приписана формула Zr₄Sn.

1. Carlson O. N., Nice R. A. U. S. At. Energy Comm. ISC-132, 1950, p. 37—43.
2. Wilhelm H. A., Carlson O. N., U. S. At. Energy Comm. TID-5061, 1951 (declassified 1958), p. 450—460.
3. Saller H. A., Rough F. A. U. S. At. Energy Comm. TID—10059, 1952 (declassified 1960), p. 376—383.
4. Gran G., Andersson S. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 956—957.
5. Schubert u. a. Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, S. 512.

1,5659
0,4341

Sr—U. Стронций—уран

При изучении диффузии в системе Sr—U показано, что диаграмма состояния может представлять собой две области твердых растворов — (Sr) и (U) — с двухфазной областью между ними [1]. Растворимость Sr в U очень мала.

1. Adda Y. a. o. Compt. Rend., 1960, v. 250, p. 536—538.

0,0563
1,9437

Ta—Tb. Тантал—тербий

Согласно [1], Ta не влияет на температуру плавления Tb. После плавки в танталовом тигле Tb содержал 0,09% (ат.) [0,1% (по массе)] Ta [2]. Интерметаллические соединения в системе отсутствуют, а растворимость в твердом состоянии Ta в Tb мала [2].

1. Spedding F. H., Daane A. H. U. S. At. Energy Comm. IS-15, 1959; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Spedding F. H., Daane A. H. Metallurgy and Fuels, chap V, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 1, Pergamon Press, N. Y., 1956; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,2658
1,7342

Ta—Tc. Тантал—технеций

В работе [1] система изучена с помощью рентгеноструктурного анализа сплавов Tc, последовательно насыщавшихся Ta. При 16,7% (ат.) Ta наблюдалась фаза с о. ц. к. решеткой α-Mn, a = 9,565 ± 0,001 Å [1, 2]. У сплава эквипотомного состава кубическая структура CsCl, с периодом 3,172 ± 0,003 Å [1].

1. Darby J. B. (Jr.) Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961.
2. Lam D. J. a. o. Nature, 1961, v. 192, p. 744.

0,1515
1,8485

Ta—Te. Тантал—теллур

В работе [1] идентифицированы три теллурида: TaTe, TaTe₂ и TaTe₃. Низший теллурид был обнаружен в концентрационном интервале 33,3—44,4% (ат.) Te, но предполагаемый стехиометрический состав не установлен. Фаза TaTe имеет область гомогенности между 46 и 54,5% (ат.) Te. Дифференциальным термическим анализом установлено обратимое превращение в этой фазе при 840° С; результаты высокотемпературной рентгеноъемки показывают, что превращение полиморфно. У TaTe₂ также имеется область гомогенности между 60 и 66,7% (ат.) Te. Высокотемпературных модификаций у TaTe₂ и TaTe₃ не обнаружено.

Кристаллическая решетка фазы TaTe₂ может быть отнесена к ромбическому типу; a = 6,42 Å, b = 10,9 Å, c = 6,65 ÷ 6,69 Å [2]; ее решетку можно рассматривать и как псевдогексагональную искаженную структуру CdI₂. Решетка TaTe₃ анализировалась как имеющая тетрагональную ячейку с размерами: a = 6,5 Å, c = 11,9 Å [1].

1. Украинский Ю. М. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 148—152.
2. Украинский Ю. М. и др. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2820—2822.

1,8917
0,1083

Ta—Th. Тантал—торий *

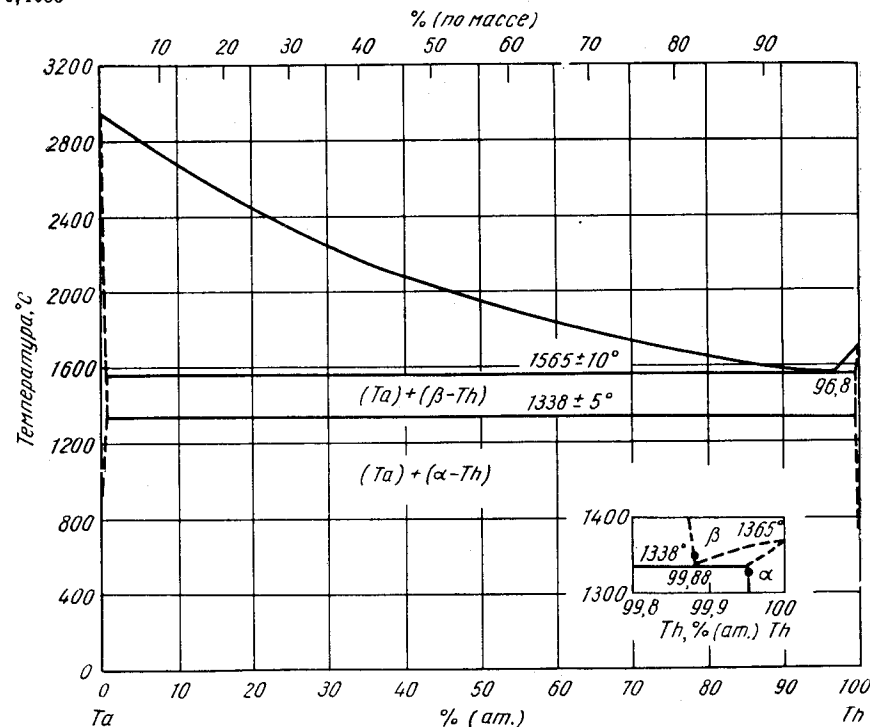


Рис. 416. Ta—Th

Диаграмма (рис. 416 [1]) построена по данным рентгеновского, электрического, термического и металлографического анализов. Сплавы готовили в дуговой печи из высокочистого листа Ta и иодидного Th; было очень трудно получить однородные слитки. Температуры ликвидуса и солидуса определяли с помощью оптического пирометра; точки ликвидуса оценивали с точностью ± 50 град. Эвтектическая точка находится при 3,2% (ат.) [4% (по массе)] Ta и $1565 \pm 10^\circ$ C. Легирование Th танталом снижает температуру полиморфного превращения от 1363 до $1338 \pm 5^\circ$ C. Значения растворимости рассчитаны по закону Вегарда из данных о периоде решетки: растворимость Ta в β -Th при 1375° C составляет 0,12% (ат.) [0,15% (по массе)] при 1330° C, в α -Th растворяется 0,045% (ат.) [0,06% (по массе)] Ta, при 1350° C в Ta растворяется 0,026% (ат.) [0,02% (по массе)] Th. При комнатной температуре взаимной растворимости не зафиксировано.

В работе [2] приводятся неопубликованные данные, подтверждающие ограниченную растворимость и отсутствие соединений в этой системе.

1. Mc Masters O. D., Larsen W. L. J. Less. Common Metals, 1961, v. 3, p. 312—320.
2. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI-1300, 1958, p. 130.

0,5770
1,4230

Ta—Ti. Тантал—титан *

В работе [1] после закалки фиксировали метастабильные фазы α' и ω . α' является при закалке сплавов с 0—40% (ат.) Ta; ω образуется из пересыщенной β -фазы после отжига при 400° C.

1. Багаряцкий Ю. А. и др. ДАН ССР, 1958, т. 122, с. 593—596.

0,0298
1,9702

Ta—Tm. Тантал—тулий

Температура плавления Tm, выплавленного в тиглях из Ta, повышается на 135 град (с 1545 до 1680° C). В жидком Tm растворяется примерно 1,4% (ат.) [1,5% (по массе)] (?) Ta [1]. В системе нет интерметаллических соединений и растворимость Ta в Tm мала [2].

1. Spedding F. H., Daane A. H. U. S. At. Energy Comm. IS—15, 1957, and ISC—1116, 1959; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
2. Spedding F. H., Daane A. H. Metallurgy and Fuels, chap V, p. 413, Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 1, Pergamon Press, N. Y., 1956; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,8807
0,1193

Ta—U. Тантал—уран *

Неопубликованные данные, описанные в работе [1], подтверждают диаграмму, данную М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 664). По [1], авторы работ [2, 3] согласны относительно отсутствия интерметаллических соединений в этой системе; подтверждено существование перитектической горизонтали в богатой U области диаграммы [2].

1. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 67.

430

2. Ahman D. H. Частное сообщение авторам работы [1], 1946.
3. Atomic Energy Research Establishment, United Kingdom. Частное сообщение авторам работы [1], 1954.

0,5502
1,4498

Ta—V. Тантал—ванадий *

На основе металлографических и рентгеновских данных, а также капельного анализа (определение точки плавления по моменту появления жидкости) в работе [1] предложен вариант диаграммы, (рис. 417). Наблюдается полная взаимная растворимость в жидком и твердом состояниях выше 1320° C. На кривой ликви-

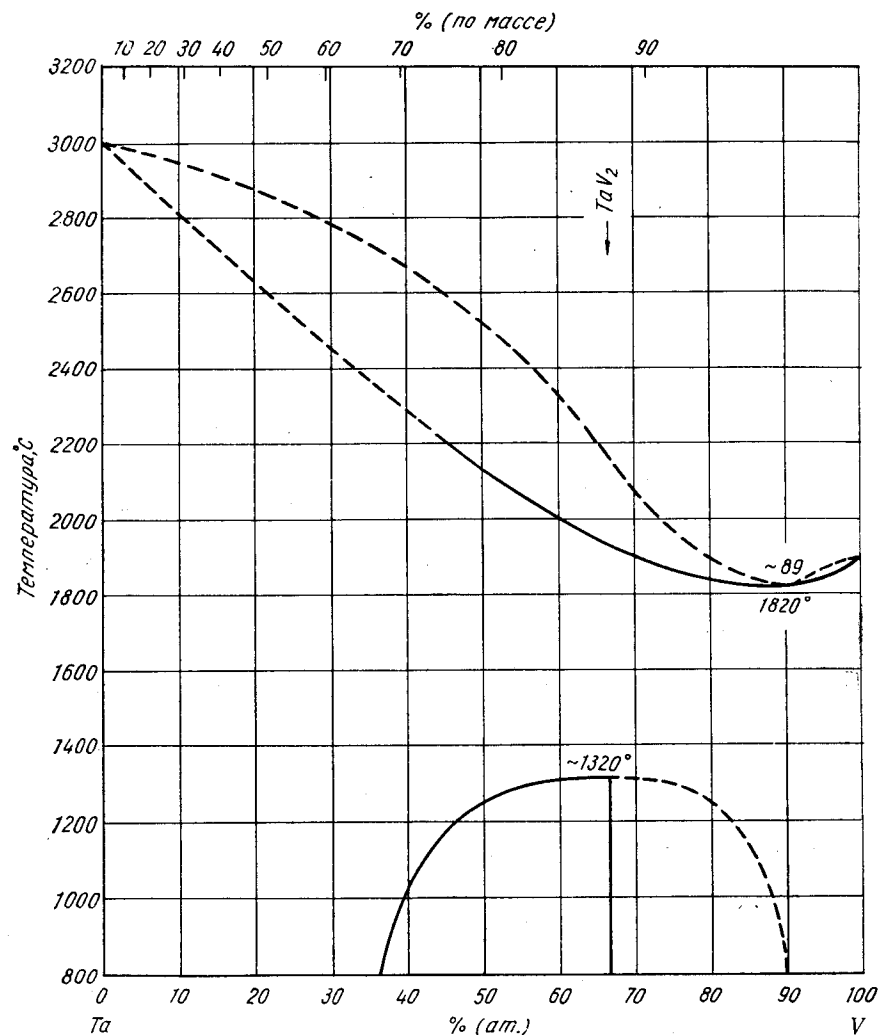


Рис. 417. Ta—V

431

дуса имеется минимум при 1820° С. Интерметаллическое соединение TaV₂ образуется из твердого раствора с о. ц. к. решеткой при ~1320° С. Автор настоящего справочника, используя рентгеновские данные [1], установил, что TaV₂ имеет г. ц. к. решетку типа MgCu₂, $a = 7,162 \text{ \AA}$; авторы [1] согласны с этим.

В работе [2] также показана неограниченная растворимость в твердом состоянии; здесь приводятся результаты измерений периодов решетки и микротвердости. По [2] солидус не имеет минимума, температура плавления непрерывно повышается:

Концентрация, % (ат.) V	100	80	60	40	20
Температура, °С	1800	1900	2040	2240	2460
	(низкая)				

1. Carlson O. N. a. o. AIME Metallurgical Society Conference, v. 2, «Reactive Metals», Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1959.
2. Еременко В. Н. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2290—2293.

Г, 9928
0, 0072

Та—W. Тантал—вольфрам *

Ta и W растворимы в любых пропорциях, что следует из результатов определения физических и механических свойств и металлографического анализа литых и спеченных сплавов [1—3].

1. Kieffer R. a. o. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 19—33.
2. Kieffer R. u. a. Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 18—24.
3. Braun H. a. o. Plansee Proceedings, 1958, Pergamon Press, N. Y., 1959, p. 264—276.

0, 3084
Г, 6916

Та—Y. Тантал—иттрий *

Ta и Y ограниченно взаимно растворимы и в жидком, и в твердом состояниях [1, 2]. Авторы работы [2], используя металлографический и капельный (по моменту начала видимого оплавления) методы, следующим образом оценили максимальную растворимость в жидком состоянии: 0,21% (ат.) [0,1% (по массе)] Y в Ta и 0,5% (ат.) [0,1% (по массе)] Ta в Y; обнаружено слабое снижение температуры плавления Y при добавлении Ta, однако эвтектической микроструктуры не наблюдалось (точка плавления Y, использовавшегося в работе [2], была высокой). Согласно [3], Ta повышает точку плавления Y примерно на 30 град.

1. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Цветные металлы, 1959, № 1, с. 48—53.
2. Lundin C. E. (Jr.), Klodt D. T. J. Inst. Metals, 1961—1962, v. 90, p. 341—347.
3. Spedding F. H., Daane A. H. U. S. At. Energy Comm. IS-15, November, 1959; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0, 2973
Г, 7027

Та—Zr. Тантал—цирконий *

Диаграмма (рис. 418) построена по результатам электрического, dilatометрического, капельного (по моменту начала видимого оплавления) и металлографического анализов выплавленных в дуговой печи сплавов из металлов чистотой более 99,9% [1]. Ta и о. ц. к. β -Zr неограниченно взаимно растворяются выше 1780° С; ниже этой температуры происходит расслоение фаз с о. ц. к. решеткой,

а при 800° С и 93,6% (ат.) [88% (по массе)] Zr наблюдается эвтектидный распад. Фазовые диаграммы [2, 3], на основании которых можно сказать, что в системе имеется эвтектика, нельзя считать обоснованными из-за малой чистоты использованных материалов; в работе [3] подтверждено, что область растворимости существует при более высоких температурах и что их вариант диаграммы оши-

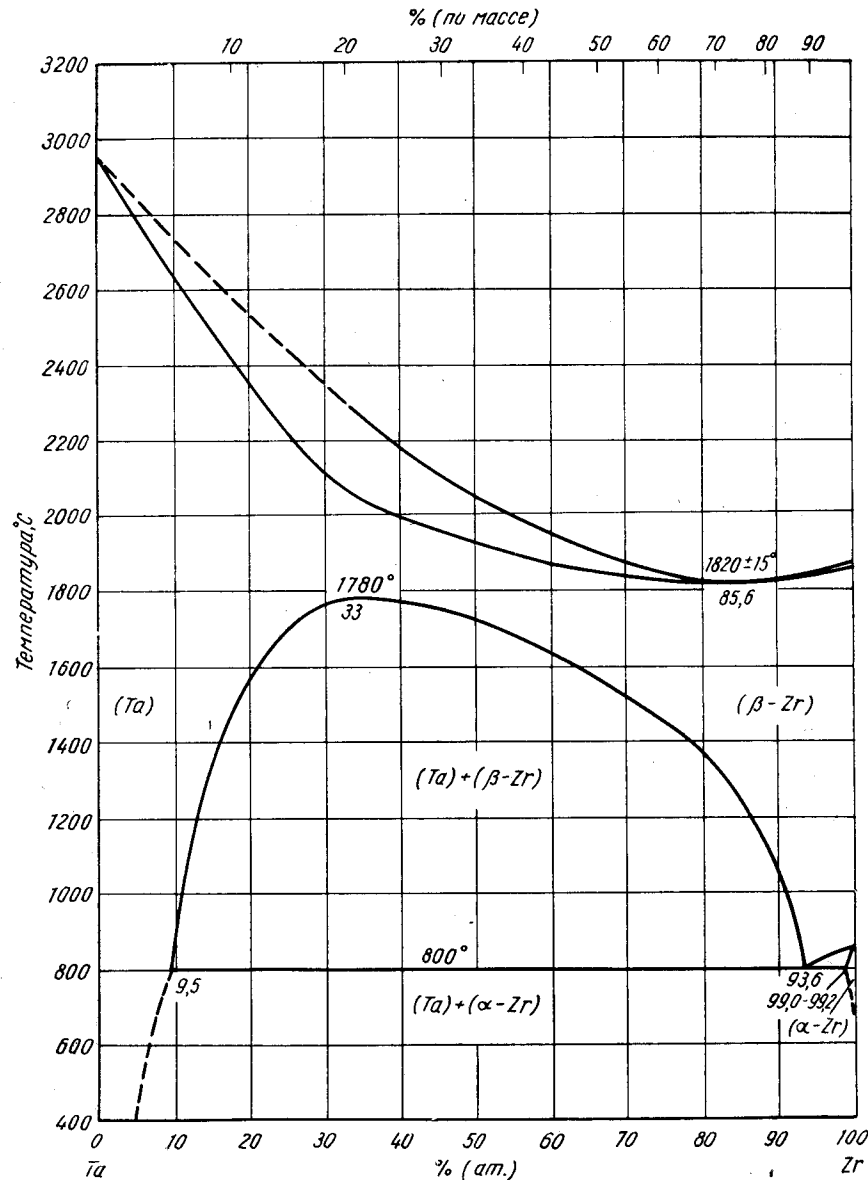


Рис. 418. Та—Zr

бочен. В работе [3] сплавы были загрязнены 0,2—0,4% (ат.) О и N. Эвтектика находилась при 73% (ат.) Zr и 1485° С.

Сплавы готовили [2] в дуговой печи из Zr и Ta чистотой соответственно 99,6 и 99%. Эвтектическая точка находилась при 66% (ат.) Zr и 1585° С.

В работе [4] показано отсутствие промежуточных фаз. Согласно [5], растворимость Ta в α -Zr мала.

1. Williams D. E. a. o. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 751—756.
2. Емельянов В. С. и др. Атомная энергия, 1957, т. 2, с. 42—47.
3. Pease L. F. a. o. ASD Tech. Rept. 60—132, pt II (also NMI—9237), 1962, p. 42—74.
4. Rogers B. A. U. S. At Energy Comm. ISC-835, 1957, 20p.
5. Van Thune R. J., McPherson D. J. Trans. ASM, 1955, v. 48, p. 795—803.

0,0953
1,9047

Tb—Te. Тербий—теллур

У TbTe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 6,101 [1, 2] или 6,102 ± ± 0,002 А [3].

1. Brixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.
2. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Company, N. Y., 1961, p. 135—141.
3. Olcese G. L. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 1961, v. 30, p. 195—200.

1,8252
0,1748

Tb—U. Тербий—уран

Согласно [1], Tb и U взаимно не растворяются в жидком состоянии. Растворимость Tb в жидком U увеличивается с 0,3% (ат.) [0,2% (по массе)] при 1150° С до 0,6% (ат.) [0,4% (по массе)] при 1250° С [1]. Эти данные согласуются с результатами работы [2], по данным которой в U при 1200° С растворяется 0,48% (ат.) [0,32% (по массе)] Tb.

1. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter, WASH-704, December 1957 (classified); см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 68.
2. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.

0,2410
1,7590

Tb—Zr. Тербий—цирконий

В работе [1] металлографически на выплавленных в дуговой печи сплавах изучено влияние Tb на полиморфизм Zr. Присутствие посторонних фаз из-за примесей мешало точным определениям. Tb повышает температуру полиморфного превращения на ~50° С. Растворимость Tb в β -Zr составляет ~3,5% (ат.) [6% (по массе)], а в α -Zr 4,1% (ат.) [7% (по массе)] при перитектоидной температуре.

1. Uy J. C. a. o. Rensselaer Polytechnic Inst., Final Report on Contract AT (30—1)—2159, 1961.

0,3153
1,6847

Tc—Ti. Технеций—титан

В работе [1] исследовали систему с помощью рентгеноструктурного анализа сплавов Tc, последовательно насыщавшихся V. При 12,5% (ат.) Ti возникла о. ц. к. структура α -Mn, $a = 9,579 \pm 0,001$ Å [1, 2]. Наблюдалось образование только одного соединения — TcV — с кубической решеткой типа CsCl, $a = 3,110 + 0,005$ А.

1. Darby J. B., Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.
2. Lam D. J. a. o. Nature, 1961, v. 192, p. 744.

0,2885
1,7115

Tc—V. Технеций—ванадий

В работе [1] методом рентгеноструктурного анализа изучены сплавы этой системы, полученные последовательным насыщением Tc ванадием. Обнаружено единственное соединение TcV с кубической решеткой типа CsCl, $a = 3,025 \pm \pm 0,005$ А.

1. Darby J. B., Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.

1,7311
0,2689

Tc—W. Технеций—вольфрам

Авторы работы [1] исследовали систему с помощью рентгеноструктурного анализа сплавов Tc, последовательно насыщавшихся W. Наблюдалось образование только одного соединения — тетрагональной σ -фазы при 25% (ат.) W. Периоды решетки не приводятся.

1. Darby J. B., Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.

0,0316
1,9684

Tc—Zr. Технеций—цирконий

Исследована [1] система с помощью рентгеноструктурного анализа сплавов Tc, последовательно насыщавшихся Zr. При 14,3% (ат.) Zr образуется фаза с о. ц. к. решеткой α -Mn, $a = 9,637 \pm 0,001$ А [1]. Это подтверждает данные работы [2], согласно которым имеется соединение со стехиометрическим составом ZrTc₃, $a = 9,636 \pm 0,002$ А. Кроме того, в работе [1] обнаружена фаза ZrTc с гексагональной решеткой типа MgZn₂; $a = 5,219 \pm 0,001$ А, $c = 8,655 \pm 0,001$ А.

1. Darby J. B., Lam D. J. U. S. At. Energy Comm. ANL—6516, 1961, p. 254—256.
2. Compton V. B. a. o. Phys. Rev., 1961, v. 123, p. 1567—1568.

1,7402
0,2598

Te—Th. Теллур—торий *

Система Te—Th была вновь изучена в работе [1] с использованием Th и Te, полученных специальными методами для обеспечения максимально возможной чистоты. Для приведения сплавов в равновесие использовали выдержки продолжительностью 2—3 недели. Идентифицированы четыре соединения: ThTe₃,

ThTe_2 , Th_2Te_3 и ThTe . ThTe_3 , вероятно, высший теллурид, соответствующий $\text{ThTe}_{2,66}$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). ThTe_3 , приведенный в равновесие при 450°C путем сублимации избытка Te , после реакции при 550°C в течение 2—3 недель имел моноклинную решетку, $a = 6,14\text{ \AA}$, $b = 4,31\text{ \AA}$, $c = 10,44\text{ \AA}$, $\beta = 98,4^\circ$ (индирование было недостаточно точным, чтобы считать эти результаты окончательными). Теоретическая плотность этого соединения ($7,44\text{ г/см}^3$) близка к экспериментальной ($7,40\text{ г/см}^3$). Присутствие трителлурида объясняет ранее наблюдавшуюся [2] аномалию в изменении электропроводности, а также малую скорость сублимации Te при 600°C [3]. После выдержки в течение нескольких часов при 900°C ThTe_3 превращается в ThTe_2 . Рентгенограмму порошка ThTe_2 можно рассчитать, зная размеры гексагональной ячейки; $a = 8,49\text{ \AA}$, $c = 9,01\text{ \AA}$. Однако экспериментальные неточности были таковы, что, по данным [1], это могло быть только псевдоячейкой. После нагрева ThTe_2 в течение нескольких недель при 800°C в вакууме образуется новая фаза, рентгенограмма порошка которой может быть отнесена к $\text{Th}_7\text{Te}_{12}$. Предполагается, что для прохождения последней реакции необходимо небольшое количество O . Элементарную ячейку $\text{Th}_7\text{Te}_{12}$ можно считать гексагональной ($a = 12,33\text{ \AA}$, $c = 13,8\text{ \AA}$), однако не все линии рентгенограммы удовлетворительно сходятся с предполагаемой структурой. Th_2Te_3 кристаллизуется в гексагональную решетку ($a = 12,49\text{ \AA}$, $c = 4,354\text{ \AA}$), близкую к структуре $\text{Th}_7\text{Te}_{12}$. Возможно, что эти соединения лежат в области гомогенности одной фазы, причем Th_2Te_3 имеет дефектную по катионам решетку. Сплав состава ThTe содержал лишь в небольшом количестве кубический теллурид (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]), а также Th_2Te_3 и немного фазы с г. ц. к. решеткой, $a = 5,116\text{ \AA}$ ($\text{Th}?$). При загрязнении O образуется примерно 40% ThTe , остальное Th_2Te_3 и ThOTe . Здесь необходимы дальнейшие работы.

1. Graham J., McTaggart F. K. Austral. J. Chem., 1960, v. 13, p. 67—73.
2. McTaggart F. K. Austral. J. Chem., 1958, v. 11, p. 471.
3. Bear J., McTaggart F. K. Austral. J. Chem., 1958, v. 11, p. 458.

0,4255
1,5745

Te—Ti. Теллур—титан *

Согласно [1, 2], TiTe имеет решетку с гексагональной элементарной ячейкой и удвоенными периодами по сравнению со структурой типа NiAs , которая ранее приписывалась этому соединению (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Периоды решетки TiTe составляют: $a = 7,704\text{ \AA}$, $c = 12,626\text{ \AA}$ [1, 3]; $a = 7,72\text{ \AA}$, $c = 12,65\text{ \AA}$ [2]. Положение о существовании неограниченной растворимости TiTe и TiTe_2 (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) должно быть пересмотрено. Согласно [4], предел растворимости фазы TiTe со стороны Ti лежит при 44,6% (ат.) Ti и ее структура не гексагональная, как указывается М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), а близкая к моноклинной; $a = 6,954\text{ \AA}$, $b = 3,836\text{ \AA}$, $c = 12,716\text{ \AA}$, $\beta = 90,63^\circ$. В работе [2] получили у сплава с 40% (ат.) Ti такой же период решетки, как у TiTe_2 .

Недетеллуриду предварительно приписана формула Ti_2Te ; у него неопределенная тетрагональная решетка [1, 3]. Авторы этих работ не смогли проанализировать сублимированные кристаллы соединения; его формула была определена по результатам измерения плотности. Рентгеновские [4, 5] и денситометрические данные [4] дают формулу Ti_2Te_4 , хотя в этих работах приводятся такие же рентгенограммы, как в [3] для Ti_2Te . Согласно [4, 5], решетка обнаруженного соединения о. ц. тетрагональная ($a = 10,164\text{ \AA}$, $c = 3,7720\text{ \AA}$), в то время как по [3] она тетрагональная и имеет $a = 14,37 \pm 0,01\text{ \AA}$, $c = 3,590 \pm 0,005\text{ \AA}$. Ti_5Te_4 заметной области гомогенности не имеет, а его состав точно соответствует формуле [4]. Полный структурный анализ показал связь структуры Ti_5Te_4 с описанными в работе [5] соединениями $\text{Ti}_{2-x}\text{Te}_2$.

Растворимость Te в Ti , по-видимому, мала, так как в сплаве с 80% (ат.) Ti были обнаружены только дифракционные линии « Ti_2Te » [3].

1. Hahn H., Ness P. Naturwissenschaften, 1957, Bd 44, S. 581.
2. McTaggart F. K., Wadsley A. D. Austral. J. Chem., 1958, v. 11, 445—457.
3. Hahn H., Ness P. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 302, S. 17—36.
4. Raum F. Thesis, University of Oslo, 1959; см. [5].
5. Gronvold F. a. o. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 930—934.

1,7954
0,2046

Te—Ti. Теллур—галлий *

Диаграмма состояния Te—Ti вновь построена в работе [1] (рис. 419) методами микроскопического, термического и рентгеновского анализов. Установлено существование соединения Ti_2Te_3 , образующегося по перитектической реакции при $238 \pm 2^\circ\text{C}$ (см. общее обсуждение М. Хансена и К. Андерко, т. II, особенно [8, 9]). Te образует вместе с Ti_2Te_3 эвтектику при 29% (ат.) Ti и $224 \pm 2^\circ\text{C}$. Перитектическое образование Ti_2Te_3 может быть легко подавлено до

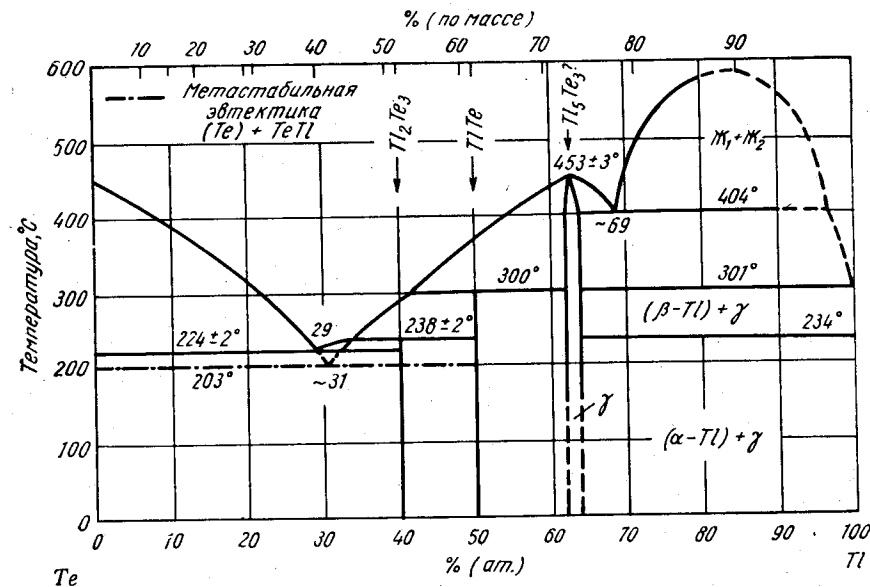


Рис. 419. Te—Ti

начала реакции; в этом случае Te образует с TiTe метастабильную эвтектику при $\sim 31\%$ (ат.) Ti и 203°C . TeTi образуется по перитектической реакции при 300°C , что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2, 3]). Показано, что конгруэнтное плавление γ -фазы происходит при концентрации, соответствующей Ti_5Te_4 с областью гомогенности 62—64% (ат.) Ti между 200 и 390°C . Точка плавления γ -фазы $453 \pm 3^\circ\text{C}$ — выше, чем указано М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1—3]).

Кристаллическая структура. Согласно [1], Ti_2Te_3 имеет моноклинную решетку; $a = 13,5\text{ \AA}$, $b = 6,5\text{ \AA}$, $c = 7,9\text{ \AA}$, $\beta = 73^\circ$; у TiTe о. ц. тетрагональная структура; $a = 12,950\text{ \AA}$, $c = 6,175\text{ \AA}$, с 16 формульными единицами на элементарную ячейку (у TiS и TiSe — 14); γ -фаза также имеет о. ц. тетрагональную решетку; $a = 8,92\text{ \AA}$, $c = 12,63\text{ \AA}$.

1. Rabenau A. u. a. Z. Metallkunde, 1960, Bd 51, S. 295—299.

1,8782
0,1218

Te—Tm. Теллур—тулий

У TmTe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 6,042 А [1].

1. Brixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.

1,7292
0,2708

Te—U. Теллур—уран*

В работе [1] изучены магнитные свойства $UTe_{2,25}$, $UTe_{2,0}$ и $UTe_{1,5}$. Полученные данные подтверждают результаты, изложенные М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]), согласно которым имеется отдельное соединение с формулой $UTe_{2,2}$.

1. Trzebiatowski W., Sepichowska A. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Geol. Geograph., 1959, v. 7, p. 181—182. Оригинал недоступен; см. Chem. Abstr., 1960, v. 54, p. 16063.

0,3987
1,6013

Te—V. Теллур—ванадий *

Фазовые равновесия во всем диапазоне концентраций описаны в работах [1, 2]. Хотя результаты этих исследований не согласуются, они показывают, что диаграмма состояния гораздо сложнее, чем это описано М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1, 2]), там говорится о существовании только одного соединения VTe.

Авторы [1] методом рентгеноструктурного анализа изучили 23 сплава с составами между 29 и 75% (ат.) V. Ванадий чистотой более 99,6% и дистиллированный теллур спекали в контейнерах из кварца или окиси алюминия при 1000°С, отжигали при 750°С и медленно охлаждали до комнатной температуры. Согласно [1], образцы, содержащие более 45,5% (ат.) V, реагируют с кварцем. Возможно, этим можно объяснить расхождение относительно ширины фазовой области β по данным [1, 2]. Авторы работы [1] обнаружили две промежуточные фазы: β ($\sim V_5Te_4$) в равновесии с твердым раствором на основе V и γ , включающую четыре близких по кристаллической структуре соединения, — в равновесии с (Te). В работе [1] детально рентгенографически изучены эти структуры и по изменению периодов решетки определены границы фазовых областей.

В работе [2] спекали 16 композиций в интервале от 25 до 80% (ат.) V в кварцевых капсулах. Исследованные методами т. э. д. с., рентгеновского и резистометрического анализов сплавы приводились в равновесие только при комнатной температуре [2]. Авторы [2] оценивали приведение в равновесное состояние на основе сравнения рентгенограмм порошков. Описаны соединения VTe_2 (имеющее две модификации), V_2Te_3 и две промежуточные фазы — β [(44—54,9% (ат.) V] и γ [56,5—83,3% (ат.) V].

Диаграмма (рис. 420) построена по данным [1]. Трехфазные равновесия являются гипотетическими и показаны для наглядности; надо учитывать, что из работы [1] не следует обязательность границ между областями существования различных γ -фаз.

Кристаллическая структура. γ_1 имеет гексагональную структуру NiAs; $a = 3,942$ А, $c = 6,126$ А [47,62% (ат.) V] [1].

У γ_2 моноклинная решетка с переменными параметрами: $a = 6,763$ А, $b = 3,807$ А, $c = 2 \times 6,225$ А, $\beta = 91,52^\circ$ [44,44% (ат.) V]; $a = 6,460$ А, $b = 3,685$ А, $c = 2 \times 6,335$ А, $\beta = 90,3^\circ$ [37,04% (ат.) V] [1].

γ_3 имеет гексагональную решетку, близкую к NiAs—Cd(OH)₂; $a = 3,689$ А, $c = 6,405$ А при 36,04% (ат.) V [1].

У γ_4 структура ромбическая, как у Cd(OH)₂; $a = 6,333$ А, $b = 3,618$ А, $c = 2 \times 6,427$ А при 35,09% (ат.) V [1].

β -фаза (V_5Te_4) имеет моноклинную решетку; $a = 13,48$ А, $b = 3,91_3$ А, $c = 13,82$ А, $\beta = 93,5_8^\circ$ [1].

438

Согласно [2], «волоконистая» модификация VTe_2 характеризуется ромбической структурой; $a = 6,48$ А, $b = 7,29$ А, $c = 6,27$ А.

1. Gronvold F. a. o. Acta Chem. Scand., 1958, v. 12, p. 971—982.
2. Украинский Ю. М. и др. Научн. доклады высш. школы, Химия и химич. технология, 1959, № 1, с. 62—66.

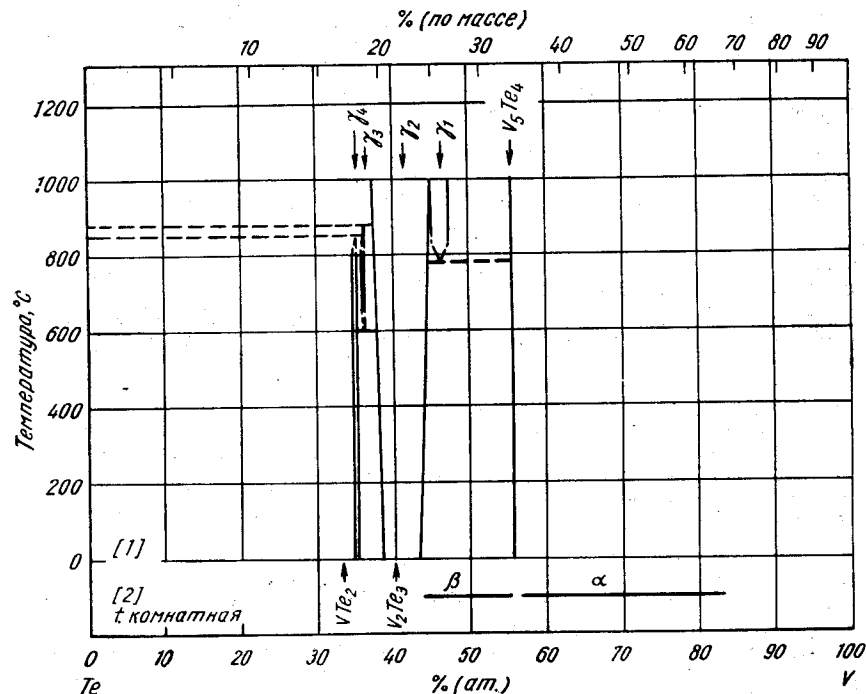


Рис. 420. Te—V

0,1569
1,8431

Te—Y. Теллур—иттрий

Точка плавления соединения Y_2Te_3 составляет $1525 \pm 25^\circ$ С [1]. У соединения YTe г. ц. к. решетка типа NaCl с периодом 6,095 [2] или 6,080 А [3].

1. Miller J. F., a. o. J. Electrochem. Soc. 1959, v. 106, p. 1043—1046; Miller J. F. Humes R. C. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 232—240.

2. Brixner L. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 199—201.

3. Iandelli A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.

1,8677
0,1323

Te—Yb. Теллур—иттербий *

Согласно [1], период г. ц. к. решетки типа NaCl соединения YbTe составляет 6,361 А. Авторы работы [2] оценивали точку плавления YbTe в 1720—1760°С (по результатам оплавления порошковых брикетов соединения).

439

1. I a n d e l l i A. В книге «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 135—141.
2. Miller J. F., Himes R. C. там же, p. 232—240.

0,2904
T, 7096

Te—Zn. Теллур—цинк *

Точка плавления ZnTe вновь определена равной $1300 \pm 10^\circ \text{C}$ [1]. Согласно [2, 3], ZnTe существует в двух модификациях; гексагональную можно получить в результате реакции паров элементов, составляющих соединение. По данным исследования [2], периоды гексагональной ячейки: $a = 4,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 53 \text{ \AA}$, а кристаллическая структура представляет собой комбинацию гексагональных и кубических субячеек. В работе [3] указывается, что гексагональная модификация ZnS имеет структуру вюрцита; $a = 4,27 \text{ \AA}$, $c = 6,99 \text{ \AA}$. Поскольку плавное соединение ZnS всегда имеет кубическую решетку, гексагональную модификацию следует считать метастабильной [2]; авторы работы [3] наблюдали переход из гексагональной в кубическую модификацию за счет механической деформации. Период г. п. к. решетки ZnTe типа цинковой обманки равен $6,089 \pm 0,002$ [3]; $6,085$ [4]; $6,08 \text{ \AA}$ [5].

1. Mason D. R., O' Kane D. F. Internat. Conference on Semiconductor Phys., Prague, 1960. Academ. Press. Inc., N. Y., 1961, p. 1026—1031.
2. Пашинкин А. С. и др. Кристаллография, 1960, т. 5, с. 261—267.
3. Chistyakov Yu. D., Gruceanu E. Rev. Phys., Acad. Rep. Populaire Roumaine, 1961, v. 6, p. 211—217.
4. H o r a k J. u. a. Czech. J. Phys., 1957, Bd 7, S. 468—475.
5. Коломиец Б. Т., Малькова А. А. ЖТФ, 1958, т. 28, с. 1662—1669.

0,1458
T, 8542

Te—Zr. Теллур—цирконий

Соединения, образующиеся в этой системе, исследованы с помощью рентгеновского анализа [1—3]. У ZrTe_3 моноклинная решетка, вероятно, изотипная с ZrSe_3 [1, 2]; $a = 5,95 \text{ \AA}$, $b = 3,92 \text{ \AA}$, $c = 20,8 \text{ \AA}$, $\beta = 97,7^\circ$ [1, 2]; $a = 5,89 \text{ \AA}$, $b = 3,93 \text{ \AA}$, $c = 10,10 \text{ \AA}$, $\beta = 98,4^\circ$ [3]. Однофазная область в диапазоне 44,5—68,7% (ат.) Te [1, 2] включает соединения со стехиометрическим составом ZrTe (решетка типа NiAs) и ZrTe_2 (решетка типа CdI_2). Между этими структурами наблюдается плавный переход. У ZrTe гексагональные периоды: $a = 3,953 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,647 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]; у ZrTe_2 $a = 3,950 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,630 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]. В работе [3] приводятся менее точные значения периодов. Zr_4Te_3 имеет тетрагональную решетку, изотипную с Zr_4Se_3 и Zr_4S_3 ; $a = 3,687 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 9,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [2]. У Zr_3Te_2 гексагональная структура типа WC; $a = 3,762 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,864 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [2]. Zr_3Te_2 находится в равновесии с твердым раствором на основе Zr.

1. Hahn H., Ness P. Naturwissenschaften. 1957, Bd 44, S. 534.
2. Hahn H., Ness P. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 302, S. 136—154.
3. McTaggart F. K., Wadsley A. D. Austral. J. Chem., 1958, v. 11, p. 445—457.

0,0452
T, 9548

Th—Tl. Торий—таллий

Согласно [1], растворимость Th в жидком Tl увеличивается с 0,25% (ат.) при 800°C до 0,3% (ат.) при 900°C . Промежуточная фаза ThTl_3 имеет кубическую решетку, изотипную, с Cu_3Au , $a = 4,748 \text{ \AA}$ [2].

440

1. Hayes E. E., Gordon P., см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 131.
2. Ferro R. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 737—738.

T, 9890
0,0110

Th—U. Торий—уран *

В работе [1] диаграмма состояния построена для диапазона концентраций от 0 до 100% U, в работах [2, 3] — от 0 до 19,6% (ат.) [20% (по массе)] U, в работе [4] — от 0 до 9,8% (ат.) [10% (по массе)] U. Согласно [1—4], U в значительных количествах растворяется и в α - и в β -Th. Результаты работы [2], очевидно, наиболее полные для изученной области диаграммы, представлены на рис. 421. Температуры инвариантных реакций (за исключением эвтектондного распада β -Th) и полиморфных превращений в U взяты у М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [1]). В работах [1—4] использовались высокочистые материалы. Применялись следующие методы: рентгеновский анализ [1—3], высокотемпературная рентгено съемка [4], термический анализ с помощью оптического пирометра [1, 4], термический [1], металлографический [1, 3] и электрический [2, 3] анализы.

Авторы работы [4] показали снижение температуры перехода α -Th \rightleftharpoons β -Th до 1330°C , но не обнаружили эвтектондного распада β -Th, как это сделано в работе [2].

Растворимость U в Th по разным данным различна. В работе [1] на основе металлографических наблюдений установлены следующие значения растворимости: 2,5; 1,9 и 0,15% (ат.) при соответственно 1375 , 1100 и 800°C . Согласно рентгеновским данным [2], в Th растворяется:

Температура, $^\circ\text{C}$	1270	1000	25
Растворимость, % (ат.) [% (по массе)]	6,8 [7]	1 [1]	1 [1]

Авторы работы [3], используя электрический анализ, получили такие результаты:

Температура, $^\circ\text{C}$	1000	900	800
Растворимость, % (ат.) [% (по массе)]	1,71 [1,75]	0,63 [0,65]	0,68 [0,7]

Согласно [4], измерения периодов решетки говорят о следующих значениях растворимости U в Th:

Температура, $^\circ\text{C}$	1250	1150	950
Растворимость, % (ат.) [% (по массе)]	7,5 [7,5]	4,39 [4,5]	2,74 [2,5]

Моноэвтектическая точка соответствует 49% (ат.) U [1]. Разница между этой концентрацией и результатом ранее проведенной работы — 27,5% (ат.) (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) — говорит о необходимости постановки контрольного исследования. Согласно [1], эвтектическая точка лежит при 4% (ат.) Th и $1100 \pm 4^\circ \text{C}$; температура перехода $(\alpha\text{-U}) \rightleftharpoons (\beta\text{-U})$ при 666°C ; $(\beta\text{-U}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-U})$ — при 772°C , а растворимость Th в U составляет 0,3 и 0,05% (ат.) при 900 и 700°C .

В работе [5] подтверждено отсутствие промежуточных фаз в этой системе.

441

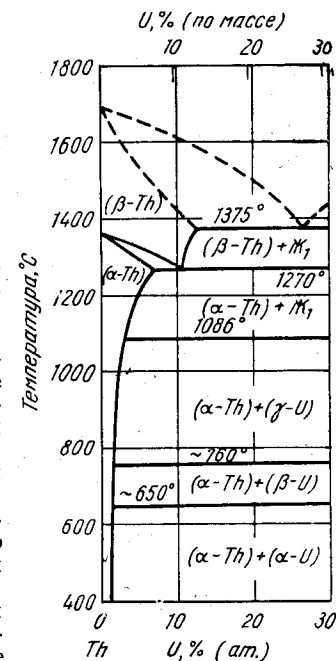


Рис. 421. Th—U

441

- Murray J. R. J. Inst. Met., 1958—1959, v. 87, p. 94—96.
- Bentle G. G. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 6, p. 156—161, Metallurgy and Fuels. Progress in Nuclear Energy, ser. V, v. 3, Pergamon Press, N. Y., 1961, p. 13—22.
- Bauer A. a. o. U. S. At. Energy Comm. BMI—1188, 1957, 10 p.
- Wilson W. B. a. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 52—55.
- Toth L. E. u. a. Monatsh. Chem., 1961, Bd 92, S. 945—948.

0,6586
I,3414

Th—V. Торий—ванадий *

Диаграмма (рис. 422) построена [1] с использованием термического, металлографического, рентгеновского и резистометрического анализов выплавленных в дуговой печи сплавов, которые готовили из иодидных Th и V. Подтвержден эвтектический тип системы: эвтектическая точка находится при 19,3% (ат.) [5% (по массе)] V и $1435 \pm 10^\circ \text{C}$.

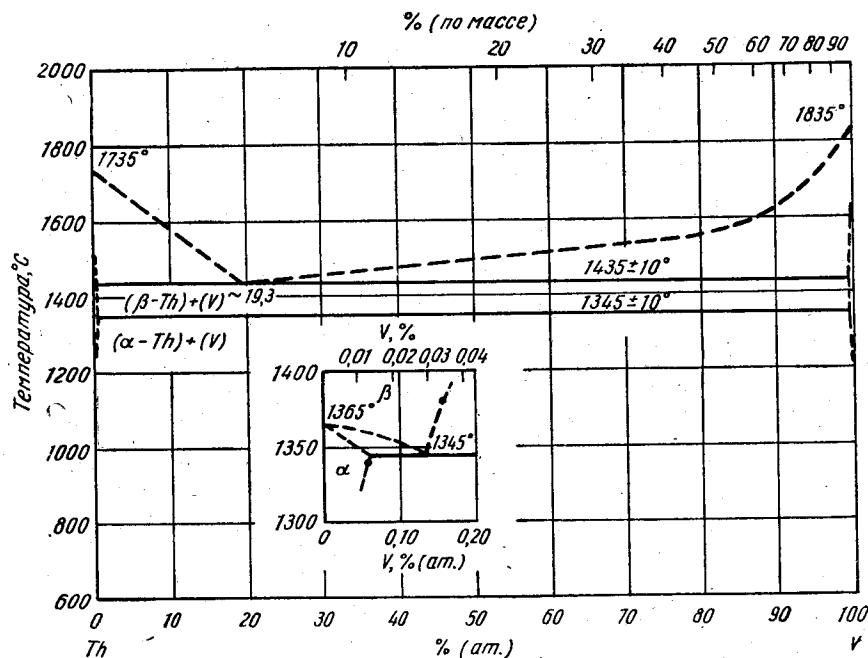


Рис. 422. Th—V

V снижает температуру полиморфного превращения в Th «мало, но заметно». В нелегированном Th эта температура оказалась равной $1365 \pm 10^\circ \text{C}$, а эвтектическая температура $1435 \pm 10^\circ \text{C}$. Пределы растворимости V в α - и β -Th были определены по изменению периодов решетки с использованием закона Вегарда (см. вставку на рис. 422). Растворимость Th в V $< 0,1\%$ (ат.) при 1390°C . Согласно [1], точка плавления V составляет $1835 \pm 10^\circ \text{C}$, что ниже общепринятого значения 1900°C .

- Steigerwald E. A., Guarnieri G. J. Trans. ASM, 1962, v. 55, p. 301—306.

0,1011
I,8989

Th—W. Торий—вольфрам *

Согласно [1], авторы работы [2] «определили» фазовые равновесия в этой системе. Они обнаружили «малую» взаимную растворимость компонентов. Эвтектика $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{W}) + (\beta\text{-Th})$ соответствует $\sim 8\%$ (ат.) W и $\sim 1380^\circ \text{C}$. Соединений в системе не образуется.

- Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 133.
- Lloyd S. J., Murray J. R. United Kingdom. Частное сообщение авторам [1], 1955.

0,4166
I,5834

Th—Y. Торий—иттрий

Полное исследование этой системы (рис. 423) методами термического, металлографического, резистометрического и рентгеновского анализов проведено в работе [1]. Сплавы из высокочистых металлов готовили в дуговой печи. Диаграмма состояния характеризуется отсутствием интерметаллических соединений и

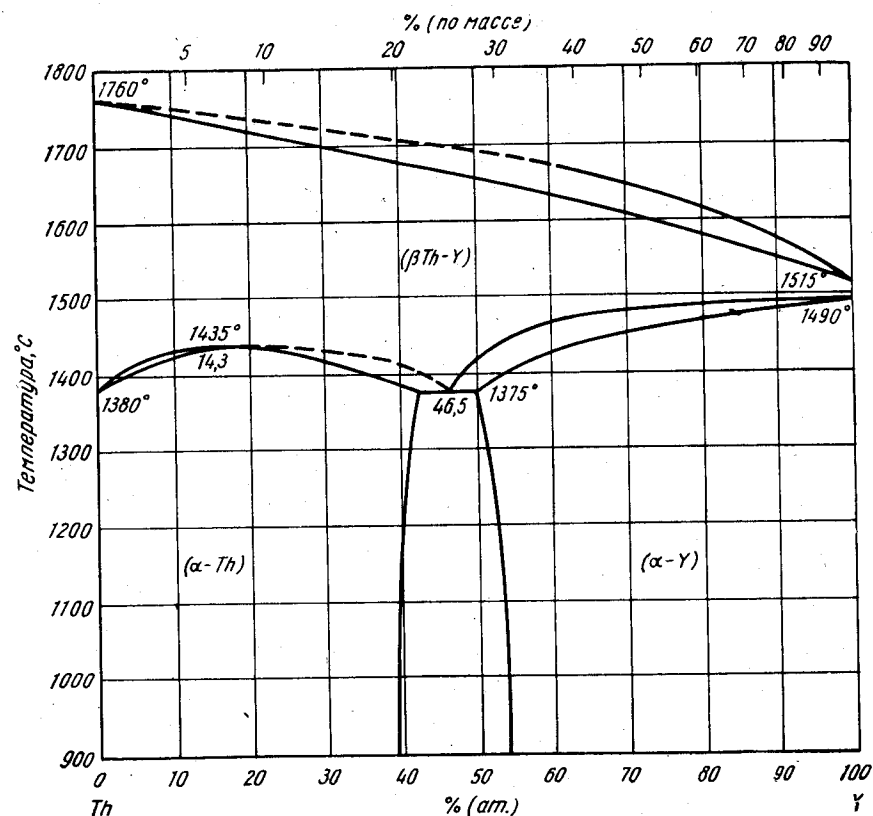


Рис. 423. Th—Y

областью неограниченной растворимости в жидком и твердом состояниях при высоких температурах. β -твердый раствор распадается по эвтектидной реакции (β -Th, β -Y) \rightleftharpoons (α -Th) + (α -Y); концентрация эвтектидной точки 46,5% (ат.) [25% (по массе)] Y.

Наиболее яркая особенность диаграммы [1] — существование высокотемпературной (о. ц. к.) модификации Y. Это полиморфное превращение ранее не отмечалось. Температура превращения 1490° С. При обсуждении данных авторы работы [1] приводят результаты других исследователей, подтверждающие существование высокотемпературной модификации.

В работе [2] определены периоды решетки в зависимости от концентрации в образцах, отожженных при 750° С и затем быстро охлажденных до 25° С; полученные таким способом значения предельной растворимости говорят о том, что (α -Th) и (α -Y) находятся в равновесии в интервале концентраций 49—69% (ат.) Th. Для подтверждения рентгеновских данных авторы [2] провели металлографическую работу. Расхождения данных [1], [2], возможно, связаны с повышенным содержанием примесей в Y, который использовали в работе [1].

Кристаллическая структура. В работах [1, 2] определены периоды решетки α -Th, β -Th и α -Y. Период β -Y оценен при экстраполяции, так как линии о. ц. к. решетки никогда не получались на рентгенограммах чистого Y и богатых им сплавов [1]. Получены следующие результаты: α -Th (г. ц. к.): $a = 5,0846$ А [1, 2]; β -Th (о. ц. к.): $a = 4,11 \pm 0,01$ А [2]; α -Y (г. ц. к.): $a = 3,666 \pm 0,001$ А, $c = 5,797 \pm 0,001$ А [1] или $a = 3,651 \pm 0,001$ А, $c = 5,747 \pm 0,001$ А [2]; β -Y (о. ц. к.): $a = 4,11 \pm 0,02$ А [1].

1. Eash D. T., Carlson O. N. Trans. ASM, 1959, v. 52, p. 1097—1113, имеется дискуссия.
2. Evans D. S., Raynor G. V. J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, p. 209—215.

0,1274
1,8726

Th—Yb. Торий—иттербий

Th и Yb полностью нерастворимы в жидком состоянии [1]. Образец, состоящий из слоев, богатых Th и Yb, отжигали при 675° С в течение нескольких дней. Измерение периодов решетки показали небольшую взаимную растворимость. Период г. ц. к. решетки увеличивается с 5,0848 у чистого Th до $5,0864 \pm 0,0002$ А у твердого раствора Yb с Th и уменьшается от 5,4861 у чистого Yb до $5,4851 \pm 0,0003$ А у твердого раствора Th в Yb.

Если допустить линейное изменение периодов, то эти данные свидетельствуют о растворении в Th 0,4% (ат.) Yb и в Yb 0,25% (ат.) Th.

1. Evans D. S., Raynor G. V. J. Less—Common Met., 1961, v. 3, p. 179—180.

0,5503
1,4497

Th—Zn. Торий—цинк *

На рис. 424 приведена диаграмма состояния [1], полученная в условиях, обеспечивающих ограничение испарения. За исключением кривой растворимости Th в жидком Zn, линии диаграммы получены по результатам термического анализа образцов, находившихся в вакуированных контейнерах из Ta. Для приготовления сплавов использовали Zn чистотой 99,99% (по массе) и Th, содержащий $1,250 \cdot 10^{-4}$ % (по массе) O, 0,0350% (по массе) С и меньшие количества Fe, N и Si. Давление паров Zn в областях $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ — ThZn_4 и ThZn_4 — ThZn_2 достигало 1 ат при 967 и 1037° С соответственно; поскольку эти температуры ниже эвтектических, газовая фаза с давлением 1 ат образуется до начала плавления сплавов [1]. Было обнаружено [1] только четыре интерметаллических соединения; фаза Th_2Zn_7 (или $\text{Th}_2\text{Zn}_{15}$), описанная в работе [2], не зафиксирована. Авторы работы [2] обнаружили кристаллы α -ThSi₂ в верхней части образцов из многих

сплавов; по-видимому, это связано с взаимодействием с кварцевыми ампулами, в которых готовились сплавы; отсюда следует возможность загрязнения последних Si. В работе [1] на основе термического и металлографического анализов показано, что различные соединения имеют очень узкие области гомогенности — в пределах $\pm 0,5$ % (по массе). Описано [2] соединение Th_{2+x}Zn при 24,1—25,8% (ат.) Zn (по данным химического анализа). Периоды решетки Th_{2+x}Zn близки к периодам Th_2Zn , и авторы работы [2] предполагают, что Th_2Zn имеет область гомогенности. Также обнаружена кубическая «X»-фаза, которая, возможно, является ThO_2 [2].

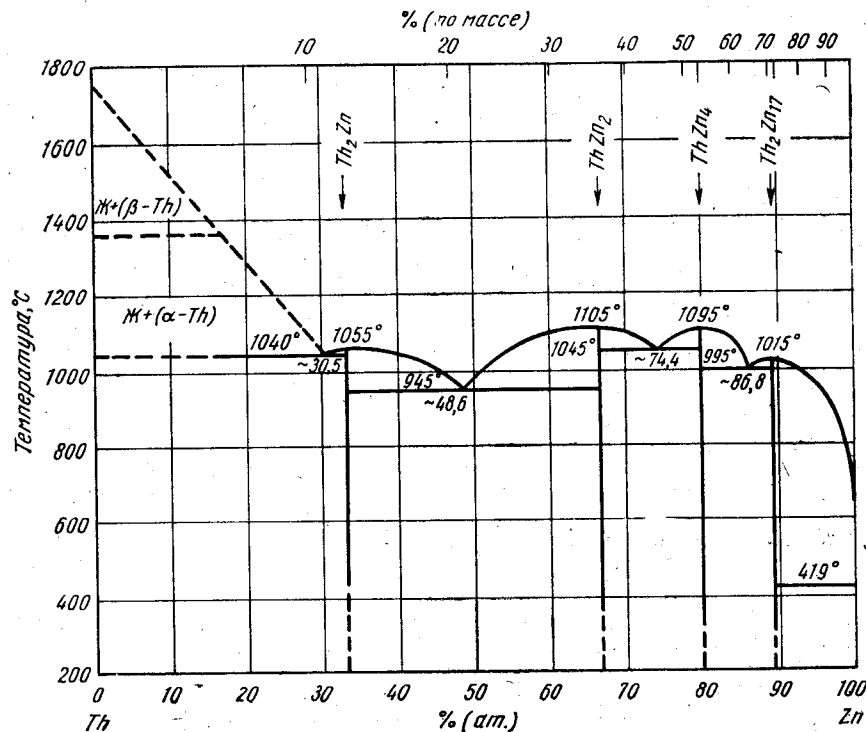


Рис. 424. Th—Zn (см. также рис. 425)

Измерения периодов решетки интерметаллических соединений проведены в работах [1—7]. Ранее описанное (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]) соединение ThZn_9 на самом деле, по [3, 4], имеет формулу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. У него ромбоэдрическая решетка с эквивалентными гексагональными периодами: $a = 9,03$ А, $c = 13,20$ А [3]. У ThZn_4 о. ц. тетрагональная решетка типа BaAl_4 ; $a = 4,26$ А, $c = 10,4$ А [2]; $a = 4,273$ А, $c = 10,359$ А [1]; $a = 4,273$ А, $c = 10,395$ А [5]. Соединение Th_2Zn имеет о. ц. тетрагональную решетку; $a = 7,95$ А, $c = 5,64$ А [6]; эти данные существенно отличаются от описанных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4]). Соединение Th_{2+x}Zn [2], вероятно, имеет решетку типа CuAl_2 ; $a = 7,62$ А, $c = 5,62$ А; последние значения периодов согласуются с приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4]). У ThZn_2 гексагональная решетка типа AlB_2 ; $a = 4,20$ А, $c = 4,17$ А [2]; по [7], она гексагональная; $a = 4,497 \pm 0,002$ А, $c = 3,718 \pm 0,002$ А или $a = 9,03$ А, $c = 7,39$ А [1]. Предполагается [7], что использованные авторами [2] образцы могли быть загрязнены Si.

Растворимость Th в жидком Zn была изучена с помощью анализа жидких образцов, насыщенных $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [1, 4, 5, 8]. В исследовании [8] фильтровали жидкость через пористый графитовый фильтр, чтобы удалить маленькие твердые частички. В работах [1, 5] использовали также метод термического анализа. Результаты [1, 4, 8] сравниваются на рис. 425. Температура плавления Zn не изменяется при добавлении Th [1, 4]. Эти данные согласуются с выведенным [8] методом наименьших квадратов уравнением $\lg X = 6,231 - 10,719 \cdot 10^3 T^{-1} + 1,910 \cdot 10^6 T^{-2}$, где X — атомная доля Th; T — абсолютная температура; уравнение действительно для температурного интервала 449—746°C. В работе [1] для описания своих данных предложили уравнение $\lg (\text{ат.} \% \text{ Th}) = 5,850 - 6,230 \times 10^3 T^{-1}$, где T — абсолютная температура.

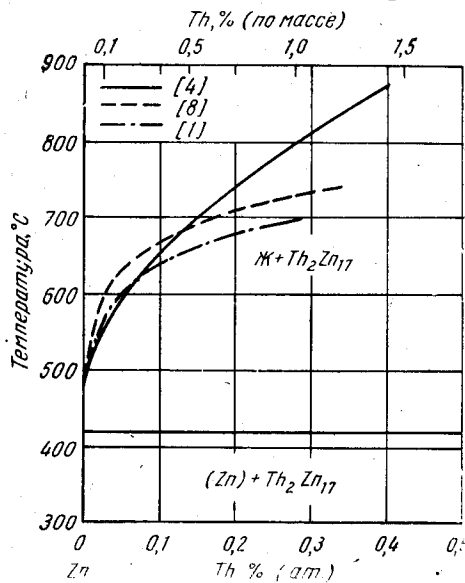


Рис. 425. Растворимость Th в Zn (см. также рис. 424)

5. Chiotti P. a. o. U. S. At. Energy Comm. IS—17, 1959, p. 67—72.
6. Carlson O. N. a. o. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1955, v. 9, p. 74—106.
7. Brown A. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 860—865.
8. Martin H. A. a. o. J. Chem. Eng. Data, 1961, v. 6, p. 596—599.
9. Wilhelm H. A. a. o. Thorium Metallurgy, U. S. At. Energy Comm. CT—3714, 1946 (declassified).

0,4056
1,5944

Th—Zr. Торий—цирконий *

Фазовые равновесия в этой системе были вновь исследованы в работах [1] (0—100% Zr) и [2] [15—100% (ат.) Zr]; растворимость Zr в α -Th определена в работах [3, 4]. Использовали металлографический [1—4], рентгеновский [1—4] и термический [2] анализы; сплавы готовили из иодидных Zr и Th. Вид диаграммы [1, 2] близок к приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 672), но имеются различия в деталях. Минимум на кривых ликвидуса и солидуса в случае приготовления сплавов из Zr, содержащего 1% (ат.) Hf, находится при $1290 \pm 10^\circ \text{C}$ и 46% (ат.) Zr [2]. Высокотемпературный эвтектид образуется при 920°C и 40% (ат.) Zr [1], при $917,5 \pm 7,5^\circ \text{C}$ и 46% Zr [2] или при 910°C [5]. Максимум на кривой расслоения находится при 945°C и ~54% (ат.) Zr [1] или

методом наименьших квадратов уравнением $\lg X = 6,231 - 10,719 \cdot 10^3 T^{-1} + 1,910 \cdot 10^6 T^{-2}$, где X — атомная доля Th; T — абсолютная температура; уравнение действительно для температурного интервала 449—746°C. В работе [1] для описания своих данных предложили уравнение $\lg (\text{ат.} \% \text{ Th}) = 5,850 - 6,230 \times 10^3 T^{-1}$, где T — абсолютная температура.

Неопубликованная работа, описанная М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]), теперь напечатана [9].

1. Chiotti P., Gill K. J. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 573—580.
2. Макаров Е. С., Гудков Л. С. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 650—656.
3. Макаров Е. С., Виноградов С. И. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 634—643.
4. Смирнов М. В. и др. ЖФХ, 1957, т. 31, с. 1013—1018.

$950 \pm 10^\circ \text{C}$ и 52,5% (ат.) Zr [2]; богатый Zr эвтектид соответствует 650°C и 86% (ат.) [1, 6] или ~87% (ат.) Zr [2]. Граница растворимости (α -Th) [3], экстраполированная до низких температур [4], приведена на рис. 426. Растворимость Th в α -Zr < 2,2% (ат.) [7] или ~2% (ат.) [1].

1. Бадаева Т. А., Алексеенко Г. К. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1873—1880; сб. «Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием». Госатомиздат, 1961, с. 369—380.
2. Murray J. R. J. Less-Common Met., 1960, v. 2, p. 1—10.
3. Johnson R. H., Honeycombe R. W. K. J. Nucl. Mater., 1961, v. 4, p. 59—65.
4. Evans D. S., Raynor G. V. J. Nucl. Mater., 1961, v. 4, p. 66—69.
5. Gibson E. D. a. o. Trans. ASM, 1958, v. 50, p. 348—369.
6. Saller H. A., Rough F. A. U. S. At. Energy Comm. TID—10059, 1952 (рассекречено в 1960 г.), p. 376—383.
7. Pfeil P. C. L. At. Energy Res. Etab. (Gt. Brit.), Rept. AERE—M/R 960; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 136.

1,3036
0,6964

Ti—U. Титан—уран *

Металлографическое исследование [1] богатых U сплавов подтвердило вариант диаграммы, приведенной М. Хансеном и К. Андерко, (см. т. II [5], рис. 673 а). Также подтверждена правильность этого участка диаграммы и, кроме того, показана узкая область гомогенности у соединения TiU_2 [2].

В работе [3] предполагается, что решетка TiU_2 изотипна скорее с Ni_2In , чем с AlB_2 , как указано М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [4]).

1. Murphy D. J. Trans. ASM, 1958, v. 50, p. 884—900.
2. Howlett B. W., Knapton A. G. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 6, p. 104—110.
3. Макаров Е. С. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 5—9.

1,9732
0,0268

Ti—V. Титан—ванадий *

Фазовая граница $\beta/(\alpha+\beta)$ заново исследована с помощью металлографического анализа образцов, приготовленных из высококочистых компонентов, закаленных по обычной и высокоскоростной методике [1]. Результаты [1], хорошо согласующиеся с приведенными М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1, 2, 4, 7]), дают возможность провести границу до 500°C : 5,5; 13,5; 24,0 и 40% (ат.) V при соответственно 800, 700, 600 и 500°C . Согласно [1], растворимость V в α -Ti должна быть < 2% (ат.) [(по массе)] при 700°C , что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [2, 7]).

Другие исследования этой системы касаются обнаружения и условий существования метастабильной ω -фазы, образующейся при переохлаждении богатого Ti твердого раствора с о. ц. к. решеткой. Согласно [2], ω -фаза является продуктом закалки в сплавах с 10—18% (по массе) V. Температурно-временные

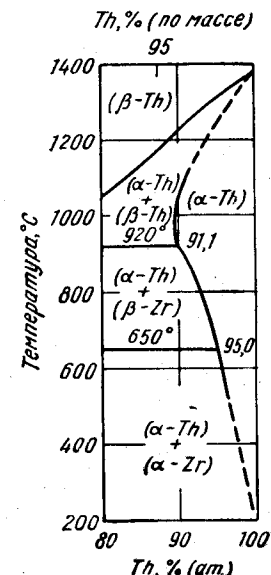


Рис. 426. Th—Zr

условия ее существования в сплаве с 15% (по массе) V описаны в работе [3]. Кристаллическая структура ω -фазы гексагональная, пространственная группа $R\bar{6}/m\bar{m}m$; $a = 4,60 \text{ \AA}$, $c = 2,82 \text{ \AA}$ [4]. В другой рентгеновской работе [5] была выбрана ромбическая ячейка; $a = 6,205 \text{ \AA}$, $b = 6,597 \text{ \AA}$, $c = 13,63 \text{ \AA}$ [5].

1. E r m a n i s F. a. o. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 904—908.
2. Б а г а р я ц к и й Ю. А. и др. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 593—596.
3. L ö h b e r g e K., Westphal H. Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, S. 449—455.
4. Silcock J. M. a. o. В книге «The Mechanism of Phase Transformations in Metals», Inst. of Metals Monograph and Report Ser. no 18, Inst. of Met., London, 1956, p. 93—104; Nature, 1955, v. 175, p. 731.
5. S p r a c h n e r S. A. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 57—59.

1,4157
0,5843

Ti—W. Титан—вольфрам *

Богатая Ti область диаграммы была вновь исследована в температурном интервале 600—1000° С [1—3]. Металлографический анализ [1, 2] сплавов, содержащих 0,06—0,09% (по массе) O, показал, что фазовая граница $\beta/(\alpha+\beta)$ является прямой линией от 882° С до эвтектичной точки, расположенной при ~8,7% (ат.) W и 735° С. Данные работы [3] согласуются с диаграммой, приведенной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 675).

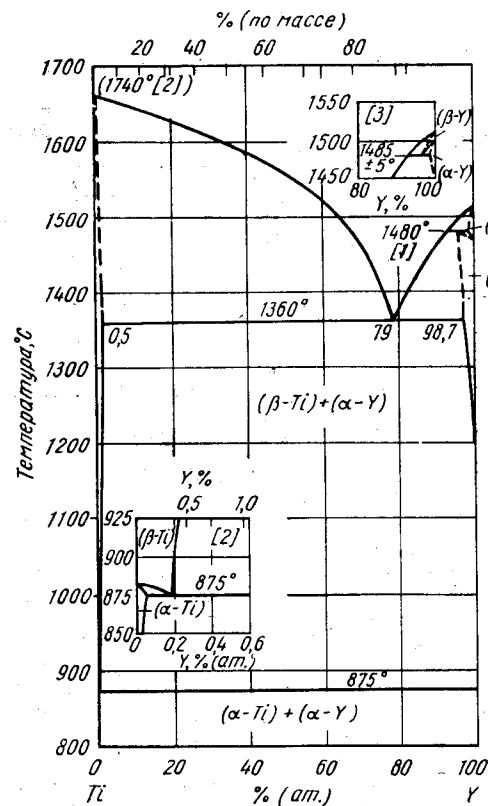


Рис. 427. Ti—W

1. I m g r a m A. G. a. o. WADC Tech. Rept. 59—595, pt. II, August 1961.
2. D o u g l a s s R. W. a. o. WADC Tech. Rept. 59—595, pt I, March 1960.
3. Б а г а р я ц к и й Ю. А. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 777—785.

1,7313
0,2687

Ti—Y. Титан—иттрий

Полные исследования этой системы проведены в работах [1, 2]. Диаграмма (рис. 427) составлена по данным исследований [1, 2], где применялись металлографический, электрический, термический и рентгеновский анализы сплавов, полученных в дуговой печи. Чистота исходного Y была 99,5%, Ti 99,7% [1] или Y 98,7%, Ti 99,92% [2]. В системе не образуется соединений; эвтектическая точка находится при 78,3% (ат.) Y [87% (по массе)] и 1330° С [1] или при 79,8% (ат.) [88% (по массе)] Y и 1385 ± 10° С

[2]. Ликвидус на рис. 427 построен по [1]. Пределы растворимости в твердом состоянии и богатая Ti область диаграммы на рис. 427 даны по работе [2], за исключением эвтектичной температуры, которую рассчитали как среднюю из 880 [1] и 870° С [2].

Предполагается [3], что полиморфное превращение в Y происходит скорее при 1510, а не при 1475° С, как указывается в работе [1]. Следовательно, добавление Ti к Y приводит к трехфазной реакции $(\beta-Y) \rightleftharpoons \text{Ж} + (\alpha-Y)$. Металлографические доказательства протекания этой реакции приведены в работах [2, 3].

Эвтектический тип диаграммы подтвержден другими исследователями [4, 5]. В ограниченной по объему работе [1] показана малая растворимость Ti в Y и незначительная растворимость в жидком состоянии при больших концентрациях Y; последнее наблюдение противоречит данным [1—3]. Автор работы [5] согласен с отсутствием соединений в системе, но эвтектическую точку он относит к 84,5% (ат.) [81% (по массе)] Y и ~1420° С. Максимальная предельная растворимость Ti в Y составляет ~1,8% (ат.) [1% (по массе)] [5].

1. B a r e D. W., Carlson O. N. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 1—11.
2. L u n d i n C. E. Klodt D. T. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 367—372.
3. K l o d t D. T., L u n d i n C. E. дискуссия по [1]; Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 883—885.
4. С а в и ц к и й Е. М., Терехова В. Ф. Цветные металлы, 1959, № 1, с. 48—53.
5. L o v e B. WADD Tech. Rept. 60—74, pt 1, May, 1960, p. 33—35.

1,7202
0,2798

Ti—Zr. Титан—цирконий *

Пределы растворимости α - и β -растворов на основе Ti были заново исследованы металлографически на сплавах, приготовленных из иодидных металлов [1, 2]. Согласно [1], фазовая область $(\alpha + \beta)$ расположена между 12,2—29,2% (ат.) [21—44% (по массе)] Zr при 500 и 600° С и в диапазоне 11,0—25,9% (ат.) [19—40% (по массе)] Zr при 700° С; все эти концентрации значительно ниже, чем указывалось М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 677). Границы области $(\alpha + \beta)$ соответствуют [2]:

Температура, °С	800	750	700
Растворимость, % (ат.) [% (по массе)] Zr	6,2—13,7 [11,2—23,2]	15,9—20,5 [26,5—33]	12,7—27,7 [21,7—42,5]

Предыдущие оценки границ существования области $(\alpha + \beta)$ (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [2—4]) были не окончательными и новые работы [1, 2] до конца не прояснили эти вопросы; здесь необходимо дополнительное исследование.

Метастабильная ω -фаза, наблюдавшаяся при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении, имеет гексагональную решетку, $c/a = 0,622 \pm 0,002$ [3]. В работе [4] изучали температуры превращений метастабильных фаз α' и ω .

Выдвинутая гипотеза о том, что минимум на кривой $(\alpha) \rightleftharpoons (\beta)$ при 50% (ат.) является результатом упорядочения [5], подтверждена калориметрическими измерениями [6].

1. E n s e E., Margolin H. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 205—206.
2. I m g r a m A. G. a. o. WADC Tech. Rept. 59—595, pt. II, 1961, 119 p.
3. H a t t B. A. a. o. Nature, 1957, v. 180, p. 1406.
4. Г р и д н е в В. Н. и др. ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1334—1336.
5. S t o l a c h o w s k i R. В книге «Metallurgy of Zirconium», eds. V. Lustman, F. Ferze. National Nuclear Energy Series, Div. VII, v. 4, Mc Graw-Hill Book Co., N. Y., 1955, p. 432.
6. S c o t t J. L. U. S. At. Energy Comm. ORNL—2328, 1957, p. 86—89.

1,9338
0,0662

Tl—U. Таллий—уран *

Согласно [1], растворимость U в жидком Tl повышается с ~0,10% (ат.) [0,12% (по массе)] при 800° С до 0,145% (ат.) [0,17% (по массе)] при 900° С.

1. Hayes E. E., Gordon P. J. U. S. At Energy Comm. TID—65, 1948, p. 130—141 (classified); см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 68—69.

0,4950
1,5050

Tl—Zn. Таллий—цинк *

В работе [1] с помощью прецизионного термического анализа сплавов, приготовленных из Zn чистой более 99,999% (точка плавления 419, 505° С) и Tl чистой 99,99%, вновь изучена богатая Zn область диаграммы состояния. Моноэктическая точка расположена при 0,42% (ат.) Tl и $416,926 \pm 0,003$ ° С. По атомной шкале линия ликвидуса прямолинейна от Zn до моноэктической точки. Температура моноэктической реакции, согласно [1], меняется на +0,0043 град с повышением давления на 1 ат, т. е. так же, как точка плавления чистого Zn [2].

Максимальная растворимость Tl в Zn при моноэктической температуре составляет ~0,004% (ат.) [1], что рассчитано по экспериментально определенным с помощью радиоактивного Tl коэффициентам распределения.

1. McLaren E. H., Weinberg F. Canad. J. Phys., 1961, v. 39, p. 588—595.
2. McLaren E. H. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 1086.

1,8522
0,1478

Tm—U. Тулий—уран

U и Tm не смешиваются в жидком состоянии. Растворимость Tm в жидком U увеличивается с 0,035% (ат.) [0,025% (по массе)] при 1150° С до 0,098% (ат.) [0,075% (по массе)] при 1250° С [1]. Эти данные согласуются с результатами [2]: при 1225° С в U растворяется 0,056% (ат.) [0,04% (по массе)] Tm.

1. Wilhelm H. A., Nuclear Fuels Newsletter, WASH—704, December 1957 (classified), см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 70.
2. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.

0,1121
1,8879

U—W. Уран—вольфрам *

При 1000° С растворимость W в U составляет 0,2—0,5% (ат.), а U в W 0,4—0,7% (ат.) [1]. Это хорошо согласуется с ранее опубликованными данными.

1. National Physical Lab., United Kingdom. Неопубликованные данные, 1948; см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 73.

0,4277
1,5723

U—Y. Уран—иттрий

Система U—Y характеризуется неполной смешиваемостью в жидком состоянии [1]. Химический анализ насыщенных расплавов, подтвержденный металлографическим исследованием, дал следующие значения растворимости Y в жидком U:

Температура, °С	1250	1225	1200	1175
Растворимость, % (ат.) [% (по массе)]	0,29 [0,11]	0,37 [0,14]	0,32 [0,12]	0,23 [0,086]

Результаты работы [1] частично согласуются с выше приведенными: 0,40 [0,15] и 0,20% (ат.) [0,075% (по массе)] при соответственно 1250 и 1150° С. В работе [2] металлографически показано существование эвтектики в богатой U области диаграммы.

1. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter, WASH—704, December, 1957 (classified); см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 75.
2. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.

0,1386
1,8614

U—Yb. Уран—иттербий.

Взаимная растворимость в жидком состоянии определена с помощью химического анализа сосуществующих в равновесии расплавов [1]. Значения растворимости при разных температурах приведены в табл. 42.

ТАБЛИЦА 42. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ U В Yb В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Температура °С	Растворимость U в Yb		Растворимость Yb в U	
	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)
1250	0,23	0,31 ₀	0,30	0,22
1200	0,51	0,71 ₁	0,18	0,13
1150	0,30	0,41 ₇	0,30	0,22
1050	0,13	0,18 ₀	—	—

Согласно [2], растворимость U в Yb нулевая при 1000° С и 0,58% (ат.) [0,8% (по массе)] при 1250° С, а растворимость Yb в U составляет 0,21 [0,15] и 0,28% (ат.) [0,2% (по массе)] при соответственно 1150 и 1250° С.

1. Haefling J. F., Daane A. H. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 336—338.
2. Wilhelm H. A. Nuclear Fuels Newsletter, WASH—704, December 1957 (classified), см. Rough F. A., Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1300, 1958, p. 75.

0,5613
1,4387

U—Zn. Уран—цинк *

На рис. 428 приведена диаграмма состояния при давлении 1 ат, построенная по данным измерений упругости паров и термического анализа (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [1]). Диаграмма состояния конденсированной системы при давлении 5 ат была представлена М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II, рис. 680а). Впервые описанное соединение UZn₉ (см. т. II [1]), по данным [1, 2], имеет формулу U₂Zn₁₇. Его структура гексагональная (D_{3h}^1 — R $\bar{6}m2$), $a = 8,99$ А, $c = 26,35$ А [1]. В работе [2] обнаружили, что у этой фазы две модификации: высокотемпературная с гексагональной решеткой, близкой к Th₂Ni₁₇; $a = 8,962 \pm 0,002$ А, $c = 8,809 \pm 0,004$ А; и низкотемпературная с ромбоэдрической структурой типа Th₂Zn₁₇ и эквивалентными гексагональными периодами: $a = 8,978 \pm 0,005$ А и $c = 13,160 \pm 0,002$ А. В работе [2] предполагается, что сведения [1] об элементарной ячейке относятся к случаю сосуществования обеих модификаций

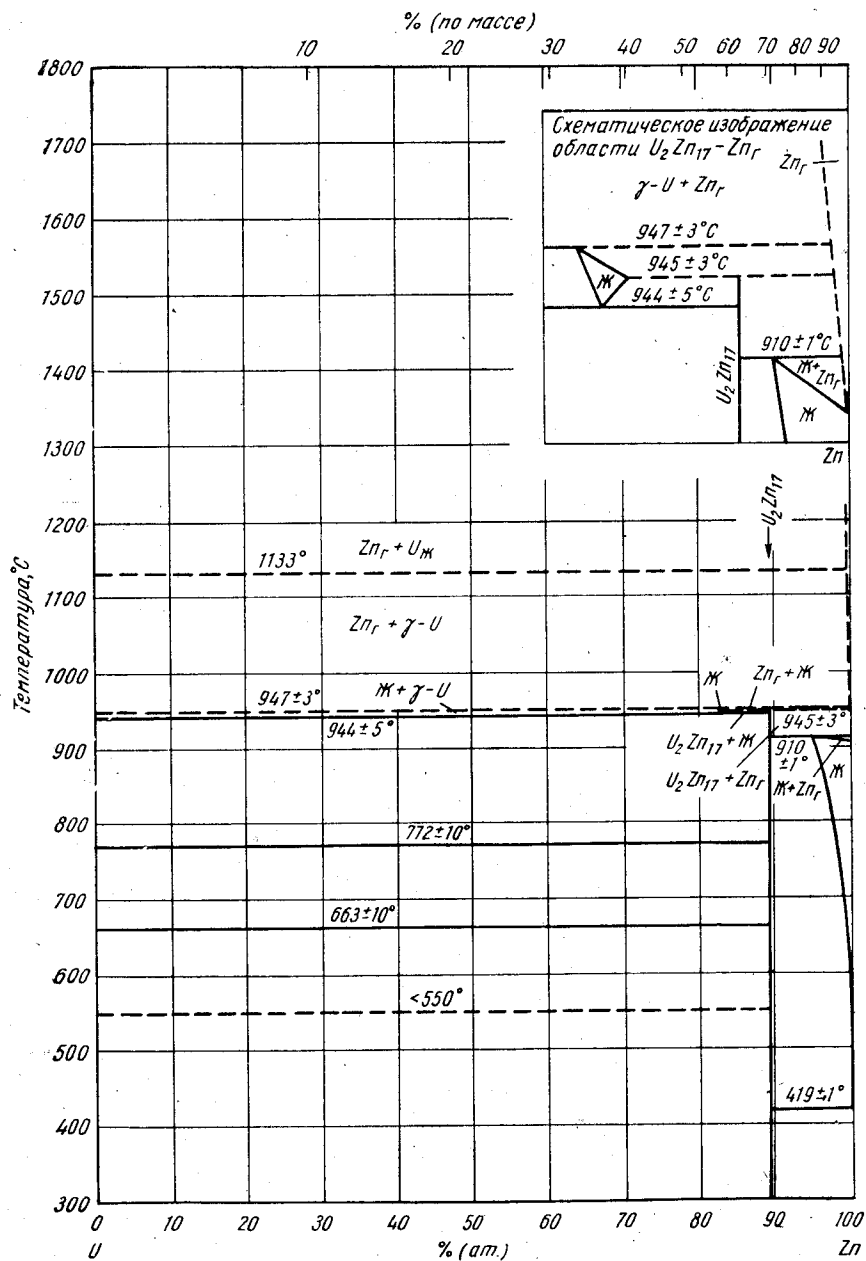


Рис. 428. U—Zn

в одном кристалле. Полиморфное превращение, вероятно, происходит ниже $550^\circ C$. В металлографической работе, описанной М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [1]), показано существование только одного соединения с узкой областью гомогенности. Однако в работе [3], используя регистрируемое диффузионное равновесие 13 сплавов в интервале между 420 и $504^\circ C$ и рентгеновский анализ образцов, быстро охлажденных с $460^\circ C$ до комнатной температуры, обнаружили непрерывную серию твердых растворов в диапазоне от U_2Zn_{17} (со структурой Th_2Ni_{17}) и до состава, примерно отвечающего формуле UZn_{12} . Существование области гомогенности предполагалось также в работе [1], согласно которой она находится в диапазоне концентраций U_2Zn_{15-17} .

В работе [4] заново определили растворимость U в Zn:

Температура, °C	1050±25	900	800	700	600	500	425
Растворимость, % (ат.)	10,53	5,10	1,62	0,41	0,076	0,0090	0,0012

1. Макаров Е. С., Виноградов С. И. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 634—643.
2. Vold C. L., Peterson D. T. U. S. At. Energy Comm. IS—246. 1961, 28p.
3. Veleckis E. a. o. J. Phys. Chem., 1961, v. 65. p. 2127—2131.
4. Chiotti P., Shoemaker H. U. S. At. Energy Comm. IS—17, 1959, p. 72—74.

0,4166
1,5834

U—Zr. Уран—цирконий *

Фазовые равновесия в твердом состоянии вновь изучены в работах [1—4]; в целом эти данные подтверждают диаграмму, приведенную М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]). Новое — твердо установленный факт существования δ -фазы, которая наиболее подробно исследована в работах [5, 6]. Использовались методы металлографического, рентгеновского и термического анализов, микрорентгено-спектрального анализа диффузионных пар и твердosti. Данные [3, 7] отличаются от [1, 2] в отношении превращения (β -U) в (α -U), согласно [3, 7], происходит перитектоидная реакция $(\alpha-U) \rightleftharpoons (\beta-U) + (\gamma-U)$, по [1, 2], идет эвтектоидная реакция $(\beta-U) \rightleftharpoons (\alpha-U) + (\beta-Zr)$. Можно полагать, что высокотемпературный рентгеновский анализ [1] адекватно установил существование области (β -Zr) + (β -U), что исключает возможность перитектоидной реакции [3, 7], но оставляет вероятной другую перитектоидную реакцию $(\alpha-U) \rightleftharpoons (\beta-U) + (\gamma-U)$. Однако dilatометрическое исследование (см. М. Хансен и К. Андерко, т. II [3]), которое очевидно, дало наиболее точную температуру реакции ($662 \pm 3^\circ C$), говорит о предпочтительности эвтектоидной реакции. Диаграмма рис. 429 — комбинация результатов работ [1, 5], а также приведенных М. Хансеном и К. Андерко (см. т. II [3]).

Кроме зафиксированных на рис. 429, имеются следующие данные о температурах неинвариантных превращений и концентрации критических точек: реакция $(\alpha-U) \rightleftharpoons (\beta-U) + (\gamma-U)$, согласно [3, 7], идет при $700^\circ C$, эвтектоидная точка $\sim 5\%$ (ат.) Zr; богатый U эвтектоид находится при $695^\circ C$ и 13% (ат.) Zr [2] или $685^\circ C$ и 16% (ат.) Zr [3], или $680^\circ C$ и $17,5\%$ (ат.) Zr [5]; реакция $(\alpha-U) + (\beta-Zr) \rightleftharpoons \delta$ [или $(\alpha-Zr) + (\beta-Zr) \rightleftharpoons \delta$] [2] относится к $620^\circ C$ и 63% (ат.) Zr [1], $610 \pm 5^\circ C$ и 62% (ат.) Zr [3], $610^\circ C$ и 68% (ат.) Zr [4], $620^\circ C$ и $\sim 60\%$ (ат.) Zr [6] или $615^\circ C$ и $75,5\%$ (ат.) Zr [2] (отличие данных [2] относительно координат перитектоидной горизонтали, на которой образуется δ -фаза, от результатов других авторов необходимо отметить особо); эвтектоидная реакция в богатой Zr области, согласно [2], происходит при $607^\circ C$, концентрация эвтектоидной точки $66,5\%$ (ат.) Zr по [3], соответствующие значения равны $595 \pm 5^\circ C$ и 77% (ат.) Zr, по [4], $598^\circ C$ и 80% (ат.) Zr и, по [6], $610^\circ C$ и $\sim 75\%$ (ат.) Zr. Все авторы говорят об уменьшении предельной растворимости δ -фазы с понижением температуры от перитектоидной, за исключением авторов работы [2], которые показали увеличение растворимости. Пределы растворимости Zr в δ -фазе при $400^\circ C$ составляют

67—79 [1], 65—79 [2], 70—76 [3] и ~65÷72,5% (ат.) Zr [6]. Малые количества примесей O или N значительно сужают область гомогенности δ [8].

В работе [9] обсуждается кристаллическая структура δ -фазы и делается вывод, что полученные рентгенограммы можно рассматривать как результат наличия либо частично упорядоченной примитивной гексагональной решетки, либо ячейки о. ц. к. решетки. Данные об электросопротивлении и магнитной восприимчивости [10] подтверждают предположение о гексагональной структуре δ -фазы.

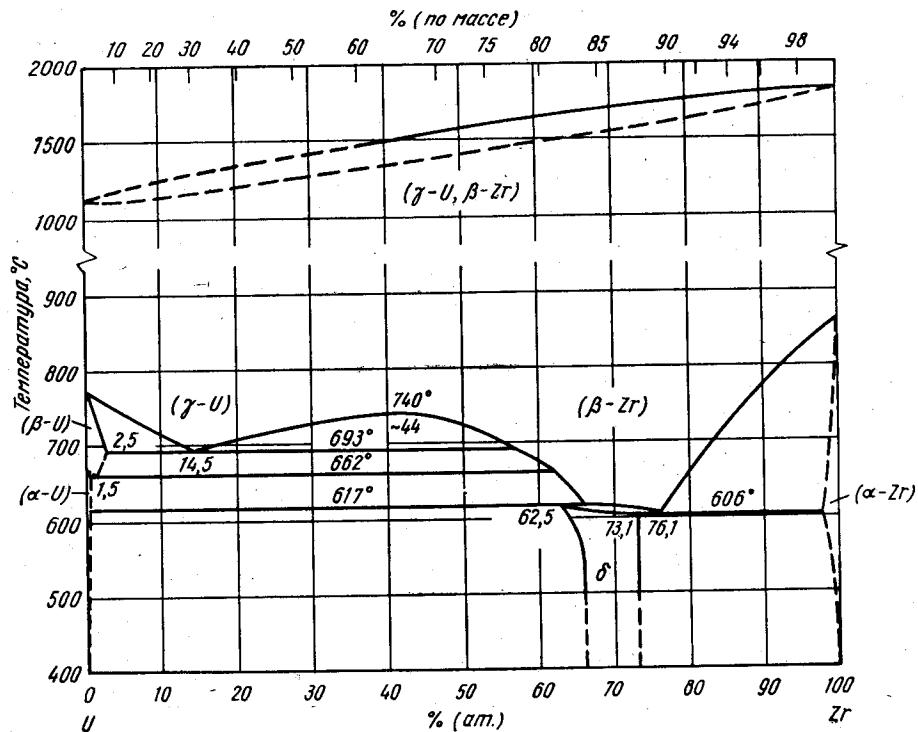


Рис. 429. U—Zr

Предполагается [11], что δ -фаза на основе соединения UZr_2 изотипна по структуре с Ni_2In , которое имеет гексагональную решетку.

1. Howlett B. W., Knapton A. G. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958, v. 6, p. 104—110.
2. Иванов О. С., Багров Г. Н. Сб. «Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием». Госатомиздат, 1961, с. 5—19.
3. Bauer A. A. U. S. At. Energy Comm. BMI—1350, 1959, p. 3—14.
4. Philibert J., Adda Y. Compt. Rend., 1957, v. 245, p. 2507—2510.
5. Duffey J. F., Bruch C. A. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 17—19.
6. Wisnyi L. G., Pijanowski S. U. S. At. Energy Comm. KAPL—1564, 1956 (рассекречено в 1957 г.) 45 p.
7. Bellot J. Частное сообщение, см. [4].
8. Bauer A. A. o. Trans. AIME, 1958, v. 212, p. 801—808.
9. Boyko E. R. Acta Cryst., 1957, v. 10, p. 712—713.
10. Vagnard R. D. Proc. Phys. Soc. (London), 1961, v. 78, p. 722—727.
11. Макаров Е. С. Кристаллография, 1958, т. 3, с. 5—9.

1,4425
0,5575

V—W. Ванадий—вольфрам *

Система характеризуется неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях [1—3]. На рис. 430 солидус заимствован из работы [1], ликвидус — из [2]. Согласно [1], точка минимума находится при 4,5% (ат.) W и 1635° C. При конструировании диаграммы а по [2], — при 6,5% (ат.) W и 1630° C. При конструировании диаграммы (рис. 430) предпочтение было отдано результатам более обширного исследования [1]. Отмечается [3], что сильная внутрикристаллитная ликвация в литых

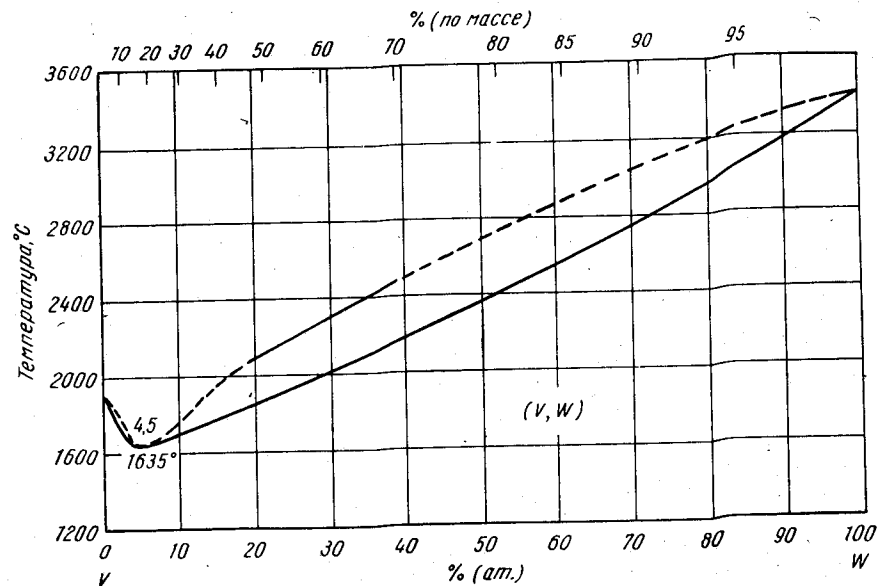


Рис. 430. V—W

сплавах может привести к ошибочной идентификации промежуточной фазы. В образцах, отожженных при 800° C, никаких избыточных фаз не образуется [3].

1. Барон В. В. и др. Изв. АН СССР. ОТН, Metallurgia и топливо, 1960, вып. 1, с. 70—74.
2. Kieffer R. a. o. J. Less Common Met., 1959, v. 1, p. 19—33; Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, S. 18—24.
3. Komjathy S. a. o. WADC Tech. Rept. 59—483, 1959, 69p. Komjathy J. Less-Common Met., 1961, v. 3, p. 468—488.

1,7581
0,2419

V—Y. Ванадий—иттрий

Диаграмма состояния (рис. 431) построена методами металлографического анализа и определения температур плавления выплавленных в дуговой печи сплавов из V и Y чистотой 99,5% и 99,1%. В работах [2, 3] также показано, что система характеризуется несмешиваемостью в жидком состоянии, отсутствием соединений и малой взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии; согласно [2], эвтектика расположена при ~83,8% (ат.) Y [90% (по массе)] и 1495° C. Результаты работы [3] рассматриваются в [4].

1. Lundin C. E., Klodt D. T. J. Inst. Met., 1961—1962, v. 90, p. 341—347; см. Лундин К. Е. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Love B. WADD Tech. Rept. 60—74, 1960, 226p.
3. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Цветные металлы, 1959, № 1, с. 48—53.
4. Tesmen A. B. Metal Progr., 1960, v. 78, № 3, p. 190, 192.

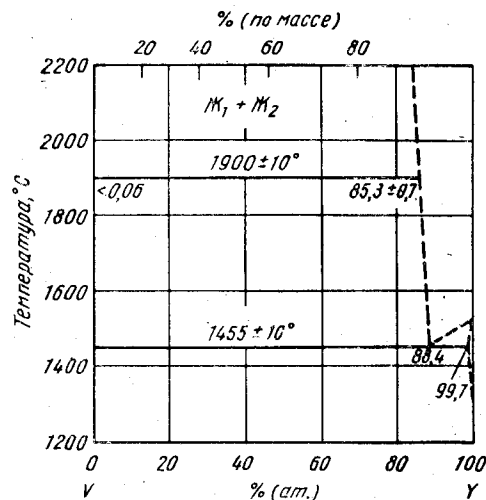


Рис. 431. V—Y

1,4691
0,5309

V—Yb. Ванадий—иттербий

Беглое металлографическое исследование показало существование несмешиваемости в жидком состоянии у богатых V сплавов [1].

1. Lundin C. E., Klodt D. Denver Research Inst. Неопубликованные данные General Electric Co.—ANPD Subcontract AT—33; см. Лундин К. Е. В книге «Редкоземельные металлы» под ред. Ф. Спеддинга, А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.

1,7470
0,2530

V—Zr. Ванадий—цирконий *

В работе [1] методом металлографического и термического (с помощью оптического пирометра) анализов определены ликвидус, солидус и растворимость в твердом состоянии богатых V сплавов, приготовленных из V и Zr чистотой 98,6 и 99,9%. Растворимость Zr в твердом V составляет:

Температура, °C	1800	1600	1400	1300 (эвтект.)	1100	700	20
Растворимость, % (ат.) [% (по массе)]	0,56 [1]	1,9 [3,4]	4,2 [7,2]	5,2 [9]	3,7 [6,4]	2,6 [4,6]	1,9 [3,3]

Точки ликвидуса были равны:

Концентрация, % (ат.) [% (по массе)]	Zn	0	5,8 [10]	9,6 [16]
Температура, °C		1880	1800	1700

В работе [2] металлографически показано, что эвтектоидная точка (при распаде твердого раствора на основе β -Zr) лежит при 5,2—6,9% (ат.) [3—4% (по массе)] V.

Подтверждена г. п. к. решетка типа $MgCu_2$ у соединения ZrV_2 , $a = 7,439 \text{ \AA}$ [3], что согласуется с данными М. Хансена и К. Андерко (см. т. II [6]).

Метаустойчивая ω -фаза, образующаяся при закалке (β -Zr), имеет гексагональную структуру; $a = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 3,00 \text{ \AA}$ [4]; тщательно изучено кристаллографическое соотношение ω с матричной фазой. Согласно [2], $a = 10,77 \text{ \AA}$, $c = 10,96 \text{ \AA}$.

1. Барон В. В. и др. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1961, вып. 8, с. 278—285.
2. Okumura H. Y. Trend Eng. Univ. Wash., 1960, v. 12, 3, p. 28.
3. Matthias B. T. a. o. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 130—133.
4. Hatt B. A., Roberts J. A. Acta Met., 1960, v. 8, p. 575—584; Hatt B. A. a. o. Nature, 1957, v. 180, p. 1406.

0,3156
1,6844

W—Y. Вольфрам—иттрий

Диаграмма состояния этой системы простая эвтектическая [1]. Интерметаллических соединений не образуется. Протекающая при затвердевании невариантная реакция «вероятно» имеет эвтектический характер; она идет при $\sim 1550^\circ \text{C}$ и 0,5% (ат.) [1% (по массе)] W. В работе [2] цитируется та же литература, что и в [1], но указывается эвтектическая концентрация 0,1% (ат.) [0,2% (по массе)] W. Максимальная растворимость Y в W < 1% (ат.) [0,5% (по массе)] [1]. Влияние W на превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в Y неизвестно [2].

1. Lundin C. E., Klodt D. Denver Research Inst. Неопубликованные данные General Electric Co.—ANPD Subcontract AT—33; см. Лундин К. Е. В книге «Редкоземельные металлы», под ред. Ф. Спеддинга и А. Даана. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

0,3045
1,6955

W—Zr. Вольфрам—цирконий *

Согласно рентгеновским данным [1], растворимость Zr в W примерно 1,50% (ат.) [0,75% (по массе)]. Образцы отжигали при 2204°C в течение 2 ч и охлаждали до комнатной температуры примерно за 10 мин; полученные данные действительны для температур вблизи 1650°C [1].

1. Semchyshev M., Barr R. Q. Climax Molybdenum Co. of Michigan, Final Report under Contract 58—847-c, June 20, 1961, p. 101—126.

0,1336
1,8664

Y—Zn. Иттрий—цинк

Диаграмма (рис. 432) построена на основе металлографического и термического анализов образцов в вакуированных тиглях из Ta [1]. Наблюдалось образование семи соединений. YZn_{11} образует эвтектику с Zn при 419°C — совсем немного ниже точки плавления Zn. Небольшая остановка при 745°C на термограммах сплавов между YZn и YZn_2 , вначале считавшаяся свидетельством существования какого-то соединения [1], по новым данным [2], указывает на полиморфное превращение в YZn_2 . В интервале YZn_2 — YZn_3 термических остановок не наблюдалось, но, несмотря на узкую область гомогенности YZn_2 , измерения электросопо-

тивления показали протекание этого превращения при гораздо более низких температурах [2]. Короткая остановка при 985° С на термограммах сплавов в диапазоне YZn—YZn₂ [1] не была объяснена. Растворимость Y в Zn составляет 0,0103% (ат.) [0,014% (по массе)] при 500° С [3] и 0,13% (ат.) [0,18% (по массе)] при 600° С [4].

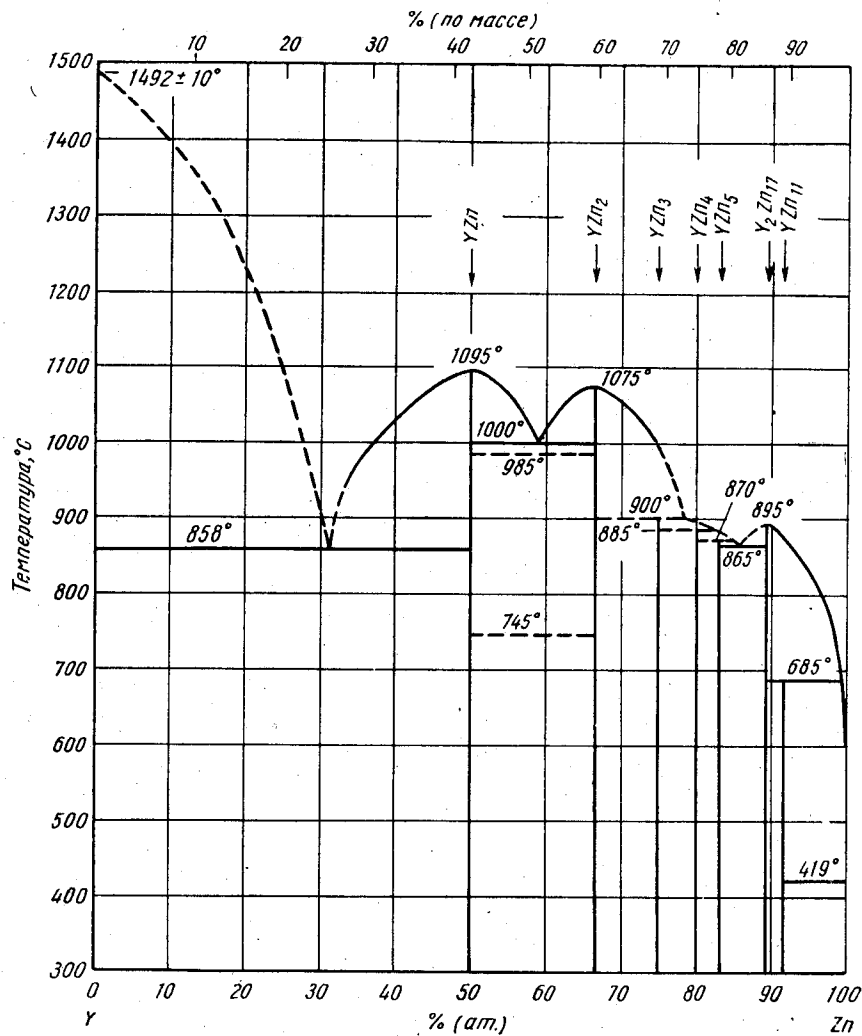


Рис. 432. Y—Zn

1. Chiotti P., Gill K. U. S. At. Energy Comm. IS—193, 1961, p. 31.
2. Chiotti P. a. o. U. S. At. Energy Comm. IS—351, p. 19—20.
3. Chiotti P., Parry S. J. U. S. At. Energy Comm. IS—193, 1960, p. 78—85.
4. Knighton J. B. Неопубликованные данные; см. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.

1,9889
0,0111

Y—Zr. Иттрий—цирконий

Фазовые равновесия в этой системе исследовались в трех работах [1—3], авторы которых согласны относительно отсутствия соединений, эвтектического типа диаграммы и малой взаимной растворимости компонентов. При построении диаграммы использовали методы металлографического и рентгеновского анализов.

Данные [1, 2] очень хорошо согласуются, но работа [1] гораздо подробнее. Только растворимость Y в α - и β -Zr при перитектоидной температуре точнее опре-

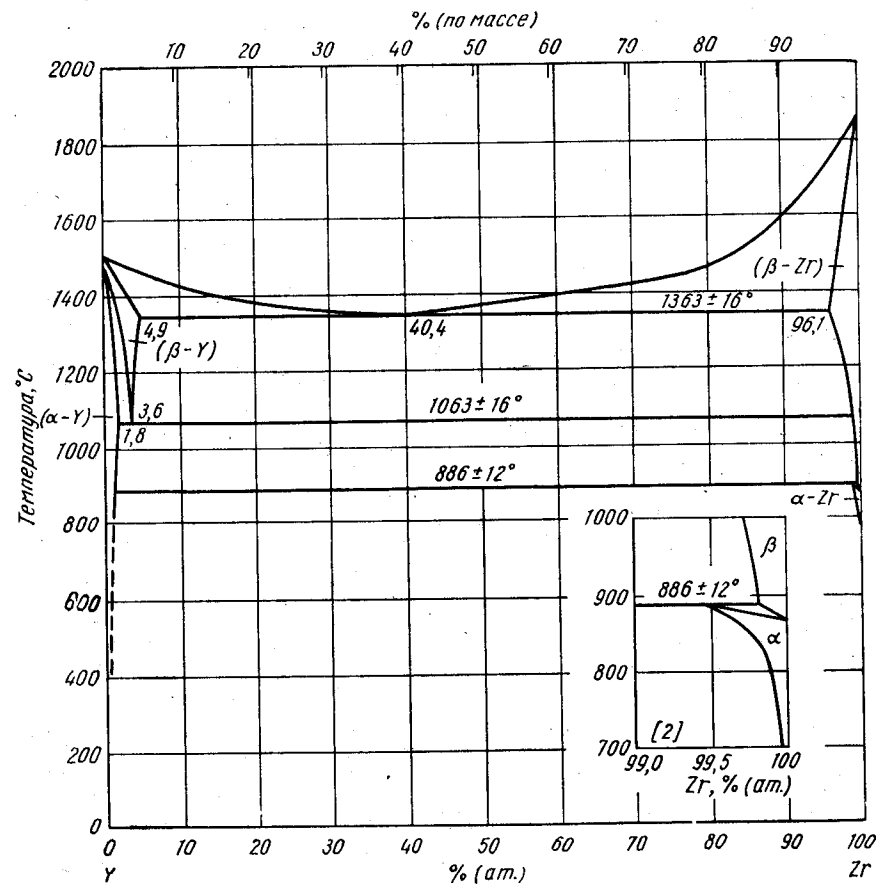


Рис. 433. Y—Zr

делена в работе [2]. Диаграмма (рис. 433) составлена по исследованию [1], за исключением величин растворимости на перитектоидной горизонтали, которые заимствованы из работы [2].

В работах [2, 3] не исследовали влияние Zr на $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение в Y; согласно [1], температура этого превращения снижается вплоть до эвтектоидной горизонтали.

Эвтектика находится при 1385° С и 43,4% (ат.) [44% (по массе)] Zr [2], при 1325° С и ~49,4% (ат.) [50% (по массе)] Zr [3], при 1363 ± 16° С и 40,4% (ат.)

Ликвидус в богатой Zn области, построенный методом отбора проб и их химического анализа, дается на вставке рис. 434 [4]; в согласии с этими данными, авторы работы [5] получили при 500°С значение растворимости Zr в жидком Zn 0,172% (ат.).

Точный стехиометрический состав соединений не установлен; однако термический и металлографический анализы показали, что области гомогенности малы [3]. В работе [6] подтверждено выделение $ZrZn_{14}$ из богатых Zn растворов, но обнаружено, что после отжига сплава с 5% (по массе) Zr в течение 2 месяцев при 500°С в равновесии находится соединение $ZrZn_{22}$. По мнению автора, это может быть связано с тремя причинами: а) $ZrZn_{22}$ является равновесным соединением, а $ZrZn_{14}$ — метастабильным, образующимся при быстром охлаждении; б) $ZrZn_{14}$ и $ZrZn_{22}$ — оба равновесные соединения и из-за исключительной близости их кристаллических структур (см. ниже) $ZrZn_{22}$ образуется очень медленно; в) $ZrZn_{22}$ и $ZrZn_{14}$ отвечают стехиометрическим составам внутри области существования одной промежуточной фазы.

Кристаллическая структура. У Zr_3Zn_2 простая тетрагональная решетка; $a = 7,633 \text{ \AA}$, $c = 6,965 \text{ \AA}$ [2]. $ZrZn$ имеет кубическую решетку ($Pm\bar{2}m$), $a = 3,335 \text{ \AA}$ [1]. Подтверждено, что у соединения $ZrZn_2$ г. ц. к. структура типа $MgCu_2$ [7]; оно ферромагнитно ниже 35°К [8]. $ZrZn_6$ имеет ромбическую (близкую к тетрагональной) решетку; $a = 12,8 \text{ \AA}$, $b = 12,5 \text{ \AA}$, $c = 8,68 \text{ \AA}$ [3].

У $ZrZn_{14}$ г. ц. к. решетка ($Fd\bar{3}m$); $a = 14,11 \text{ \AA}$ [3], $a = 14,103 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [6]; $ZrZn_{22}$ тоже имеет г. ц. к. структуру ($Fd\bar{3}m$), $a = 14,101 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [6].

Данные об интенсивности линий неупорядоченной структуры $ZrZn_{12}$ и полностью упорядоченной $ZrZn_{22}$ оказались аналогичными, что позволило предположить [6] возможность существования промежуточной фазы с областью гомогенности шириной 6—9% (ат.).

1. Carlson O. N., Borders E. Неопубликованная работа; см. в книге «Metallurgy of Zirconium», eds. B. Lustman, F. Kerze. National Nuclear Energy Series, Div. III, v. 4, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1955, p. 481—483.
2. Petersen D. R., Rinn H. W. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 328—329.
3. Chiotti P., Kilp G. R. Trans. AIME, 1959, v. 215, p. 892—898; Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 41—44.
4. Martin A. E. a. o. J. Chem. Eng. Data, 1961, v. 6, p. 596—599.
5. Chiotti P. Parry S. J. S. U. S. At. Energy Comm. IS—193, 1960, p. 78—85.
6. Samson S. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1229—1236.
7. Dwight A. E. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 479—500.
8. Matthias B. T., Bozorth R. M. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 604—605.

ПРИЛОЖЕНИЕ
ТАБЛИЦА А. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Символ	Элемент	Атомный номер	Атомная масса *1	Точка плавления, °С	Точка кипения *2, *3, °С	Плотность при 20°С *4, г/см ³
Ac	Актиний	89	227 *	1050±50	2927	10,07—
Ag	Серебро	47	107,87	960,8	2196 **	10,5
Al	Алюминий	13	26,9815	660,1	2060	2,70
Am	Америций	95	243 **	995±40	—	11,7
As	Мышьяк	33	74,922	817	613	5,72
At	Астатин	85	210	302 **	—	—
Au	Золото	79	196,967	1063	2967	19,3
B	Бор	5	10,811	2225±75	2777	2,34
Ba	Барий	56	137,34	725±5	1637	3,5
Be	Бериллий	4	9,0122	1284±1	2869	1,85
Bi	Висмут	83	208,980	271,375	1551 **	9,8
Bk	Берклий	97	247 **	—	—	—
C	Углерод	6	12,0111	3827	3727	2,26
Ca	Кальций	20	40,08	839±4	1492	1,55
Cd	Кадмий	48	112,40	321,03	765	8,65
Ce	Церий	58	140,12	797±3	3699	6,67
Cf	Калифорний	98	251 **	—	—	—
Cm	Кюрий	96	247 **	—	—	—
Co	Кобальт	27	58,933	1492	2956	8,9
Cr	Хром	24	51,996	1875±25	2645	7,19
Cs	Цезий	55	132,905	28,6±0,2	666 **	1,90
Cu	Медь	29	63,54	1083	2538 **	8,96
Dy	Диспрозий	66	162,50	1407±5	2738	8,54
Er	Эрбий	68	167,26	1497±15	2730 *3	9,05
Es	Эйнштейний	99	254 **	—	—	—
Eu	Европий	63	151,96	826±10	1698	5,26
Fe	Железо	26	55,847	1535±1	2887	7,86
Fm	Фермий	100	253 **	—	—	—
Fr	Франций	87	223 **	24 **	750 **	—
Ga	Галлий	31	69,72	29,6±0,1	2237	5,91
Gd	Гадолиний	64	157,25	1312±15	3270 *5	7,89
Ge	Германий	32	72,59	936±2	2827	5,32
H	Водород	1	1,00797	—259,2 **	—252,7 *4	0,071
Hf	Гафний	72	178,49	2222±30	4302	13,1
Hg	Ртуть	80	200,59	—38,87	356,58 **	13,6
Ho	Гольмий	67	164,930	1461±5	2955	8,80
In	Индий	49	114,82	156,61	2006 **	7,31
Ir	Иридий	77	192,2	2443	4547	22,5
K	Калий	19	39,102	63,4±0,2	754 **	0,86
La	Лантан	57	138,91	920±5	3440	6,17
Li	Литий	3	6,939	181±1	1327	0,53
Lu	Лютеций	71	174,97	1652±5	3870 *5	9,84
Lw	Лавренций	103	257 **	—	—	—
Md	Менделевий	101	256 **	—	—	—
Mg	Магний	12	24,312	650±1	1112	1,74
Mn	Марганец	25	54,938	1244±3	2095	7,43

Продолжение табл. А

Символ	Элемент	Атомный номер	Атомная масса *1	Точка плавления °С	Точка кипения ** , **	Плотность при 20° С ** г/см³
Mo	Молибден	42	95,94	2615±5	5512	10,2
N	Азот	7	14,0067	-210 **	-195,8 **	0,81
Na	Натрий	11	22,9898	97,6±0,3	881e	0,97
Nb	Ниобий	41	92,906	2468±27	4540	8,4
Nd	Неодим	60	144,24	1024±5	2683	7,0
Ni	Никель	28	58,71	1453	2728	8,9
No	Нобелий	102	254 **	—	—	—
Np	Нептуний	93	237 **	637±2	3880 **	19,5
O	Кислород	8	15,9994	-218,8 **	-183 **	1,14
Os	Осмий	76	190,2	3027±18	5027	22,6
P	Фосфор	15	30,9738	44,0±0,2 (?)	280	1,82
Pa	Протактиний	91	231 **	1425 **	4410 **	15,4
Pb	Свинец	82	207,19	327,426	1749 **	11,4
Pd	Палладий	46	106,4	1552	2927	12,0
Pm	Прометий	61	147 **	1035 **	2460 **	(9,2)
Po	Полоний	84	210 **	246	962	6,77
Pt	Платина	78	195,09	1769	3827	21,4
Pu	Плутоний	94	242	640±1	3454	19,00—19,72
Ra	Радий	88	226	700	1630 **	5,0
Rb	Рубидий	37	85,47	38,6±0,3	686 **	1,53
Re	Рений	75	186,2	3160±20	5762	21,0
Rh	Родий	45	102,905	1960	3687	12,4
Ru	Рутений	44	101,07	2280	4052	12,2
S	Сера	16	32,064	(119 (?)) (113 (?))	444,60 **	2,07
Sb	Сурьма	51	121,75	630,5	1634 **	6,62
Sc	Скандий	21	44,958	1539	3264	3,00
Se	Селен	34	78,96	217	685	4,79
Si	Кремний	14	28,086	1412±3	2480	2,33
Sm	Самарий	62	150,35	1072±5	1870 **	7,54
Sn	Олово	50	118,69	231,91	2493 **	7,30
Sr	Стронций	38	87,62	772±2	1372	2,6
Ta	Тантал	73	180,948	2998±30	5487	16,6
Tb	Тербий	65	158,924	1356±5	3540 **	8,27
Tc	Технеций	43	99	2170±30	5030 **	11,5
Te	Теллур	52	127,60	449,6±0,3	890 **	6,24
Th	Торий	90	232,038	1751±4	4227	11,7
Ti	Титан	22	47,90	1668±5	3313	4,51
Tl	Таллий	81	204,37	303±1	1666	11,85
Tm	Тулий	69	168,934	1545±5	1993	9,33
U	Уран	92	238,04	1131±2	3677	19,07
V	Ванадий	23	50,942	1905±14	3309	6,1
W	Вольфрам	74	183,85	3380	5727	19,3
Y	Иттрий	39	88,905	1502±7	3397	4,47
Yb	Иттербий	70	173,04	824±5	1700	6,96
Zn	Цинк	30	65,37	419,505	902	7,14
Zr	Цирконий	40	91,22	1850±5	4377	6,49

*1 Если нет специальной оговорки, химические символы и атомные массы даны так, как это утверждено 18 Международным конгрессом теоретической и прикладной химии в августе 1961 г. Атомные массы с индексом ** даны приближенно.

** Если нет специальной оговорки, данные приводятся, по К. А. Гшнейднеру (K. A. Gschneidner, A. Compilation of Some of the Physical Properties of the Metallic and Nonmetallic Elements and a Study of Some of their Interrelationships. Solid State Phys., 1964, v. 16, p. 275—426).

** Точки кипения рассчитаны по данным об упругости паров, за исключением отмеченных **, приведенных приближенно, и ** — результат прямых измерений.

** Если нет специальной оговорки, данные приводятся по периодической системе E. H. Sargent and Co.

** Приближенно.

** Измерено.

** По данным D. McWhan, Lawrence Radiation Lab., Crystal Structure and Physical Properties of Americium Metal, U. S. At. Energy Comm. UCRL—9695, 1961.

** По данным Metals Handbook, 8th ed., v. I, ASM, Metals Park, Ohio, 1961.

ТАБЛИЦА Б. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕМЕНТОВ

Эта таблица является пересмотренным вариантом табл. Б приложения справочника М. Хансена и К. Андерко, т. II. При ее составлении использовались следующие основные источники:
1. E. H. Sargent and Co. Периодическая система, содержащая данные 18 Международного конгресса теоретической и прикладной химии, август 1961 г.
2. W. B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, N. Y., 1958.
3. Гшнейднер К. А. Справочник редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965 (для редкоземельных элементов). Отдельные источники перечисляются в графе «Примечания». Если нет специальных оговорок, периоды решетки относятся к комнатной температуре. Радиусы металлических атомов, данные в скобках, наблюдались в структурах твердых растворов (внедрения и не скорректированы на координационное число 12).

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Величайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координации 12), А	Примечания
				a	b или α	c			
As	Активный	—	Г. ц. к.	5,311	—	—	3,755	1,88	F a g g J. D. a. o. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, p. 42—47
Ag	Серебро	—	Г. ц. к.	4,0856	—	—	2,888	1,44	—
Al	Алюминий	—	Г. ц. к.	4,0491	—	—	2,862	1,43	—
Am	Америций	—	Двойная г. к.	3,642	—	11,76	—	—	McWhan D. a. o. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 185—187
As	Мышьк	—	Ромбоэдрическая (A7)	4,159	53°49'	—	2,51	1,39	—
Au	Золото	—	Г. ц. к.	4,0783	—	—	2,884	1,44	*1 Считается, что у В две равновесные аллотропические модификации (см. диаграмму состояния В—Pt и Н о г л F. H. «Ворон», p. 110—115. Plenum Press, N. Y., 1960). Другие «модификации» В вероятно, являются монотропными. См. статью Hoard, Newkirk и другие.
B	Бор	β (> ~1200° С)*1	Ромбоэдрическая	10,944	—	23,811**	—	—	** Периоды эквивалентной гексагональной ячейки. Н о г l J. L., Newkirk A. E. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 70—76

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или α	c			
Ba Be	Барий	α (< ~1200° C)	Простая ромбоэдрическая	4,908	—	12,567 **	—	—	** Периоды эквивалентной гексагональной ячейки. Descker В. F., Kasper J. S. Acta Cris., 1959, v. 12, p. 503—506
	Бериллий	β (>1200° C) α (<1200° C)	О. ц. к. О. ц. к. Г. к.	5,025 2,546 * 2,2858	— — —	— — 3,5842	4,348 — 2,225	2,24 — 1,12	— * При 1254° C Амоненко В. М. и др. ФММ, 1961, т. 12, с. 865—872 Pickett J. J. a. o. U. S. Atom. Energy Comm. NMJ—1252, 1961
Bi	Висмут	—	Ромбоэдрическая *	4,7457	57°14,2'	—	3,111	1,70	* Эквивалентная г. ц. ромбоэдрическая ячейка имеет, α = 6,546А, α = 87°34' (Salikovitz E. J. Trans. AIME, 1956, v. 206, p. 176—177)
C	Углерод	α-графит	Гексагональная (A9)	2,4614	—	6,7014	1,42	[0,77]	—
		β-графит	Ромбоэдрическая	2,461	—	10,064	—		
Ca	Кальций	алмаз	Кубическая (A4)	3,568	—	—	1,544	—	* Так называемый г. к. модификация Ca связана с наличием Н. См. систему Ca—H
		β (>448° C) *	О. ц. к.	4,38	—	—	—	—	
Cd Ce	Кадмий Церий	α (<448° C)	Г. ц. к.	5,582	—	—	3,946	1,96	—
		δ (>725° C) γ (-10 до 725° C) β (-178°) δ _{до -10° C} α (<-178° C)	Г. к. О. ц. к. Г. ц. к. Г. к. Г. ц. к.	2,9787 4,11 5,158 3,68	— — — —	— — — 11,92	— — — —	2,979 — — 3,647	1,52 — — 1,82
Ce	Церий	α (<448° C)	Г. ц. к.	5,582	—	—	3,946	1,96	—
		δ (>725° C) γ (-10 до 725° C) β (-178°) δ _{до -10° C} α (<-178° C)	Г. к. О. ц. к. Г. ц. к. Г. к. Г. ц. к.	2,9787 4,11 5,158 3,68	— — — —	— — — 11,92	— — — —	2,979 — — 3,647	1,52 — — 1,82

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или α	c			
Co	Кобальт	α или γ (400° C)	Г. ц. к.	3,548	—	—	—	—	Drain I. a. o. Bull. Soc. Chim. France, 1954, v. 21, p. 828—830
Cr	Хром	ε (<400° C)	Г. к.	2,5071	—	4,0086	2,4967	1,25	* Существование модификации Cr с г. ц. к. решеткой выше 1840° C предполагалось Bloom D. S., Grant N. J. Trans AIME, 1951, v. 191, p. 1009, но было опровергнуто другими авторами. Существование пяти (!) аллотропических модификаций предполагалось Григорьевым А. Т. и Соколовской Е. М. Вестник МГУ, серия II; хим. 1961, т. 16 (6), с. 3—15, но эти данные не были подтверждены в других работах
			О. ц. к. *	2,884	—	—	2,498	1,27	
Cs	Цезий	—	О. ц. к.	6,067 *	—	—	5,25	2,67	* При 78° K
Cu	Медь	—	Г. ц. к.	3,6153	—	—	2,556	1,28	—
Dy	Диспрозий	β (вблизи t _{пл}) *	О. ц. к.	3,98	—	—	—	—	* Miller A. E., Daane A. H. Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 568—572
Er	Эрбий	α β (> ~1370° C) *1	Г. к.	3,5903	—	5,6475	3,503	1,77	*1 Love B. W., D. D. Tech. Rept. 60—74, 1960, pt. I ** Miller A. E., Daane A. H. Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 568—572
			О. ц. к.	3,94 *2	—	—	—	—	
Eu	Европий	—	О. ц. к.	4,5820	—	—	3,968	—	—
Fe	Железо	δ (>1390° C) γ (910—1390° C) α (<910° C)	О. ц. к.	2,94 *	—	—	—	—	* При 1425° C
			Г. ц. к.	3,656 *	—	—	2,585	—	* При 950° C
			О. ц. к.	2,8664 *	—	—	2,481	1,27	* При 25° C

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или α	c			
Ga	Галлий	—	Ромбическая (A11)	4,524	4,523	7,661	2,437	1,41	—
Gd	Гадолиний	β (>1264° C) α (<1264° C)	О. ц. к. Г. к.	4,06 3,6360	—	— 5,7826	— 3,573	— 1,80	—
Ge	Германий	—	Кубическая (A4)	5,658	—	—	2,449	1,37	—
H	Водород	Газ	Гексагональная	3,76 *	—	6,13	—	[0,46]	* При -271° C
Hf	Гафний	β (>1755° C)	О. ц. к.	3,51	—	—	—	—	Dearndorff D. K., Kato H. Trans. AIME, 1963, v. 227, p. 264—265
Hg	Ртуть	α (<1755° C) α β	Г. к. Ромбодрическая (A10) О. ц. тетрагональная	3,1883 3,005 * 3,995 *	— 70°31,7'	— 5,0422 2,825	— 3,006 —	— 1,55 —	* При 78° K * Структура возникает при высоком давлении; см. Atoji M. a. o. J. Chem. Phys., 1959, 31, p. 1628—1629 * Miller A. E., Daane A. H. Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 568—572
Ho	Гольмий	β (вблизи t _{пл}) *	О. ц. к.	3,96	—	—	—	—	—
In	Индий	—	Г. к. Г. ц. тетрагональная (A6)	3,5773 4,594	—	— 5,6158 4,951	3,486 3,25	1,77 1,66	—
Ir	Иридий	—	Г. ц. к.	3,8389	—	—	2,714	1,36	—
K	Калий	—	О. ц. к.	5,344	—	—	4,624	2,35	—
La	Лантан	γ (>864° C) β (330—864° C) α (<330° C)	О. ц. к. Г. ц. к. Г. к.	4,26 5,304 3,770	—	— — 12,159	— — 3,739	— — 1,88	—
Li	Литий	α (>-196° C) β (-196° C) γ (<-196° C)	О. ц. к. Г. к. Г. ц. к.*	3,5089 3,111 4,40	—	— — 5,093	3,039 — —	1,57 — —	* Холоднодеформированный при 78° K

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или α	c			
Lu	Лютеций	β (вблизи t _{пл}) *	О. ц. к.	3,90	—	—	—	—	* Miller A. E., Daane A. H. Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 568—572
Mg	Магний	α	Г. к.	3,5031	—	5,5509	3,434	1,72	—
Mn	Марганец	δ (>1133° C) γ (1095—1133° C) β (727—1095° C) α (727° C)	О. ц. к. Г. ц. к. Кубическая (A13) Кубическая (A12)	3,080 * 3,862 * 6,313 8,912	—	— — — —	3,196 2,731 2,373 2,24	1,60 — — 1,30	* При 1134° C * При 1095° C
Mo	Молибден	—	О. ц. к.	3,1466	—	—	2,725	1,39	—
N	Азот	β	Гексагональная	4,04 *	—	6,60	—	—	* При -234° C
Na	Натрий	α (>-222° C) β (<-222° C)	Кубическая О. ц. к.	5,67 * 4,2906	—	—	1,06 3,714	0,92 1,90	* При -252° C
Nb	Ниобий	—	Г. к.	3,767	—	—	—	—	—
Nd	Неодим	β (>862° C) α (<862° C)	О. ц. к. Г. к.	3,3007 4,13	—	—	2,859	1,46	—
Ni	Никель	—	Г. ц. к.	3,6579	—	11,7992	3,63	1,82	—
Np	Нептуний	—	Г. к.	3,5238	—	—	2,491	1,24	—
O	Кислород	γ (>540° C) β (278—540° C) α (<278° C) γ (-225° C) β (-238° C)	О. ц. к. Тетрагональная Ромбическая Кубическая Ромбодрическая	3,53 4,90 4,73 6,84 6,20	— — 4,90	— 3,39 3,67	— — —	— — 0,60	—
Os	Осмий	α (-252° C)	Ромбическая	5,51	3,83	3,45	—	—	—
P	Фосфор	—	Г. к.	2,7341	—	4,3197	2,675	1,35	—
Pb	Свинец	—	Ромбическая (A16)	3,32	4,39	10,52	2,18	1,28	—
Pa	Протактиний	—	О. ц. тетрагональная	3,925	—	3,238	3,21	1,61	—
Pb	Свинец	—	Г. ц. к.	4,9495	—	—	2,750	1,37	—

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или a	c			
Po	Полоний	β ($>75^\circ\text{C}$)	Ромбоэдрическая	—3,8902	98°13'	—	—	—	—
		α ($<75^\circ\text{C}$)	Простая кубическая	3,352	—	3,352	1,76	—	
Pr	Празеодим	β ($>792^\circ\text{C}$) α ($<792^\circ\text{C}$)	О. ц. к. Г. к.	4,13 3,6725	—	—	—	—	—
Pt	Платина	—	Г. ц. к.	3,9310	—	—	2,775	1,38	—
Pu	Плутоний	ϵ ($>476^\circ\text{C}$)	О. ц. к.	3,6361 *	—	—	—	—	The Metal Plutonium eds. A. S. Coffinberry, W. N. Miner, 1961, p. 99—107 * При 490°C * При 465°C * При 321°C
		δ' ($451-476^\circ\text{C}$)	О. ц. тетрагональная	3,327 *	—	4,482	—	—	
		δ ($319-451^\circ\text{C}$)	Г. ц. к.	4,6371 *	—	—	—	—	
		γ ($206-319^\circ\text{C}$)	Г. ц. ромбическая	3,159	5,768	10,162	—	—	
		β ($122-206^\circ\text{C}$)	Б. ц. моноклинная	9,284	—	10,463 $\beta = 92,13^\circ$	7,859	—	
	α ($<122^\circ\text{C}$)	Простая моноклинная	6,182	—	10,956 4,826 $\beta =$ $= 101,74^\circ$	—	—		
Rb	Рубидий	—	О. ц. к.	5,710	—	4,996	—	2,57	—
Re	Рений	—	О. ц. к.	2,7609	—	4,4583	2,740	1,37	—
Rh	Родий	—	Г. ц. к.	3,8034	—	—	2,689	1,34	Имеются указания на превращение при $1100-1200^\circ\text{C}$
Ru	Рутений	—	Г. к.	2,7038	—	4,2816	2,649	1,34	
S	Сера	α (желтая)	Ромбическая	10,437	12,845	24,369	2,04	—	—
		β	Моноклинная	10,92	10,98 $\beta = 83^\circ16'$	11,04	—	—	—

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или a	c			
S	Сера	β	Ромбоэдрическая	6,46	115°18'	—	—	—	—
Sb	Сурьма	—	Ромбоэдрическая	4,5065	57°6,5'	—	2,904	1,59	—
Sc	Скандий	β ($>1334^\circ\text{C}$) *	О. ц. к.	—	—	—	—	—	* Beaudry B. J., Daane A. H. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 770—775
Se	Селен	α ($<1334^\circ\text{C}$)	Г. к.	3,3090 4,3656	—	5,2733 4,9590	3,256 2,32	1,64 1,6	Г. ц. к. модификации Sc не существует
		α	Гексагональная (A8) Моноклинная	9,05	9,07 $\beta = 90,46^\circ$	11,61	—	—	
		β	Моноклинная	9,31	8,07 $\beta = 93^\circ8'$	12,85	—	—	
Si	Кремний	—	Кубическая (A4)	5,4282	—	—	2,351	1,32	—
Sm	Самарий	β ($>917^\circ\text{C}$) α ($<917^\circ\text{C}$)	О. ц. к. Ромбоэдрическая *	4,07 8,996	— 23°13'	—	— 3,59	— 1,80	* Периоды гексагональной ячейки: $a = 3,621\text{A}$, $c = 26,25\text{A}$
Sn	Олово	Белое ($>13^\circ\text{C}$)	Тетрагональная	5,8314	—	3,1815	3,022	1,62	—
		Серое ($<13^\circ\text{C}$)	Кубическая (A4)	6,4892	—	—	2,81	1,58	
Sr	Стронций	γ ($>605^\circ\text{C}$)	О. ц. к.	4,85 *	—	—	—	—	* При 614°C * При 248°C
		β ($215-605^\circ\text{C}$)	Г. к.	4,32 *	—	7,06	—	—	
		α ($<215^\circ\text{C}$)	Г. ц. к.	6,085	—	—	4,31	2,15	
Ta	Тантал	—	О. ц. к.	3,303	—	—	2,859	1,46	—
Tb	Тербий	β (вблизи $t_{\text{пл}}$) *	О. ц. к.	4,02	—	—	—	—	* Miller A. E., Daane A. H. Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 568—572
		α	Г. к.	3,6010	—	5,6936	3,526	1,77	

Символ	Элемент	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Периоды решетки, А			Ближайшее меж-атомное расстояние А	Атомный радиус по Гольдшмидту (для координационного числа 12), А	Примечания
				a	b или α	c			
Tc	Технеций	—	Г. к.	2,74	—	4,39	—	—	
Te	Теллур	—	Гексагональная (A8)	4,4570	—	5,9290	2,571	1,60	
Th	Торий	β (>1400° C) α (<1400° C)	О. ц. к. Г. ц. к.	4,12 5,0860	— —	— —	— 3,60	— 1,80	
Ti	Титан	β (>882,5° C) α (<882,5° C)	О. ц. к. Г. к.	3,306 * 2,9506	— —	— 4,6788	— 2,89	— 1,47	
Tl	Таллий	β (>234° C) α (<234° C)	О. ц. к. О. ц. к.	3,882 * 3,4564	— —	— 5,531	— 3,407	— 1,71	
Tm	Тулий	β (вблизи $t_{пл}$) *	О. ц. к.	3,92	—	—	—	—	
U	Уран	α	Г. к.	3,5375	—	5,5546	3,448	1,74	
		γ (>775° C) β (660—775° C)	О. ц. к. Тетрагональная	3,49 * 10,758	— —	— 5,656	3,02	1,56	
		α (<660° C)	Ромбическая (A20)	2,8545	5,8681— 4,9566	—	2,77	—	
V	Ванадий	—	О. ц. к.	3,024	—	—	2,632	1,34	
W	Вольфрам	—	О. ц. к.	3,158	—	—	2,734	1,39	
Y	Иттрий	β (> 1490° C) α (<1490° C)	О. ц. к. Г. к.	4,11 3,6474	— —	— 5,7306	— 3,656	— 1,80	
Yb	Иттербий	β (>798° C) α (<798° C)	О. ц. к. Г. ц. к.	4,44 5,4862	— —	— —	— 3,79	— 1,92	
Zn	Цинк	—	Г. к.	2,6649	—	4,9470	2,6648	1,38	
Zr	Цирконий	β (>865° C) α (<865° C)	О. ц. к. Г. к.	3,62 * 3,2312	— —	— 5,1477	— 3,17	— 1,60	

* Miller A. E., Daane A. H. Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 568—572

Так называемый «β-W» в действительности W₂O