

И. И. КОРНИЛОВ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ  $Mg_3Cd$  и  $MgCd_3$  ИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СПЛАВОВ МАГНИЙ—КАДМИЙ*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 7 II 1938)*

1. При изучении процессов химического превращения в однородной (газообразной, жидкой) среде механизм реакции выясняется изучением кинетики процессов. Процессы указанных реакций, как известно, подчиняются закону действия масс, согласно которому в любой момент времени их скорость пропорциональна концентрации реагирующего вещества.

Для мономолекулярной реакции указанные процессы выражаются следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x), \quad (1)$$

где  $a$  обозначает исходное количество вещества,  $a - x$  — количество его к моменту времени  $t$ ,  $K$  — постоянная величина скорости реакции.

Простое интегрирование уравнения (1) в промежутке времени реакции  $t_0$  и  $t$  определяет величину  $K$ . Она выражается:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}. \quad (2)$$

Предпосылкой изучения кинетики реакций является возможность прямого химического анализа образующихся или исчезающих при реакции веществ или же изучение изменения каких-либо измеримых физико-химических свойств в зависимости от времени реакции. При исследовании процессов, протекающих в твердом состоянии в металлах и сплавах, о процессе можно судить путем измерения изменяемых во время течения реакции физико-химических свойств.

Указанным методом в настоящее время стали пользоваться при исследовании скорости изотермических процессов превращения металлических сплавов в твердом состоянии. Ряд авторов — Френкель<sup>(1)</sup> на примере изучения скорости распада химического соединения  $Al_2Zn_3$ , Бейн<sup>(2)</sup>, Вефер<sup>(3)</sup> и др. на примерах изучения скорости превращения аустенита в перлит в железных сплавах — показал, что скорость указанных процессов охватывается теоретической кривой, рассчитанной согласно уравнению (1).

В сплавах магний—кадмий известны превращения в твердом состоянии, которые характеризуются образованием из твердых растворов двух химических соединений —  $Mg_3Cd$  и  $MgCd_3$  — и полиморфным превращением соединения  $MgCd$  из одной модификации в другую.

Изучением изменения электропроводности, отчасти и микроструктуры, в предыдущих работах Н. И. Степанова и С. А. Булаха<sup>(4)</sup> и Н. И. Степанова и автора настоящей статьи<sup>(5, 6, 7)</sup> было установлено, что скорость превращений в сплавах магний—кадмий зависит от химического состава. Химические соединения обладают наибольшей скоростью, которая падает с прибавлением избыточных компонентов. Таким образом время превращения было введено в диаграмму равновесия для характеристики химической природы системы. Однако в указанных работах не было уделено особого внимания изучению самой кинетики процессов превращения. В настоящей статье автор излагает работу по изучению кинетики процессов образования химических соединений  $Mg_3Cd$  и  $MgCd_3$  из твердых растворов.

В качестве метода изучения было выбрано изменение объема сплавов при процессе превращения. Описание дилатометра, примененного автором для изучения температуры полиморфного превращения соединения  $MgCd$ , было дано в предыдущей работе<sup>(8)</sup>. Сущность этого метода в применении к изучению кинетики превращения заключается в следующем.

Образец изучаемого сплава помещается в расширенную часть стеклянного дилатометра, нагревается до температуры выше точки превращения и выдерживается при этой температуре до полного превращения указанного сплава. После этого образец вместе с дилатометром быстро переводится в термостат с выбранной постоянной температурой, где будет протекать превращение сплава из неустойчивого состояния в устойчивое. После перевода дилатометра в термостат по истечении 3 мин., времени, необходимого для уравнивания температуры, в капиллярную трубку вводится капля ртути, служащая, с одной стороны, затвором, защищающим от проникновения воздуха в дилатометр, и, с другой, — показателем уменьшения объема образца при процессе превращения.

Наблюдая по миллиметровой шкале за изменением положения капельки ртути по времени при постоянной температуре, мы имеем возможность изучить кинетику превращения сплава по изменению его объема во время указанной реакции.

2. К и н е т и к а о б р а з о в а н и я с о е д и н е н и я  $Mg_3Cd$ . Исследованием Грубе и Шидта<sup>(9)</sup> было доказано, что соединение  $Mg_3Cd$  образуется из твердого раствора магний—кадмий<sup>1</sup> при температуре  $150^\circ$  и сопровождается значительным сокращением объема.

Для изучения кинетики образования соединения образец вместе с дилатометром нагревался до температуры  $200^\circ$ , где выдерживался до полного превращения соединения  $Mg_3Cd$  в твердый раствор. После этого дилатометр быстро переводился в термостат с температурой  $100^\circ$  и по истечении 3 мин. в капилляр дилатометра вводилась капля ртути, и начиналось наблюдение за изменением положения ее в капилляре дилатометра по времени.

Сокращение объема воздуха в дилатометре будет соответствовать уменьшению объема образца при процессе образования химического соединения  $Mg_3Cd$  из твердого раствора.

Уменьшение объема очевидно будет пропорционально превращаемой массе вещества и поэтому будет подчиняться уравнению (1) кинетики превращения, а постоянная величина, вычисленная согласно уравнению (2), будет характеризовать скорость превращения.

В табл. 1 приведены результаты наблюдения скорости образования соединения.

В первой графе приводится время наблюдения в минутах, во второй показание дилатометра,  $a-x$  означает разность между показанием дилатометра ко времени  $t$  и конечным, которая пропорциональна превращаемой массе вещества,  $K$ —постоянная величина скорости реакции.

Таблица 1

Время в минутах ( $t$ )	Показание дилатометра	$a - x$	$K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
0	50	18.7	—
1	49.3	18.0	0.0380
2	48.6	17.3	0.0388
3	48.0	16.7	0.0377
5	46.7	15.4	0.0388
7	45.6	14.3	0.0383
10	44.2	12.9	0.0371
15	42.0	10.7	0.0372
20	40.4	9.1	0.0360
30	37.6	6.3	0.0363
45	34.7	3.4	0.0379
60	33.4	2.1	0.0365
90	32.64	1.34	0.0370
120	31.3		

$K_{\text{ср.}} = 0.0375$

Как видно из табл. 1, уменьшение объема пропорционально времени течения реакции; вычисленная константа скорости во время образования соединения  $K$  не показывает заметного отклонения от средней величины ее, равной 0.0375.

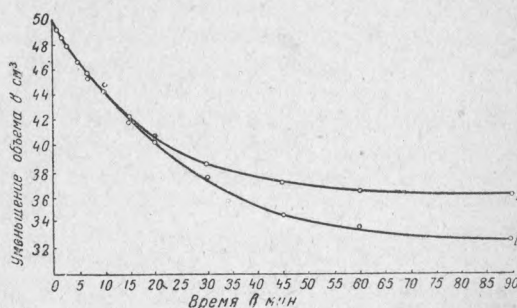
Кривая уменьшения объема при процессе образования соединения  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  представлена на фигуре (I кривая) и она вполне охватывается уравнением кинетики для мономолекулярной реакции.

Таким образом скорость образования соединения  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  из твердых растворов вполне характеризуется применением уравнения кинетики мономолекулярной химической реакции и позволяет рассчитывать изменение количества образующегося соединения во время реакции.

3. Кинетика образования соединения  $\text{MgCd}_3$ . Соединение  $\text{MgCd}_3$  так же, как и соединение состава  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ , образуется со значительным сокращением объема<sup>(9)</sup> при температуре  $90^\circ$ . Указанное свойство послужило для нас методом изучения кинетики образования соединения  $\text{MgCd}_3$ . Для этого образец с дилатометром нагревался до температуры  $150^\circ$ ; после выдержки до полного превращения соединения в твердый раствор образец охлаждался до  $100^\circ$ , а затем быстро охлаждался в ледяной воде. Наблюдение за изменением положения капельки ртути в дилатометре при температуре  $0^\circ$  начиналось по истечении 3 мин.

Результаты изучения скорости образования соединения  $\text{MgCd}_3$  и расчет постоянной величины  $K$  сведены в табл. 2.

Как видно из приводимых в табл. 2 данных, величина  $K$  для различного момента времени  $t$  не показывает значительного отклонения от средней величины константы скорости, равной 0.0491. Соответствующая кривая уменьшения объема во время процесса образования соединения  $\text{MgCd}_3$



Скорость образования соединений:  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  (I кривая) и  $\text{MgCd}_3$  (II кривая) из твердых растворов.

Таблица 2

Время в мину- тах ( <i>t</i> )	Показание дилатометра	<i>a</i> - <i>x</i>	$K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
0	50	14.5	—
1	49.3	13.8	0.0495
2	48.65	13.15	0.0490
3	48.0	12.5	0.0495
5	46.8	11.3	0.0499
7	45.8	10.3	0.0489
10	44.3	8.8	0.0499
15	42.4	6.9	0.0495
20	40.9	5.4	0.0494
30	38.8	3.3	0.0494
45	37.1	1.6	0.0490
60	36.6	1.08	0.0491
90	36.45	0.95	0.0470
120	35.5		

$K_{\text{ср.}} = 0.0491$

приведена на диаграмме фигуры (II кривая), и она является вполне аналогичной кривой мономолекулярной реакции.

#### В ы в о д ы

1. Изучено изменение объема во время процесса образования соединений  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  и  $\text{MgCd}_3$  из твердых растворов сплавов магний—кадмий.
2. Полученные опытные данные показывают, что скорость реакции образования соединений пропорциональна массе превращаемого вещества.
3. Кривые скорости превращения твердых растворов в химические соединения вполне выражаются уравнением кинетики для мономолекулярной реакции.

Институт общей и неорганической химии.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
3 III 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Fraenkel u. W. Goez, ZS. f. Metallkunde, **17**, 12 (1925). <sup>2</sup> E. C. Bain, Trans. of Am. I. M. M. Eng., **100** (1932). <sup>3</sup> F. Wever u. W. Jellinghaus, Mitt. K. W. Inst. Eisenf., XV, 167 (1933). <sup>4</sup> Н. И. Степанов и С. А. Булах, ДАН, IV, 139 (1935). <sup>5</sup> Н. И. Степанов и И. И. Корнилов, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ, X, 79 (1937). <sup>6</sup> Н. И. Степанов и И. И. Корнилов, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ, X, 97 (1937). <sup>7</sup> И. И. Корнилов, Диссертация на степень кандидата химических наук (1935). <sup>8</sup> И. И. Корнилов, ИМЕН, Серия химическая, № 2, 317 (1937). <sup>9</sup> Grube u. Schiedt, ZS. f. anorg. Chem., **195**, 190 (1930).