

Б. И. БОЛТАКС

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Mg_2Sn

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 2 XII 1948)

Относительно характера связи в интерметаллических соединениях правильной валентности существуют различные точки зрения. Так, Н. С. Курнаков (1) и Цинтль (2) относят Mg_2Sn к обычным гетерополярным соединениям, полагая, что связи здесь определяются силами кулоновского взаимодействия между положительными ионами магния и отрицательными ионами олова. Мотт и Джонс (3) считают, что это соединение следует рассматривать не как ионное, а как так называемое „электронное“ соединение, характеризующееся полностью заполненной зоной Бриллюэна, содержащей $8/3$ электронных состояний на атом.

Однако эта точка зрения противоречит опытным данным Юм-Розери и Райнора (4), которым не удалось получить тройные сплавы с той же электронной концентрацией при частичной замене в этом соединении атомов магния атомами Al или In. Делингер (5) считает, что в подобных соединениях имеется только частично гетерополярная связь. Наличие достаточно широкой области существования гомогенности Делингер объясняет тем, что кулоновские силы взаимодействия между ионами — одного порядка с ван-дер-ваальсовскими силами взаимодействия нейтральных атомов, попавших в решетку соединения.

Эти последние, отдавая часть своих валентных электронов, образуют металлические связи, накладывающиеся на гетерополярные связи самого соединения.

Аналогичной точки зрения придерживается и Н. В. Агеев (6). Акад. А. Ф. Иоффе (7) недавно высказал предположение, что такая частичная гетерополярность может иметь место не только в интерметаллических соединениях, но даже в истинных металлах. Она может обуславливаться тем, что при своем хаотическом движении в решетке металла электроны большую часть времени проводят вблизи атомов, а не между ними. В эти периоды времени электрон как бы составляет часть атомной системы, связывая его с соседними атомами обычными валентными связями.

Чтобы судить о том, какая из изложенных выше точек зрения ближе всего соответствует действительному характеру связи в интерметаллических соединениях, требуются дополнительные экспериментальные данные. Частично такие данные могут быть получены путем исследования магнитной восприимчивости.

Известно, что магнитные свойства вещества зависят от степени ионизации атомов в его решетке, а зная последнюю, можно сделать и некоторые выводы относительно характера связи. Так, характерной

особенностью металлической связи является независимость магнитной восприимчивости от температуры. Такая же независимость от температуры получается в первом приближении и для магнитной восприимчивости при гетерополярной связи диамагнитных ионов.

В нашем случае оба металла, образующие Mg_2Sn , парамагнитны, следовательно, в зависимости от состояния атомов в решетке Mg_2Sn и степени их ионизации, соединение должно иметь магнитную восприимчивость различную как по величине, так и по знаку. Если бы Mg_2Sn представляло собой простую смесь двух металлов, то оно должно было бы иметь независимую от температуры парамагнитную восприимчивость (рис. 1, а). Наоборот, если бы Mg_2Sn являлось гетерополярным соединением, то оно должно было бы иметь независимую от температуры диамагнитную восприимчивость (рис. 1, б).

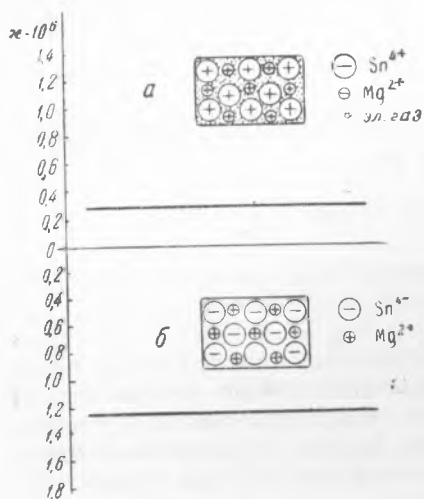


Рис. 1

В наших опытах измерения восприимчивости проводились по методу Гуи. Весы и образец, запаянный в ампуле, находились в вакууме. Измерения охватывали область от -170° до $+400^\circ$ С. Определение силы, действующей на ампулу в магнитном поле, производилось с помощью специального электромагнитного устройства. Точность определения магнитной восприимчивости составляла 8–12%.

Для учета искажающего влияния возможных ферромагнитных примесей измерения при каждой температуре производились в широком диапазоне магнитного поля и значения восприимчивости экстраполировались к $H = \infty$. В табл. 1 приводятся данные о магнитной восприимчивости некоторых образцов Mg_2Sn при $t = 20^\circ$ С в зависимости от степени их отклонения от стехиометрии. Для сравнения приводим также значения χ для чистых Mg и Sn.

Таблица 1
Магнитная восприимчивость некоторых образцов Mg_2Sn при $t = 20^\circ$ С

| № образца | Состав, % вес. | | Отклонения от стехиометрии, % | Магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^6$ | Характер магнитной восприимчивости |
|-----------|----------------|-------|-------------------------------|--|------------------------------------|
| | Mg | Sn | | | |
| I (a) | 29,05 | 70,95 | 0,0 | 0,025 | Диамагнитный |
| V | 29,0 | 71,0 | 0,3 | 0,022 | » |
| IV (H) | 28,15 | 71,85 | 2,9 | 0,22 | Парамагнитный |
| II | 27,9 | 72,1 | 3,4 | 0,25 | » |
| I | 31,6 | 68,4 | 3,6 | 0,27 | » |
| IV (b) | 15,1 | 84,9 | 30 | 0,55 | » |
| | 100 | — | — | 0,94 | » |
| | — | 100 | — | 0,026 | » |

Температурный ход магнитной восприимчивости в зависимости от степени отклонения от стехиометрии графически представлен на рис. 2 и 3. Образцы, значительно отличающиеся по составу от стехиометрического соотношения Mg_2Sn , имеют во всем температурном

интервале исследования слабо убывающую с температурой парамагнитную восприимчивость (рис. 2, *a*, *б*).

Образцы с составом, достаточно близким к Mg_2Sn , имеют при обычных температурах также убывающую с температурой парамагнитную восприимчивость, но уже при $150-200^\circ$ она переходит в возрастающую с температурой диамагнитную восприимчивость (рис. 3). Образцы же чисто стехиометрического состава при всех температурах, начиная с комнатной, характеризуются возрастающей с температурой диамагнитной восприимчивостью (рис. 2, *в*).

Эти экспериментальные данные не согласуются ни с одной из приведенных выше упрощенных моделей Mg_2Sn (смесь двух металлов и чисто гетерополярное соединение).

Возрастание диамагнитной восприимчивости с температурой можно объяснить тем, что на постоянную диамагнитную восприимчивость гетерополярного соединения Mg_2Sn накладывается

зависящая от температуры и убывающая примерно по закону Кюри—Вейса парамагнитная восприимчивость.

Такую восприимчивость могут дать только ионы с постоянными магнитными моментами, например Sn^+ , Sn^{2+} или другие. Наличие таких ионов в решетках металлов или сплавов не исключается^{(8)*}.

На основании полученных данных, повидимому, можно сделать заключение, что температурный ход магнитной восприимчивости подтверждает предположение о смешанном гетерополярно-металлическом характере связи интерметаллического соединения Mg_2Sn .

Считаю своим приятным долгом выразить сердечную благодарность В. П. Жузе за руководство настоящей работой и акад. А. Ф. Иоффе за ценные советы и постоянное внимание при ее выполнении.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1948

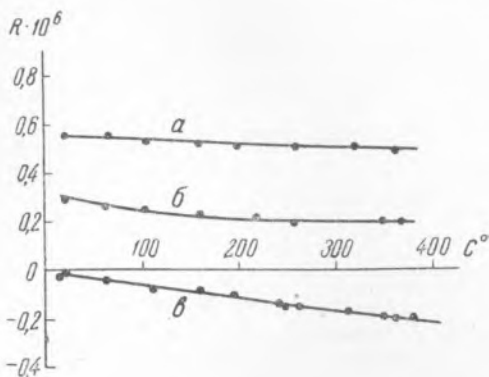


Рис. 2. *a* — образец IV (*б*), состав: Mg 15,1%, Sn 84,9% вес.; *б* — образец I: Mg 31,6%, Sn 68,4% вес.; *в* — образец I (*a*): Mg 29,05%, Sn 70,95% вес.

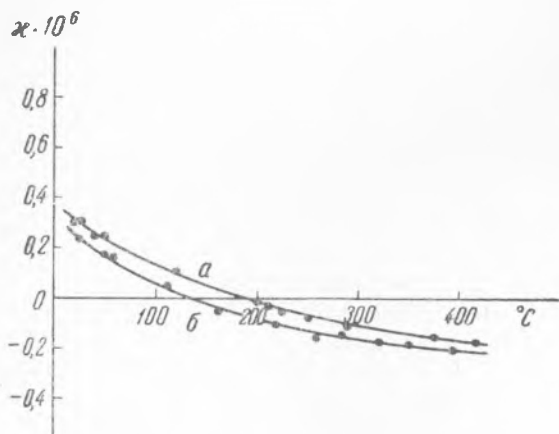


Рис. 3. *a* — образец II (*H*): Mg 27,9%, Sn 72,1% вес.; *б* — образец IV (*H*): Mg 28,15%, Sn 71,85% вес.

* Любопытно отметить, что при масс-спектрометрическом исследовании паров Mg_2Sn нами обнаружены в газовой среде ионы Sn^+ , Sn^{2+} , Sn_2^+ .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков и Н. И. Степанов, ЖРФХО, 37, 568 (1905); Z. anorg. Chem., 46, 177 (1905). ² E. Zintl и E. Husemann, Z. f. Chem., 21, 138 (1933). ³ N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936. ⁴ W. Hume-Rothery and V. Raynor, Phil. Mag., 25, 335 (1938). ⁵ U. Dehlinger, Z. f. Electrochem., 46, 627 (1940). ⁶ Н. В. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, изд. АН СССР, 1947. ⁷ А. Ф. Иоффе, Юбил. сборник АН СССР, посвященный 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, стр. 331, 1937. ⁸ Э. Фогт, Усп. хим., 5, в. 9 (1936). ⁹ Сборн. физич. констант, ОНТИ, 1937.