

Е. С. МАКАРОВ

О НОМЕНКЛАТУРЕ И СИМВОЛИКЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 17 VIII 1950)

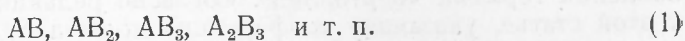
В порядке подготовки к конференции Международного химического союза в 1951 г. на страницах зарубежных научных журналов открыта дискуссия о номенклатуре и символике фаз переменного состава. Так, Г. Хэгг (Швеция) опубликовал статью: „Предварительные предложения по обозначению твердых фаз переменного состава («бертоллидов»)“⁽¹⁾ с указанием на приоритет Н. С. Курнакова в установлении термина «бертоллид». Согласно редакционному примечанию к этой статье, указанная конференция должна будет принять международные правила номенклатуры неорганических веществ, включая правила обозначения бертоллидов. Ниже, в порядке обсуждения, приводятся предложения о номенклатуре и символике фаз переменного состава.

1. Химия является точной наукой, поскольку ее результаты могут быть выражены точными математическими соотношениями. Чем выше точность результатов, тем ближе они отражают природу вещей. К сожалению, в современной неорганической химии, в угоду закону Пру-Дальтона, основная характеристика химического соединения — его химический состав — часто искажается при попытке выразить состав химической формулой. В таком искаженном виде формулы многих соединений попадают в учебники химии, обзорные работы и закрепляются в практической номенклатуре. Сюда относятся, прежде всего, все фазы, область однородности которых искусственно «притянута» к ближайшему простому, целочисленному стехиометрическому атомному составу, не лежащему в пределах области однородности данной фазы (например, FeO , FeS , FeSb , CuZn , CuAl_2 и т. д.). При этом такой состав, по существу не выражающий действительного состава фазы, часто называют «идеальным». Сюда относятся также многие фазы переменного состава, которые хотя и включают в свою область однородности приписываемый им постоянный состав, но, тем не менее, должны рассматриваться в целом как химические соединения переменного состава (например, TiO , NaWO_3 , Ni_3Sn_2 , NiSb , NiAl , Cu_9Al_4 , $\text{Al}_{17}\text{Mg}_{12}$ и т. д.). Создалось такое положение, что для важнейшей группы соединений переменного состава химическая формула перестала выполнять свое основное назначение — давать математически точное выражение химического состава соединений, найденного из эксперимента. Возникающее вследствие этого неверное представление результатов пагубно как для практики, так и для химических и смежных с химией наук. Поэтому разработка рациональной символики фаз переменного состава является неотложной задачей современной неорганической химии.

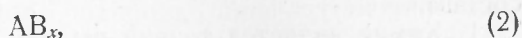
2. Престиж химической формулы в неорганической химии должен быть поднят. Независимо от теоретического толкования природы фаз, состав их должен быть выражен формулой, отвечающей экспериментальным данным химического анализа с указанием границ однородности. Нельзя заменять экспериментальные формулы теоретическими. Концепция «идеального» состава соединения должна быть отвергнута при выражении состава фазы химической формулой. Ясно, что идеальным составом фазы для целей правильного ее выражения формулой будет действительный химический состав фазы, найденный из эксперимента.

Наиболее полным выразителем химического состава фазы и его зависимости от температуры и давления является диаграмма состояния, которая и должна лежать в основе всех возможных способов представления отдельных фаз. Если диаграмма состояния (состав — температура, при постоянном давлении) данной системы не изучена или изучена плохо, то все другие сведения, характеризующие состав и устойчивость фаз этой системы, следует считать недостаточными и предварительными. Если состав фазы желательно выразить формулой, отражающей атомные соотношения компонентов, то следует исходить из экспериментального химического состава с указанием границ однородности фазы при данных условиях. Ниже приводим основные разновидности фаз в двойных системах и способы их обозначения:

а) Соединения постоянного и простого стехиометрического состава. Формулы обычные:

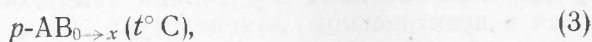


б) Соединения постоянного, но не простого стехиометрического состава. Формула типа:

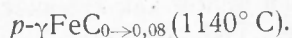


где $x = n / (100 - n)$; $n = \text{ат. \% В}$. Например, в системе Cu — Be при составе 70,0 ат. % Be образуется фаза, обладающая структурой замещения типа Cu_2Mg ; формула этой фазы будет: $\text{CuBe}_{2,33}$.

в) Ограниченные твердые растворы. Компонент А растворяется в твердом состоянии при температуре $t^\circ (\text{C})$ и нормальном давлении $n \text{ ат. \% В}$. Формула:



где $x = n / (100 - n)$. Знак p , набранный курсивом через дефис перед формулой, указывает на принадлежность фазы к твердому раствору, концентрация которого изменяется от 0 до $n \text{ ат. \% В}$. Если растворимость дается для комнатной температуры, то температурная скобка справа опускается. Если компонент А имеет две или несколько модификаций (α, β, γ и т. д.), то указывается, какая модификация имеется в виду. Например, для аустенитовой фазы формула будет:



г) Неограниченные твердые растворы. Компоненты А и В образуют непрерывный ряд твердых растворов. Формула:



Знак p_{∞} , набранный курсивом через дефис с индексом ∞ , указывает на неограниченную взаимную растворимость компонентов А и В. Модификации отмечаются, как и в предыдущем случае. Например, $p_{\infty}\text{-(Cu, Ni)}$; $p_{\infty}\text{-(}\gamma\text{Mn, Cu)}$.

д) Промежуточные фазы переменного состава. Компоненты А и В образуют при температуре $t^\circ\text{C}$ фазу переменного состава дальтониidного или бертоллиidного типа (по определению Н. С. Курнакова ⁽²⁾), в пределах от n_1 до n_2 ат. % В, отделенную двухфазными областями от твердых растворов на основе А и на основе В. Если принадлежность фазы к бертоллиidному или дальтониidному типам не установлена, то формула будет иметь вид:

$$AB_{x_1 \rightarrow x_2} (t^\circ\text{C}), \quad (5)$$

где $x_1 = \frac{n_1}{100 - n_1}$, $x_2 = \frac{n_2}{100 - n_2}$. Комнатная температура не указывается. Для дальтониidных и бертоллиidных фаз перед формулой ставятся знаки δ и β , соответственно, набранные курсивом через дефис:

$$\delta\text{-}AB_{x_1 \rightarrow x_2} (t^\circ\text{C}), \quad (5a)$$

$$\beta\text{-}AB_{x_1 \rightarrow x_2} (t^\circ\text{C}). \quad (5б)$$

Например, $\beta\text{-TiO}_{0,60 \rightarrow 1,25}$ ⁽³⁾; $\delta\text{-FeO}_{1,06 \rightarrow 1,11} (> 570^\circ\text{C})$ ⁽³⁾; $\delta\text{-SbFe}_{1,08 \rightarrow 1,38}$ ⁽³⁾; $\delta\text{-SnNi}_{1,17 \rightarrow 1,77}$ ⁽⁴⁾; $\delta\text{-AgMg}_{0,79 \rightarrow 1,11}$ ⁽⁵⁾.

Если границы области однородности фазы не известны, но существование фазы установлено, то в принимаемой формуле допускается вариация состава введением переменной x в индексы:

$$AB_{n+x}, \quad (6)$$

где n имеет численное выражение (ат. % В: ат. % А), а x остается неопределенным. Например, $\text{VIn}_{2 \pm x}$. Формулы такого типа должны быть временными и должны указывать на необходимость постановки работ по уточнению границ однородности фазы.

Формула типа (5) была предложена в свое время Н. С. Курнаковым ⁽⁶⁾ для обозначения γ -фазы системы таллий — висмут $\text{TlBi}_{1,22-1,80}$.

3. В цитированной выше статье Хэгг предлагает отражать в химических формулах фаз переменного состава особенности их кристаллического строения. Так, для фаз, построенных по типу простого замещения, Хэгг предлагает формулу $A_x B_{1-x}$; для фаз внедрения: — $A_{1+x} B$; для фаз вычитания: — $A_{1-x} B$; для твердых растворов внедрения (гидридов, нитридов, карбидов): — AB_x , где x = ат. % В: ат. % А. В скобках справа от формулы предлагается указывать пределы изменения x , отвечающие границам однородности фазы. Этот способ представляется заманчивым, особенно для кристаллохимика, однако нельзя настаивать на его обязательности. Его можно допустить в качестве второго варианта, когда желательно в формуле, кроме состава, отразить также кристаллическое строение фазы. Однако нужно заметить, что далеко не все разнообразие строения фаз может быть выражено формулами Хэгга. Например, как можно было бы в простом виде написать формулу β -фазы системы Ni — Al (при данной температуре), одна часть которой (богатая никелем) построена по типу замещения, а другая (богатая алюминием) — по типу вычитания ⁽⁷⁾? Как можно было бы в общем виде, доступном для широкого круга химиков, написать формулу для фаз, в решетке которых с изменением состава происходит комбинированное, разной степени сложности, замещение с одновременным внедрением или вычитанием атомов (ионов)?

4. Вопросам классификации, номенклатуры и символики интерметаллических фаз посвящена статья Е. Е. Черкашина и П. И. Крипьякевича ⁽⁸⁾. Символика фаз, предложенная ими, основана на представлении о так называемых «соединениях-основаниях» или, что то же, на «идеальных», зачастую «мнимых» соединениях, и поэтому, с нашей

точки зрения, неприемлема. Ошибочность такой символики, как это мы уже отмечали выше в пункте 1, заключается в том, что химическая формула из средства точного выражения экспериментального состава фазы превращается в средство теоретической интерпретации фазы. Так, фазу, образующуюся в системе $\text{Cu} - \text{Be}$ при 70 ат. % Be, Е. Е. Черкашин и П. И. Крипьякевич предлагают обозначать: CuBe_2 (70% Be), где CuBe_2 — реально не существующее «соединение-основание», а стрелка над формулой, обращенная в сторону Be, означает, что действительный состав фазы отвечает твердому раствору бериллия в CuBe_2 , причем состав этого твердого раствора отвечает 70 ат. % Be, что и указано в стоящей справа от формулы скобке.

Такой способ обозначения имеет следующие недостатки: а) не дается непосредственного выражения экспериментального состава фазы формулой (в данном случае это была бы формула $\text{CuBe}_{2,33}$); б) в угоду закону Пру-Дальтона утверждается, что фаза $\text{CuBe}_{2,33}$ сама по себе не может считаться полноправным химическим соединением, а должна рассматриваться как твердый раствор бериллия в мнимом «соединении-основании» CuBe_2 , которое, благодаря своему простому составу, только и могло бы считаться истинным химическим соединением. Как показано мною ранее (³), такая точка зрения не может быть принята для соединений переменного состава, построенных по принципу изменения числа атомов в ячейке, и поэтому не может считаться общей. Вопрос о справедливости этой точки зрения для фаз замещения является спорным.

Второй способ обозначения фазы $\text{CuBe}_{2,33}$, предложенный Е. Е. Черкашиным и П. И. Крипьякевичем, а именно: — $(\text{Cu}_{0,9} \text{Be}_{0,1})\text{Be}_2$ — является удачным и может практиковаться в качестве разновидности, когда в формуле требуется отразить кристаллохимические данные.

Поступило
15 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Hägg, Acta Chem. Scand., 4, 88 (1950). ² Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Л., 1936. ³ Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, М., 1947. ⁴ Е. С. Макаров, Изв. СФХА, 19, 443 (1949). ⁵ Н. В. Агеев и В. Г. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 289 (1937). ⁶ Н. С. Курнаков, Избр. труды, 2, Изд. АН СССР, М., 1940, стр. 196. ⁷ A. J. Bradley and A. Taylor, Proc. Roy. Soc., (A), 159, 56 (1937). ⁸ Е. Е. Черкашин и П. И. Крипьякевич, Изв. СФХА, 19, 443 (1949).