

К. А. ОСИПОВ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 23 V 1947)

Известно, что атомные размеры и электронная концентрация не являются единственными факторами, определяющими взаимную растворимость металлов (1,2).

При объяснении взаимной растворимости на основании теории Джонса учитывают обычно энергетическое состояние электронов только в металле-растворителе.

Правда, Юм-Розери и Ренер (2) объясняли малую растворимость алюминия в цинке при благоприятном атомном факторе „разницей в распределении электронной энергии в кристаллах элементов“, но эта правильная мысль не получила дальнейшего развития, и в той же работе рассматриваются кривые электронной плотности только для металлов-растворителей.

Нам представляется, что взаимную растворимость и образование химических соединений металлов обязательно надо ставить в связь с состоянием электронов в обоих взаимодействующих металлах, а не в одном из них. Вероятно, электроны растворяющихся металлов будут переходить в вакантные состояния растворителя, если этот переход не будет сопровождаться возрастанием их энергии.

Состояние электронов в кристаллической решетке хотя и отличается от их состояния в свободном атоме, но все же зависит от дискретных уровней в последнем. Кроме того, нарушение периодичности решетки в сплавах способствует сохранению дискретных уровней отдельных атомов. Поэтому нам кажется, что при отсутствии данных по энергетическому состоянию электронов у большинства металлов может представлять интерес сопоставление взаимной растворимости металлов с потенциалами ионизации.

Идею, близкую к нашей, высказал также Смолуховский (4). Он полагает, что для оценки влияния элементов на устойчивость гамма-области в железных сплавах необходимо учитывать не только концентрацию валентных электронов, но также энергию, необходимую для переноса электронов в соответствующие уровни решетки железа, и что эта энергия может быть приближенно вычислена из оптических термов свободных атомов.

Потенциалы ионизации являются экспериментально определяемыми константами атомов и могут дать возможность оценить энергетические особенности взаимодействующих атомов в различных сплавах, чего нельзя сделать при рассмотрении как отвлеченного числа электронов, поставляемых атомом в сплав, так и атомных размеров; последние, кроме того, обычно определяемые из межатомных размеров в кристаллах элементов, не являются константами.

В табл. 1 приведены значения максимальной растворимости металлов I—V подгрупп В в золоте (2,5) и потенциалы ионизации (6); при

этом предполагается, что степень ионизации атомов растворяющихся металлов в твердом растворе соответствует номеру их группы в периодической системе элементов.

Таблица I

Металл	Максимальная растворимость в золоте в ат. %	Автор	Потенциал ионизации, соответствующий номеру группы, eV	Металл	Максимальная растворимость в золоте в ат. %	Автор	Потенциал ионизации, соответствующий номеру группы, eV
Ag	100,00	(5)	7,58	Ga	12,50	(6)	30,66
Cu	100,00	(5)	7,67	Sn	6,82	(6)	40,72
Cd	32,50	(5)	16,80	Ge	3,12	(6)	45,51
Zn	30,00	(6)	18,04	Sb	1,12	(6)	55,40
In	12,92	(6)	27,85	As	0,00	(6)	62,60

На рис. 1 представлена известная теоретическая кривая *a* максимальной растворимости металлов в растворителе с гранецентрированной кубической решеткой (золото) в зависимости от их валентности. Точки обозначают экспериментальные значения растворимостей, приведенные в табл. I. Из рис. 1 видно, что реальная растворимость

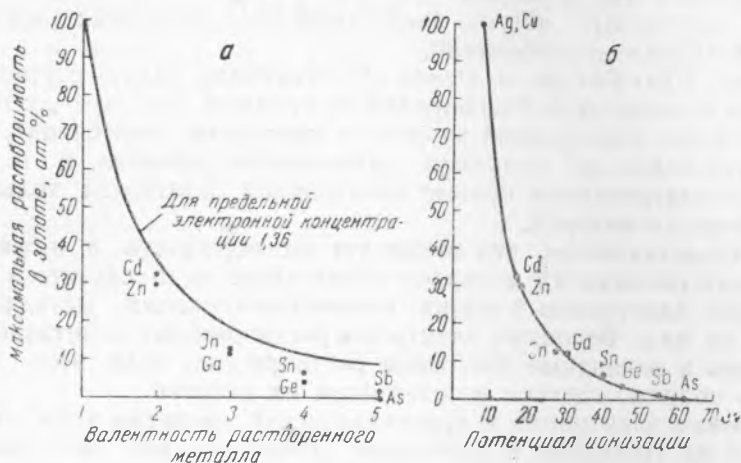


Рис. 1

металлов в золоте значительно отклоняется от теоретической кривой и что экспериментальные значения не удается удовлетворительно расположить и на какой-нибудь другой кривой, представляющей зависимость растворимости от валентности. Однако эти же значения можно расположить значительно лучше на кривой *б*, представляющей зависимость максимальной растворимости и потенциалов ионизации.

Так как валентности и потенциалы ионизации взаимно связаны и зависят от положения элементов в периодической системе, то мы считаем, что если валентности отводится значительная роль в теории растворимости металлов, то не следует пренебрегать и потенциалами ионизации. Они оказывают влияние на растворимость металлов и как бы „подправляют“ влияние валентности.

Поступило
23 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, 1941. ² E. A. Owen and E. A. O'Donnell Roberts, J. Inst. Metals, 71, 213 (1945). ³ W. Hume Rothery and G. V. Raynor, *ibid.*, 63, 227 (1938). ⁴ R. Smoluchowski, Metal Progress, 41, 363 (1942); Phys. Rev., 61, 390 (1942). ⁵ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1941. ⁶ J. D'Ans и E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1943.