

И. И. КОРНИЛОВ

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 12 V 1953)

В работах (1, 2) были рассмотрены закономерности образования твердых растворов железа. Была показана связь между расположением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, различием размеров их атомных диаметров и их растворимостью в железе в твердом состоянии.

В развитие этих исследований в последнее время нами проанализирован вопрос об образовании химических соединений железа, имеющих металлический характер связи атомов и поэтому названных металлическими соединениями (3, 4). Изучение этого вопроса представляет интерес в том отношении, что между образованием твердых растворов и образованием металлических соединений имеется глубокая связь (4). Эти два вида химического взаимодействия металлов определяются в одинаковой степени химическими свойствами элементов (5), вытекающими из периодического закона Д. И. Менделеева.

В работе по твердым растворам железа (2) было обращено внимание на то, что элементы-аналоги, расположенные в одной и той же группе и имеющие сходство электронного строения, образуют с железом непрерывные твердые растворы. По мере удаления элемента периодической системы от группы железа и изменения электронного строения атомов растворный характер взаимодействия при последовательном уменьшении предела растворимости заменяется образованием металлических соединений.

Таким образом, принцип аналогии и различия элементов и периодическая повторяемость физико-химических их свойств позволяют вывести ряд закономерностей, определяющих образование твердых растворов в одних случаях и металлических соединений — в других.

Многие непрерывные твердые растворы металлов-аналогов (например, в системах железо — никель, железо — хром и др.) устойчивы только при высоких температурах. При медленном охлаждении они подвергаются превращениям в твердом состоянии. В результате химической реакции между атомами в решетке твердых растворов при определенных стехиометрических отношениях образуются металлические соединения. Этого рода соединения в честь первооткрывателя были нами названы соединениями Курнакова (3).

Анализ экспериментальных материалов по образованию металлических соединений железа из твердых растворов или непосредственно при кристаллизации жидких расплавов приводит к некоторым важным заключениям.

Во-первых, температура образования соединений Курнакова из твердых растворов железа зависит от степени сходства или различия взаимодействующих с железом элементов, что вытекает из местоположения этих элементов в периодической системе. Как для металлов одной и

той же группы, так и для одного и того же ряда температура образования соединений Курнакова повышается по мере увеличения различия их атомных диаметров, отвечающего удалению элемента от железа в периодической системе.

Во-вторых, при достижении предельного значения различия атомных диаметров (выше 8—9%) металлические соединения образуются непосредственно при кристаллизации расплавов.

Температуры образования этих соединений железа при их кристаллизации также находятся в зависимости от положения элементов в периодической системе и относительного различия атомных диаметров.

На рис. 1 приводятся данные по зависимости различия атомных диаметров железа и металлов 4, 6 и 8 рядов, расположенных в V, VI и VIII группах периодической системы (нижняя серия кривых), и температура образования металлических соединений железа с металлами тех же рядов и групп (верхняя серия кривых).

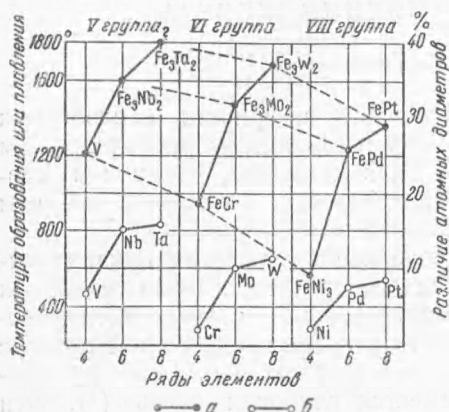


Рис. 1. Зависимость температур образования металлических соединений железа от различия атомных диаметров элементов периодической системы. *a* — температура, *b* — различие в %

Сопоставляя две серии кривых по группам элементов, можно прийти к следующим выводам.

1. Различие атомных диаметров элементов V группы и железа больше, чем элементов VI и VIII групп. Оно составляет от 8 до 15%. В одних и тех же группах (V, VI или VIII) это различие возрастает по мере увеличения атомного номера элементов по группам (см. нижнюю серию кривых).

2. В пределах различия атомных диаметров железа и других элементов до 8—9% металлические соединения образуются в результате превращения непрерывных твердых растворов.

3. Температура образования этих соединений Курнакова последовательно увеличивается в зависимости от возрастания различия атомных диаметров. Эта последовательность сохраняется как для металлов одной и той же группы (например, для Ni, Pd и Pt), так и для металлов разных групп (например, для Ni, Cr и V), образующих соединения Курнакова из твердых растворов (см. пунктирные линии на рис. 1).

4. При различии атомных диаметров выше 8—9% металлические соединения образуются непосредственно при кристаллизации жидких расплавов. Как видно из кривых рис. 1, это имеет место при переходе к металлам 6 и 8 рядов VI и V групп (Mo и W, Nb и Ta). Для этих металлов различие атомных диаметров возрастает до 10—15%. В соответствии с этим соединения железа с этими металлами (Fe₃Mo₂, Fe₃W₂, Fe₃Nb₂ и Fe₃Ta₂) образуются при кристаллизации расплавов (5). Температура образования этих соединений возрастает по мере удаления элемента от группы железа.

Как видно из хода пунктирных линий, соединяющих температуры образования соединений железа (см. рис. 1), эта закономерность действительна для соединений, образующихся не только из твердых растворов, но и при кристаллизации из расплава.

5. На основе термодинамических правил (6) можно считать, что чем выше температура плавления соединений, тем выше тепловой эффект образования этих соединений. Это правило в равной степени можно распространять и на металлические соединения.

6. На основе термодинамических правил (6) можно считать, что чем выше температура плавления соединений, тем выше тепловой эффект образования этих соединений. Это правило в равной степени можно распространять и на металлические соединения.

6. Считая, что прочность химической связи в металлических соединениях зависит от теплового эффекта реакции и температуры их образования, можно предполагать, что чем выше последние, тем более стойкими являются соединения.

7. Таким образом, устойчивость металлических соединений зависит от прочности связи, которая определяется тепловым эффектом, температурой их образования из жидких или из твердых растворов и вытекает из положения взаимодействующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
4 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 105 (1945). ² И. И. Корнилов, Железные сплавы, 2, Твердые растворы железа, изд. АН СССР, 1951.
³ И. И. Корнилов, Усп. хим., 21, в. 9, 1045 (1952). ⁴ И. И. Корнилов, Докл. на совещ. по теории металл. сплавов, изд. АН СССР, 1952. ⁵ Н. В. Агеев, Докл. на совещ. по теории металл. сплавов, изд. АН СССР, 1952. ⁶ O. Kubaschewski, E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London, 1951, p. 187.