

УДК 546.3—19 : 543.547

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛОХИМИИ

И. И. Корнилов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. К истории вопроса	103
2. Определение науки металлохимии	103
3. Основные факторы, определяющие взаимодействие металлов	104
4. Образование твердых растворов металлов	110
5. Образование металлических соединений	116
6. Кристаллохимические реакции в металлических системах	125
7. Взаимодействие между металлическими соединениями	128

1. К ИСТОРИИ ВОПРОСА

Металлы и сплавы с древнейших времен играли важную роль в развитии человеческой культуры. Однако как объекты химического исследования они стали привлекать внимание лишь начиная с XVII—XVIII столетия. Развитие химических взглядов на вопросы образования металлических сплавов изложено в трудах^{1—6}.

В изучении закономерностей химического взаимодействия между металлами выдающуюся роль сыграл Периодический закон химических элементов Менделеева⁷. Приложение этого закона к изучению взаимодействия между металлами было развито Курнаковым⁸. Соединениям, образованным взаимным сочетанием металлов, он впервые дал название — «металлические соединения или металлиды», которое теперь широко применяется в исследованиях в области химии, физики металлов и металловедения. Этим термином мы будем пользоваться и в настоящем обзоре.

Большое значение в развитии исследований равновесий в химических, в том числе металлических, системах имели термодинамические работы Гиббса⁹. Его работы по гетерогенным равновесиям, по выражению Н. С. Курнакова, привели к созданию международного языка, основой которого является геометрический образ диаграмм равновесий систем. Исследования в этих направлениях с начала XX века были продолжены в трудах Таммана¹⁰, Аустена¹¹, ле Шателье¹², Хая¹³. Работы по систематическому взаимодействию металлов и изучению диаграмм равновесий и фазовых превращений развивались в связи с общим прогрессом физико-химического анализа^{14, 15}, металловедения^{16—19}, физики металлов^{20—23}.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАУКИ МЕТАЛЛОХИМИИ

Химическое направление в науке о металлических сплавах, начатое Н. С. Курнаковым на основе приложения Периодического закона и учения о равновесиях, получило название химии металлических сплавов^{24, 25} и теперь объединилось под общим термином металлохимия^{26—28}. Она развивается на стыке неорганической и физической хи-

мии и связана с кристаллохимией, физикой твердого тела и металловедением.

Общие задачи металлохимии, определившиеся в процессе ее развития, были сформулированы в докладе²⁸ на Общем собрании Отделения химических наук АН СССР в 1956 г. следующим образом: «Изучение химического взаимодействия металлических элементов Периодической системы друг с другом или с металлоидами в случае образования последними растворов и соединений с металлическим и ковалентным характером связи и установление общих закономерностей образования, строения и свойств широкого класса растворов и соединений металлов в зависимости от их состава».

Металлохимия представляет собой раздел неорганической химии, где в результате взаимодействия атомов металлов и металлоидов образуются или твердые растворы, или металлиды переменного или постоянного состава. Причем, как правило, подобные соединения не подчиняются теории валентности. Это характерное отличие химии металлических растворов и соединений делает ее более богатой и содержательной по сравнению с химией соединений неметаллов.

Нет ни одного класса неорганических или тем более органических веществ, в которых так сильно проявлялась бы способность изоморфного замещения или внедрения чужеродных атомов в кристаллическую решетку металлов, как это происходит при образовании различных металлических твердых растворов. В этом отношении с твердыми растворами металлов и металлидами в какой-то степени может сравниваться лишь огромное число природных неорганических материалов, это — минералы, в которых в значительной степени проявляется способность изоморфного замещения ряда соединений (например соединения типа окислов, сульфидов, силикатов и др.), железные метеориты, представляющие собой в основном твердые растворы железа, никеля и кобальта.

Металлохимия охватывает вопросы химического взаимодействия более 80 металлов Периодической системы. Многие продукты взаимодействия металлов с неметаллами (бором, углеродом, кремнием, частично кислородом, азотом и др.) обладают также металлическим или ковалентным характером связи. Растворы и соединения металлов с этими неметаллами рассматриваются в металлохимии, и во многих отношениях подобные соединения являются переходными звеньями от чисто металлических соединений к соединениям с ковалентным и ионным характером связи.

Предметом металлохимии является изучение: 1) основных факторов, определяющих взаимодействие металлов; 2) образования твердых растворов металлов; 3) образования металлических соединений; 4) кристаллохимических реакций в металлических системах; 5) взаимодействия между металлическими соединениями.

Перечисленные выше вопросы были и являются предметом широких исследований химиков, физиков и металловедов. В этом направлении за последние 50 лет опубликовано большое число работ. Многие современные проблемы химии металлов обсуждены на специальном симпозиуме по физической химии металлических растворов и соединений в Лондоне²⁹.

3. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ

До сих пор нельзя считать окончательно установленными условия, при которых образуются сложные вещества с металлическим характером связи. Особенно трудно объяснимы вопросы распределения элек-

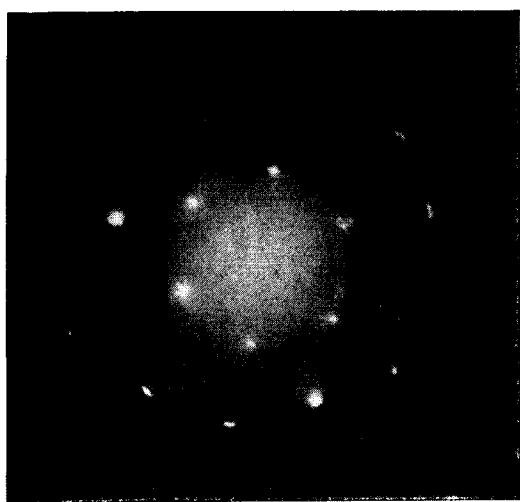


Рис. 3. Электронограмма пирографита

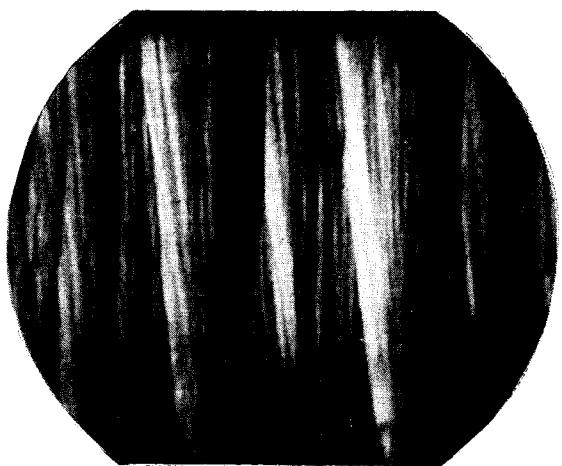


Рис. 7. Микроструктура пирографита, полученного авторами ¹²⁰ в печи сопротивления в вакууме при температуре 2100° (×70)

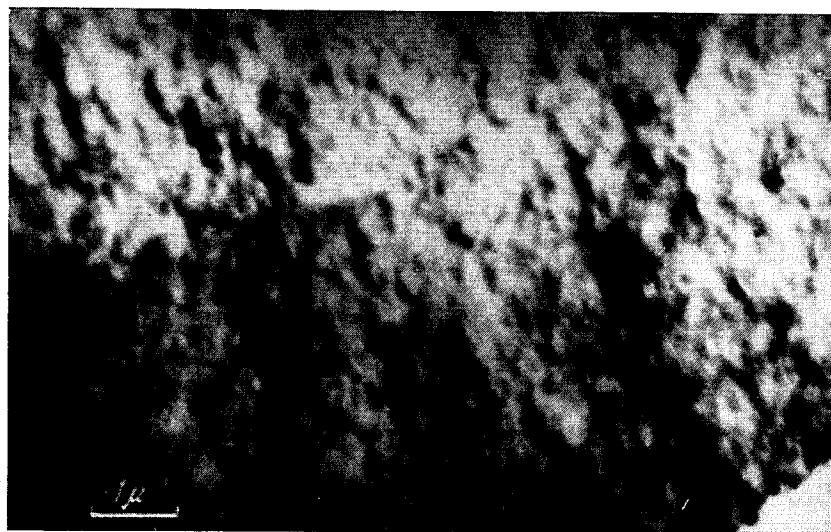


Рис. 8. Структура пирографита, снятая в электронном микроскопе (×12000)

тров и химической связи в сложных металлических растворах и соединениях. К настоящему времени имеются некоторые общепризнанные физико-химические факторы¹⁸⁻²⁹, которые, если не в полной мере, то в значительной степени определяют условия образования металлических твердых растворов и соединений.

Наиболее важным условием для характеристики реакций между металлами является взаимное положение их в Периодической системе элементов. Из этого положения вытекает сходство и различие электронного строения атомов и физико-химические свойства элементов.

Обобщая высказанные в литературе различными авторами мнения, следует признать, что важнейшими факторами, определяющими характер взаимодействия металлов между собой и металлоидами, являются: 1) размеры атомных радиусов; 2) положение в ряду электроотрицательности элементов; 3) валентность и ионизационный потенциал.

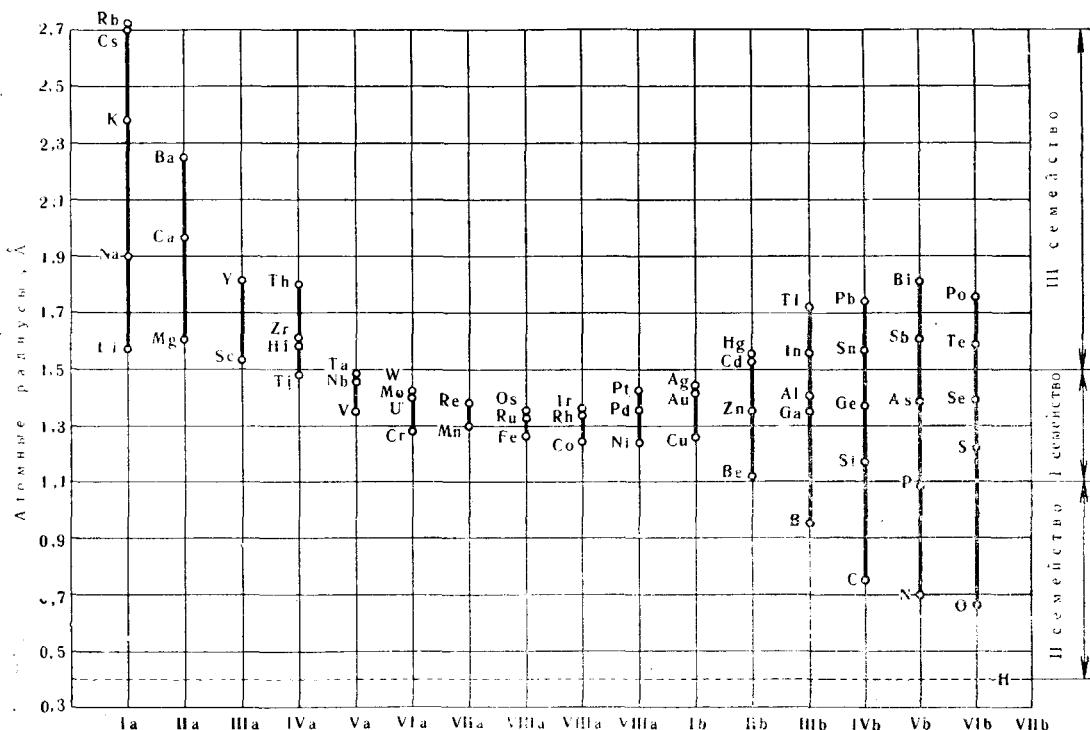


Рис. 1. Зависимость атомных радиусов элементов от положения их по группам Периодической системы

Ни один из этих факторов в отдельности не является достаточным для познания природы взаимодействия металлов. Только рассмотрение их во взаимосвязи позволяет делать правильные выводы.

Размеры атомных радиусов. От обычных химических реакций (ионной, молекулярной и др.) многие реакции между металлами отличаются атомным характером, образованием растворов и соединений с характерным типом металлической связи между атомами. В связи с этим важное значение приобретают расстояния, определяемые атомными радиусами элементов.

Атомные радиусы, как и многие другие свойства элементов, имеют строгую периодическую зависимость от атомного номера элементов. На рис. 1 представлены значения атомных радиусов. В отличие от ранних способов их изображения по периодам, здесь они показаны по группам элементов Периодической системы. В этой таблице элементы — бериллий, бор и алюминий — расположены во II и III группах подгруппы B, где они показывают большую последовательность изменения атомного радиуса, чем в подгруппе A.

О таком же сходстве ряда химических свойств бериллия с металлами подгруппы цинка и алюминием имеются указания в Курсе общей химии Некрасова³⁰. В ряду электроотрицательности элементов бериллий также примыкает к металлам II группы подгруппы B (см. ниже).

По значениям атомных радиусов все элементы могут быть разделены на три семейства. Одно из них охватывает элементы со средними значениями атомных радиусов, а два других крайние семейства — элементы с максимальными и минимальными значениями этого свойства.

При рассмотрении рис. 1 можно отметить следующие характерные моменты: наибольшие значения атомных радиусов имеют металлы I и II групп подгруппы A с малыми атомными номерами, относящиеся к наиболее типичным металлам; наименьшие значения относятся к типичным металлоидам — (B, C, N, O, H) — элементам III—VII групп (подгруппа B). В ряду этих элементов атомные радиусы последовательно уменьшаются от B к H. Тяжелые металлы последних групп с большими атомными номерами (In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Te, Po) также показывают увеличение размеров атомных радиусов по мере возрастания атомных номеров. Металлы, относящиеся к группе переходных элементов (от III до VIII), с незаполненной *d*-электронной оболочкой, а также металлы I и II групп (подгруппы B) имеют средние значения атомных радиусов и большинство из них входит в первое семейство.

Последовательность изменения атомного радиуса элементов по группам заключается в уменьшении его размера по мере уменьшения атомного номера элемента данной группы. Элементы — ближайшие аналоги такие, как Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W; Fe, Co, Ni; Ag, Cu и др. имеют весьма близкие значения атомных радиусов.

Сходство или различие атомных радиусов элементов, в связи с другими свойствами атомов, оказывает решающее влияние на взаимодействие металлов, в особенности на реакции образования твердых растворов.

Положение в ряду электроотрицательности элементов. Вторым фактором, определяющим возможность металлического характера реакций, является положение металлов в ряду электроотрицательности элементов. Хотя этот фактор имеет большое значение в химических реакциях^{31–37}, применительно к металлохимии он мало разработан. В понятие электроотрицательности^{31, 34, 36} включается совокупность свойств элементов, связанных с поведением внешних электронов в атомах. Как правило, элемент является электроположительным, если он имеет большую тенденцию к отдаче электрона, или электроотрицательным, если он характеризуется большим сродством к электрону. Разность электроотрицательности между атомами A и B при образовании химической связи может быть рассмотрена как степень перехода электрона от атома A к B. Теория этого вопроса рассмотрена в работах^{31–35}, из которых следует, что металлы являются наиболее электроположительными, а металлоиды — наиболее электроотрицательными элементами.

Электроотрицательность элементов устанавливается условным рядом, в котором каждый предыдущий элемент считается электроположительным относительно последующих, а каждый последующий — электроотрицательным относительно предыдущих. В соответствии с проектом номенклатуры неорганических соединений, составленным Комиссией по номенклатуре химических соединений ОХН АН СССР³⁶, в табл. 1 приводится этот условный ряд электроотрицательности для металлов и металлоидов.

ТАБЛИЦА 1

Ряд электроотрицательности элементов

Fr—Cr—Rb—K—Na	} Электроположительные металлы
Ra—Ba—Sr—Ca—Li—Mg	
Ac—La—лантаноиды Y	
Sc—Th—Hf—Zr—Ti	
Pa—Ta—Nb—V	
U—W—Mo—Cr	} Металлы переходных групп
Re—Os—Ir—Pt	
Tc—Ru—Rh—Pd	
Mn—Fe—Co—Ni	
Au—Ag—Cu—Hg—Cd—Zn	} Электроотрицательные металлы
Tl—Pb—In—Ga—Al—Be	
Bi—Sn—Sb—Ge	
Si—B—Te—As—P—C—H—At →	} Металлоиды
← Se—S—N—Br—Cl—O—F	

Как видно из табл. 1, наиболее электроположительными являются щелочные и щелочноземельные (за исключением бериллия), а наиболее электроотрицательными — металлы подгруппы В и бериллий. Эти группы металлов в таблице выделены фигурными скобками. Таким образом, как было отмечено выше, по этому важному химическому свойству бериллий располагается рядом с алюминием. В соответствии с этим при взаимодействии бериллия с другими металлами он более сходен с алюминием, чем с магнием.

Между двумя крайними полюсами электроположительных и электроотрицательных металлов расположены металлы переходных групп. Этот ряд начинается от актиния и кончается последним наиболее электроотрицательным в этой группе никелем. В табл. 1 эта группа элементов также выделена фигурной скобкой.

За редким исключением, электроотрицательность металлов по группам возрастает (см. табл. 1) снизу вверх (по мере уменьшения атомного номера — например U—W—Mo—Cr и др.). Исключениями являются: литий, бериллий, магний и олово, которые занимают более электроотрицательное положение, чем их аналоги. Большие отклонения в ряду электроотрицательности по группам наблюдаются для металлоидов, приведенных в конце таблице и выделенных фигурной скобкой.

Расположение элементов в ряду электроотрицательности играет важную роль как в установлении причин образования твердых растворов и металлических соединений, так и в постепенном переходе от металлических через ковалентные в ионные соединения. Условный ряд электроотрицательности элементов помогает систематизировать обозначения металлических соединений.

В номенклатуре неорганических соединений за электроположительную часть следует принимать наиболее электроположительный металл, а за электроотрицательную — все остальные элементы из состава со-

единения согласно их положению в ряду электроотрицательности. По предложению упомянутой выше Комиссии³⁶, электроположительный металл пишется в начале формулы соединения. Этот принцип классификации может быть применен и для названий металлических соединений.

Порядок написания элементов тройных и более сложных металлических соединений принимается таким, что в начале формулы пишется наиболее электроположительный металл, остальные элементы — в порядке убывания их электроположительности. В соответствии с предложенным Н. С. Курнаковым названием металлических соединений или металлидов, можно применять названия — алюминиды, бериллиды, бориды, карбиды, нитриды и др. Во всех подобных названиях металлидов названия соединений происходят от названий электроотрицательных элементов, входящих в составы этих соединений.

Валентность и ионизационный потенциал. Как известно, основным фактором, определяющим химические реакции между элементами, является их валентность.

Число валентных или внешних электронов во многих случаях обусловливает стехиометрические отношения атомов в образующихся химических соединениях.

Число валентных электронов во взаимодействующих металлах и их квантовое состояние играют важную роль в установлении предельных концентраций твердых растворов и составов металлических соединений. Валентность элементов, так же как и приведенные выше свойства, находится в зависимости от положения их в Периодической системе. Наиболее электроположительные металлы (I группа) имеют по одному внешнему электрону; число этих электронов по мере увеличения номера группы возрастает для металлов до шести и для металлоидов — до семи.

Увеличение числа внешних электронов и силы межатомной связи находит отражение в уменьшении размеров межатомных расстояний и в других свойствах металлов. При этом для металлов последовательно возрастает также их плотность, повышается температура плавления, твердость, предел текучести, модуль упругости и уменьшается коэффициент сжимаемости.

Сила связи электронов в атомах определяется ионизационным потенциалом, мерой которого является энергия, необходимая для удаления внешних (валентных) электронов из атома³¹⁻³⁴.

На рис. 2, по данным³⁴, приведены значения ионизационных потенциалов первого порядка элементов Периодической системы. Они приведены здесь также по группам, а не по порядковому номеру. По этим данным можно считать, что наиболее электроположительные металлы I группы имеют наименьшие значения ионизационного потенциала и они постепенно возрастают по мере увеличения номера группы, как это видно из рис. 2. Характерно также, что металлы переходных групп независимо от числа внешних электронов мало отличаются друг от друга по значениям ионизационных потенциалов. Это обстоятельство играет важную роль в образовании широкого класса твердых растворов на основе этих металлов.

За некоторым исключением, ионизационный потенциал по группам уменьшается по мере увеличения атомного номера элемента данной группы. Металлические элементы отличаются от металлоидов меньшими значениями потенциалов ионизации, что особенно заметно для элементов одной и той же группы. Эти значения, например, для IV В группы с одним и тем же числом внешних электронов резко уменьшаются

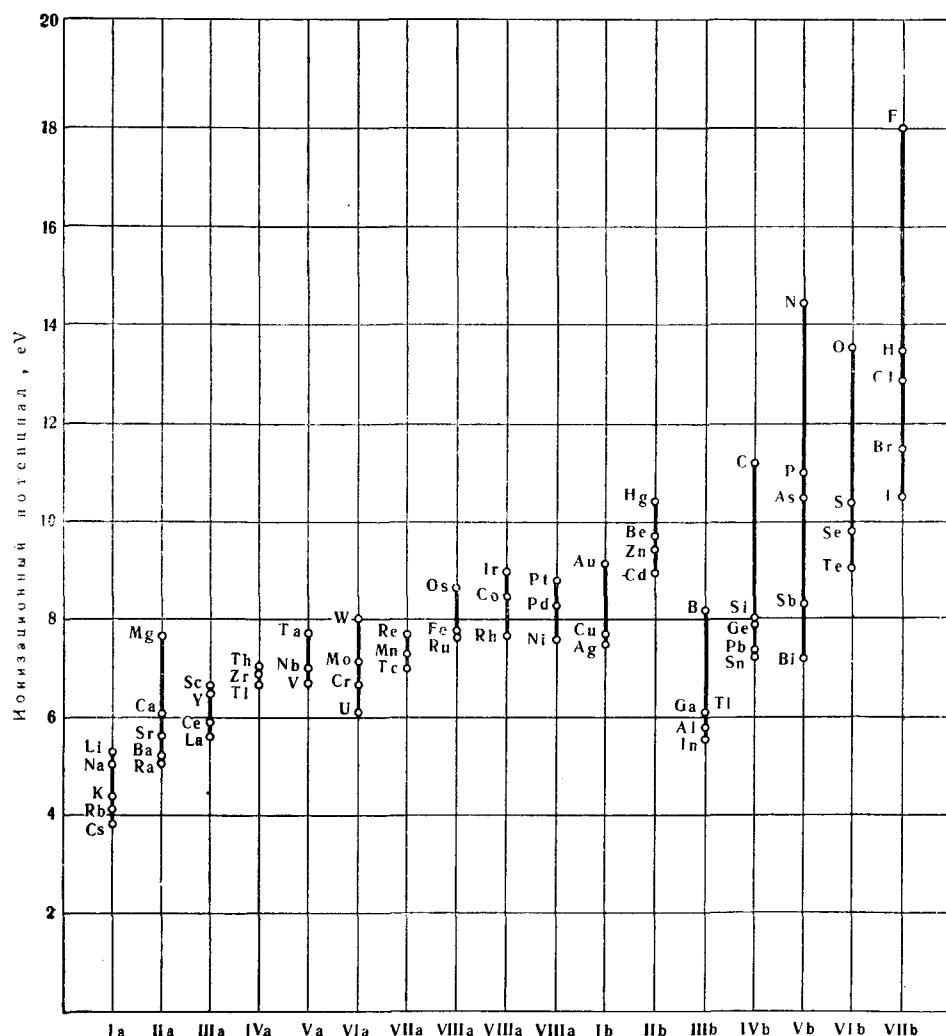


Рис. 2. Ионизационный потенциал (первый) элементов по группам Периодической системы

при переходе от $C \rightarrow Si$ и меньше при переходе от Si к металлам $\rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ (см. рис. 2). Более резкое изменение ионизационных потенциалов наблюдается для элементов V B группы, где азот имеет максимальное значение, фосфор и мышьяк — высокие и близкие друг к другу, а сурьма и висмут — близкие к металлам значения. Исходя из этого можно сказать, что металлические элементы с малыми значениями ионизационных потенциалов при обычных химических реакциях склонны легко отдавать внешние электроны, а металлоиды с большими ионизационными потенциалами — принимать электроны. В результате реакций металлов с металлоидами в подобных случаях образуются соединения с ионным типом связи.

Металлохимические реакции, в отличие от обычных химических реакций, характеризуются способностью образования кристаллических фаз с переходом валентных электронов в межионное пространство кристаллов с легкой их подвижностью и перемещением. Эти особен-

ности коллективного распределения валентных электронов в кристаллической решетке сложных металлических веществ без направленных связей между ними наиболее характерны для многих металлических растворов и соединений. Следствием этого является то, что многие продукты металлохимических реакций имеют металлический тип химической связи.

На примерах изучения физико-химической природы металлических твердых растворов и перехода их к соединениям можно легко проследить закономерности постепенного изменения типа химической связи и установить их зависимость от взаимного положения элементов в Периодической системе Менделеева. Широкий диапазон изменения при этом типа связи в продуктах взаимодействия металлов от чисто металлической до ионной обосновывает важную роль Периодического закона элементов в теории металлических сплавов.

4. ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

Впервые термин твердые растворы (solidified solutions — буквально «затвердевшие растворы») в литературе появился в отмеченной выше работе Маттиссена⁶. Маттиссен, изучая методом электропроводности металлические сплавы в зависимости от состава, по характеру кривых «состав — свойство» установил химические соединения, «затвердевшие растворы» одного металла в другом и механические смеси. В результате развития теории фазовых равновесий понятие твердые растворы получило более широкое значение и охватило все твердые фазы переменного состава; оно распространилось на изоморфные смеси металлов, силикатов и других неорганических и органических систем веществ и нашло отражение в основных типах диаграмм равновесий химических систем^{9, 14, 15, 38, 39}.

Со времени открытия и применения рентгеновских лучей для изучения кристаллического строения веществ стало возможным дальнейшее развитие теории образования твердых растворов металлов. Представления о кристаллической решетке, о характере расположения атомов в узлах кристаллической решетки, данные по межатомным расстояниям в кристаллах послужили основанием для объяснения условий образования твердых растворов. Металлические твердые растворы — фазы переменного состава — образуются или путем замещения в кристаллической решетке атомов растворителя атомами растворимого или путем внедрения растворимых атомов между узлами решетки — растворителя. В соответствии с этим принято называть два типа твердых растворов: 1) твердые растворы замещения, 2) твердые растворы внедрения.

Наиболее полное освещение истории развития учения о твердых растворах, теории их образования, вопросов химической связи в металлических твердых растворах было представлено в докладах на Все-союзной конференции по твердым растворам, созванной Отделением химических наук и ИОНХ АН СССР в 1944 г.^{39, 40}.

В докладах на этой конференции разобраны многие теоретические взгляды на природу и свойства металлических твердых растворов. Растворы замещения трактуются как растворы или химическое замещение чужеродных атомов в решетке металла-растворителя (С. Т. Конобеевский), показано, что все твердые растворы металлов образуются с положительным тепловым эффектом за счет возникновения химической связи между атомами растворителя и растворимого вещества. На основе исследований некоторых никелевых твердых растворов

Дорфман⁴⁰ приходит к выводу, что в них обнаруживается зачаточная форма валентной химической связи между атомами растворителя и атомами примеси.

Таким образом, твердые растворы представляются как фазы переменного состава с единым типом химической связи. При определенных условиях в однородной среде этих растворов могут протекать химические реакции, которые находят отражение в упорядоченном расположении атомов, в сингулярных или экстремальных физико-химических свойствах на диаграммах состав—свойство.

Многие вопросы химической теории металлических растворов и протекающие в них реакции, в том числе неоднородности твердых растворов и образование в их среде многих соединений с особым типом связи между электронами разнородных атомов, представляют большой научный интерес. Эти вопросы рассмотрены в специальной монографии Грум-Гржимайло⁴¹.

С химической точки зрения важны также вопросы электронного строения твердых растворов, теоретической модели структуры твердых растворов (Фриделя и др.), атомных размеров и искажения кристаллической решетки, структуры и дефектов решетки твердых растворов. С этими вопросами непосредственно связаны отклонения реальных систем твердых растворов от идеальных условий их однородности и стабильности. Эти отклонения свидетельствуют о химическом взаимодействии между растворенными атомами.

Современные исследования по физико-химической природе твердых растворов позволяют считать, что теория металлических твердых растворов основывается на электронной теории металлов⁴³. Теория исходит из того, что в твердых растворах атомы в решетке располагаются неупорядоченно, электроны распределяются, как и в чистых металлах, в межионном пространстве решетки без каких-либо направленных связей между ними. Такое представление об атомах и электронах растворителей и растворимых металлов предполагает существование ионизированных атомов с коллективным распределением полусвободных электронов в решетке твердых растворов. Вместе с тем из-за присутствия разнородных атомов в подобной решетке следует предполагать и возможности взаимодействия между электронами различных сортов атомов^{41, 42}.

Наличие такого рода химической связи в твердых растворах находит отражение в характере изменения термохимических, физических и других свойствах систем из твердых растворов. Изменение этих свойств в последних трудно было бы объяснить простыми геометрическими соображениями замещения или внедрения чужеродных атомов в решетку металла-растворителя, без учета химического взаимодействия между электронами разнородных атомов в решетке твердых растворов.

От числа участвующих валентных электронов и степени их взаимодействия зависят условия образования твердых растворов, степень искажения кристаллической решетки, степень неупорядоченного распределения атомов в решетке твердого раствора. Эти же факторы, как будет показано ниже, определяют переход от твердых растворов к металлическим соединениям.

Рассмотрим какие основные факторы определяют условия образования металлических твердых растворов.

Наиболее общим и главным фактором, как правильно считает Агеев⁴³, является положение элементов в Периодической системе, определяющее электронное строение взаимодействующих атомов. Из это-

го основного фактора вытекают производные факторы, определяющие наиболее благоприятные условия для образования непрерывных твердых растворов. Таковыми являются: 1) небольшое различие атомных радиусов, значений электроотрицательности и ионизационных потенциалов,— это условие, как было показано выше, главным образом характерно для металлов-аналогов или близко расположенных в Периодической системе элементов; 2) при близких значениях указанных выше величин непрерывные твердые растворы образуются в случаях различия атомных радиусов не выше 8—10%, наиболее благоприятные условия для образования непрерывных твердых растворов: расположение металлов в одной и той же группе с одним и тем же числом валентных электронов и наличие изоморфной кристаллической решетки металлов.

По мере увеличения различия атомных радиусов металлов от 10 до 16% изменения их в ряду электроотрицательности и увеличения различия числа валентных электронов, уменьшается способность к образованию твердых растворов. При различии атомных радиусов выше 16%, и большом различии электроотрицательности и ионизационного потенциала склонность к образованию твердых растворов резко уменьшается, и при различии выше 20% не только не образуются твердые растворы, но они не смешиваются даже в расплавленном состоянии.

Рассмотренную выше связь между величинами атомных радиусов и способностью образовывать твердые растворы можно объяснить некоторой возможностью искажения кристаллической решетки металла-растворителя при замещении атомов его атомами растворимого металла. Очевидно, существует предельная степень искажения решетки, выше которой она не может находиться в стабильном состоянии. Эти вопросы были нами рассмотрены на примере твердых растворов железа⁴⁴. На рис. 3а, б, для объемноцентрированной решетки α-Fe представлена схема расположения атомов без искажения решетки (рис. 3, а) и с искажением решетки при различии атомного радиуса растворимого металла и железа, равном 15% (рис. 3, б). Из сопоставления рис. 3, а и б нетрудно понять, что при увеличении этого различия (dr) решетка растворителя деформируется; при различии атомных радиусов не более 8—10% имеется возможность непрерывно замещать атомы без нарушения стабильности решетки; при большем различии атомных радиусов (15% и выше) и большей

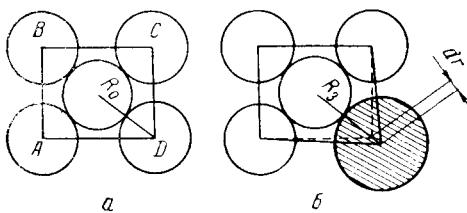


Рис. 3. Схема расположения атомов в решетке α-Fe (с объемно-центрированной решеткой) и твердых растворов на его основе: а — в решетке α-Fe; б — при замещении атомами с различием радиусов 15%

степени искажения решетки — атомы растворителя в состоянии замещаться только до определенной концентрации, при этом достигается предел растворимости и возникает новая фаза с другим типом кристаллической решетки. Аналогичные явления со смещением межатомных радиусов при образовании твердых растворов рассмотрены и в других работах^{20, 41}.

Такое представление об условиях образования твердых растворов, исходя в основном из размерного фактора, не является полным, оно должно быть связано с поведением валентных электронов, их взаимодействием в решетке твердых растворов.

Перечисленным выше условиям образования непрерывных твердых растворов больше всего удовлетворяют металлы переходных групп с незаполненным числом электронов в *d*-оболочке и имеющие наиболее близкие размеры атомных радиусов и химические свойства (см. рис. 1 и 2). Многие металлы этих групп склонны давать непрерывные твердые растворы как по группам Периодической системы с одинаковым числом внешних электронов, так и между металлами сопряженных групп с небольшим различием числа валентных электронов. Это доказывается на примерах взаимодействия металлов таких групп, как: IV — Ti, Zr, Hf; V — V, Nb, Ta; VI — Cr, Mo, W и металлов — VIII группы (подгруппа железа) Fe, Co, Ni (и подгруппа платины) Pd, Pt, Ir и др. за исключением металлов, имеющих различные типы кристаллической решетки.

Все металлы — аналоги перечисленных триад — образуют между собой непрерывные твердые растворы. Непрерывный характер твердых растворов многих из этих систем был предсказан в работе⁴⁴ и подтвержден последующими исследованиями⁴⁵. Закономерности образования непрерывных твердых растворов металлов переходных групп сохраняются также по рядам, как это можно убедиться на примерах систем: Ti—V; Ti—Cr; Zr—Nb; Nb—Mo; Nb—W и др.

В зависимости от типа кристаллической решетки этих металлов было рассчитано максимальное число подобных систем по трем классам непрерывных твердых растворов: 1) с гранецентрированной решет-

ТАБЛИЦА 2

Двойные системы металлов	Атомные диаметры металлов (Å) и различие между ними, %			Двойные системы металлов	Атомные диаметры металлов (Å) и различие между ними, %						
	I	II	различие		I	II	различие				
Непрерывные твердые растворы металлов с решеткой γ -Fe в системах:											
γ -Fe—Ni	2,52	2,49	1,2	α -Fe—Cr	2,54	2,57	1,2				
γ -Fe— β -Co	2,52	2,50	0,8	α -Fe—V	2,54	2,69	5,9				
γ -Fe—Rh	2,52	2,68	6,3	Cr—Mo	2,57	2,80	8,9				
γ -Fe—Pd	2,52	2,74	8,7	Cr—W	2,57	2,82	9,7				
γ -Fe—Ir	2,52	2,71	7,6	Cr—V	2,57	2,69	4,7				
γ -Fe—Pt	2,52	2,77	9,9	Mo—W	2,80	2,82	0,7				
β -Co—Ni	2,50	2,49	0,4	Mo—V	2,80	2,69	4,1				
β -Co—Rh	2,50	2,68	7,2	Mo—Nb	2,80	2,94	5,0				
β -Co—Pd	2,50	2,74	9,6	Mo—Ta	2,80	7,94	5,0				
β -Co—Ir	2,50	2,71	8,4	W—V	2,82	2,69	4,8				
β -Co—Pt	2,50	2,77	10,8	W—Nb	2,82	2,94	4,3				
Ni—Rh	2,49	2,68	7,6	W—Ta	2,82	2,94	4,3				
Ni—Pd	2,49	2,74	10,0	V—Nb	2,69	2,94	9,3				
Ni—Ir	2,49	2,71	8,8	V—Ta	2,69	2,94	9,3				
Ni—Pt	2,49	2,77	11,2	Nb—Ta	2,94	2,94	0,0				
Rh—Pd	2,68	2,74	2,2	Непрерывные твердые растворы металлов с решеткой α -Fe в системах:							
Rh—Ir	2,68	2,71	1,1	β -Ti— β -Sc	2,93	3,28	9,3				
Rh—Pt	2,68	2,77	3,3	α - и β -Ti— α - и β -Zr	2,93	3,19	8,9				
Pd—Ir	2,74	2,71	1,1	α - и β -Ti— α - и β -Hf	2,93	3,17	8,2				
Pd—Pt	2,74	2,77	1,1	α - и β -Zr— α - и β -Hf	3,19	3,28	0,6				
Ir—Pt	2,71	2,77	2,2	β -Zr— β -Sc	3,19	3,28	5,6				
				β -Hf— β -Sc	3,17	3,02	5,0				
				Os—Ru	2,68	2,70	0,8				
				Os—Re	2,68	2,75	2,6				
				Ru—Re	2,70	2,75	1,9				

кой (γ -Fe); 2) объемноцентрированной решеткой (α -Fe); 3) гексагональной решеткой (α -Ti).

Системы с непрерывными твердыми растворами среди металлов переходных групп по этим трем классам приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, металлы — ближайшие аналоги способны давать непрерывные твердые растворы даже при различии атомных радиусов до 10—11% (Ni—Rh, Ni—Ig и некоторые другие), что

свидетельствует о преимущественном влиянии положения элементов в Периодической системе и сходства химических свойств на характер их взаимодействия.

Ряд систем из этих металлов к моменту публикации работы⁴⁴ не был изучен, и непрерывность твердых растворов была высказана предположительно. В настоящее время многие из них экспериментально изучены, и доказана непрерывность твердых растворов в этих системах⁴⁵.

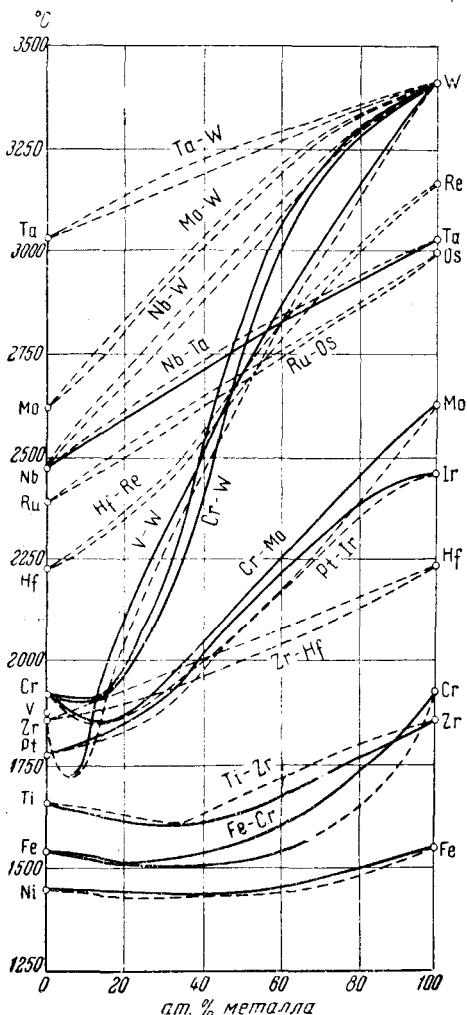
Системы с непрерывными твердыми растворами, приведенные в табл. 2, относятся к наиболее тугоплавким металлам. Некоторые характерные диаграммы плавкости систем приведены на рис. 4. Здесь в качестве примеров показаны системы с решеткой γ -Fe (Fe—Ni; Pt—Ig); с решеткой α -Fe (Fe—Cr; Cr—Mo, Cr—W и др.) и с решеткой α -Ti (Ti—Zr; Zr—Hf; Ru—Os).

Склонность к образованию непрерывных твердых растворов по группам элементов наряду с металлами переходных групп проявляется также и в других группах в случае небольшого различия атомных радиусов и сходства электронного строения атомов данной группы. Это правило действительно как для весьма электроположительных, так и весьма электроотрицательных металлов, включая даже отдельные металлоиды.

Например, из электроположительных такие пары металлов, как K, и Rb; Rb и Cs; Ca и Sr; Ca и Ba;

Рис. 4. Диаграммы плавкости систем металлов переходных групп, образующих непрерывные твердые растворы

Va и Sr и из электроотрицательных Sb, Sb и As с очень малым различием атомных радиусов и сходством других свойств (см. рис. 1—2) образуют между собой непрерывные твердые растворы⁴⁵. Взаимное замещение атомов германия и кремния, сурьмы и мышьяка в кристаллической решетке этих веществ основано на близости атомных радиусов, равном числе валентных электронов и одинаковом типе кристаллов. Характерно еще то, что германий и



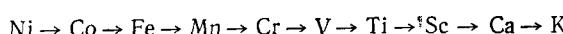
кремний — ближайшие аналоги — образуют непрерывные твердые растворы, несмотря на то, что один из них является металлом, а другой типичным металлоидом.

Вместе с тем в тех же группах большое различие атомных радиусов, значений ионизационных потенциалов и электроотрицательности, например, в элементах одних и тех же групп: С и Si, Bi и As, даже при одинаковом числе валентных электронов, не способствует образованию между ними твердых растворов⁴⁵.

Тенденция к ограничению предельных концентраций твердых растворов в системах возрастает по мере перехода от металлов-аналогов к металлам других групп, отличным по своим металлохимическим свойствам: по атомным радиусам, электроотрицательности и числу валентных электронов.

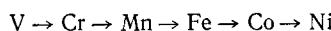
Так, например, склонность к образованию твердых растворов для одного и того же металла (например VIII группы) с металлами IV периода уменьшается справа налево от этой группы, а для металла IV группы наоборот — слева направо. Это можно показать на примерах Ni (VIII группа) и Ti (IV группа).

Уменьшение растворимости металлов в никеле выражается в виде следующего ряда:



Растворимость, ат. % 100 100 100 50 43 15 Неизв. —нераст.

В ряду этих элементов от Со до Mn никель образует непрерывные твердые растворы; от Cr до Sc — только ограниченные, причем растворимость снижается от Cr к Ti и Sc, с Ca и K никель вовсе не взаимодействует. Это находится в полном соответствии со сходством и различием металлохимических свойств этих металлов с никелем. Для титана — металла IV группы — имеет место обратная картина. Растворимость элементов в β -титане уменьшается по следующему ряду:



Растворимость, в Ti, ат. % 100 100 28 20 13 10

Титан β -модификации с V и Cr образует непрерывные твердые растворы, а с Mn, Fe, Co, Ni — только ограниченные. При этом предельная концентрация ограниченно растворимых металлов в β -титане, как видно из ряда растворимости, также последовательно уменьшается от марганца к никелю, т. е. по мере увеличения различия металлохимических свойств этих металлов и титана.

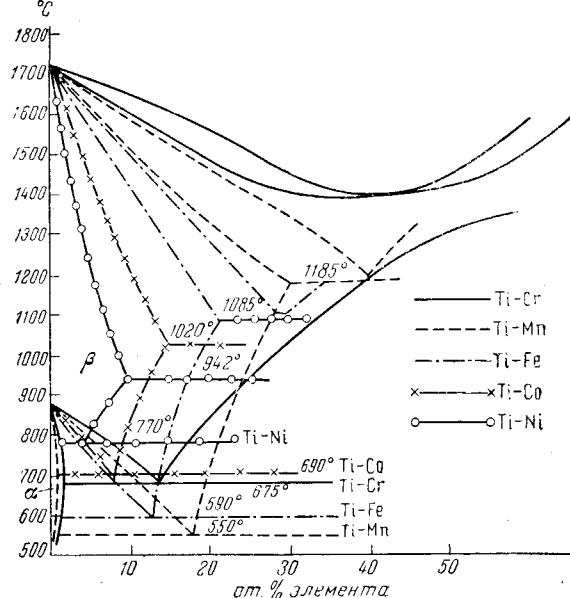


Рис. 5. Диаграммы плавкости и предельной растворимости систем β -Ti с Cr, Mn, Fe, Co и Ni

На рис. 5 приведены системы титана β -модификации с рядом элементов от Cr до Ni. Как видно из рис. 5, при непрерывной растворимости Cr в β -Ti растворимость других металлов при температуре эвтектики последовательно понижается в ряду $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$. В соответствии с этим понижается и температура кристаллизации эвтектики в этих системах. Строгая последовательность уменьшения растворимости в β -титане в ряду $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$ соответствует удалению этих элементов IV периода от положения титана, постепенному увеличению числа электронов в незаполненной d -электронной оболочке и возрастанию различия атомных радиусов титана и этих элементов. Такие закономерности изменения предельной растворимости можно показать на примерах многих других металлов.

Таким образом, исходя из основных физико-химических факторов, определяющих характер взаимодействия металлов, можно дать классификацию образования твердых растворов на основе многих металлов Периодической системы. Это было рассмотрено по отношению ко многим металлам: серебру и меди²⁰, магнию и алюминию^{46, 47}, железу и никелю^{46, 48}, хрому и титану^{49, 50}. В последнее время был рассмотрен вопрос о растворимости элементов в марганце⁵¹ и более общие вопросы металлохимии ниобия и ванадия, включая и вопросы растворимости элементов в этих металлах^{52, 53}.

Значение взаимной растворимости металлов в двойных системах облегчает задачу изучения равновесий многокомпонентных металлических систем с твердыми растворами. По данным поведения металлов в двойных системах можно заранее рассчитывать предельные концентрации сплавов во многокомпонентных системах и синтезировать сложные составы твердых растворов. Такого рода расчеты нами были выполнены при синтезе 4-, 6-, 15-, 16-компонентных твердых растворов на основе никеля⁵⁴ и 5-, 9-, 10-компонентных твердых растворов на основе α -Ti⁵⁵. Многие свойства подобных сложных твердых растворов значительно выше свойств чистых металлов и твердых растворов двойных систем. Создание подобных многокомпонентных твердых растворов и изучение их свойств представляют большой теоретический и практический интерес.

5. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одной из характерных реакций в металлохимии является образование различного рода соединений металлов друг с другом или с металлоидами. Продукты подобных взаимодействий были названы металлическими соединениями или металлидами⁸. Эти названия относятся ко всем соединениям металлов, обладающим не только металлическим, но и ковалентным типом связи. Проблеме образования металлидов, вопросам их классификации, структуры, а также обзору исследований в этом направлении, кроме перечисленных выше работ²⁴⁻²⁹, посвящены многие другие исследования⁵⁶⁻⁶¹.

Исходя из общей точки зрения классификации химических соединений, изложенных в трудах Курнакова^{8, 14, 15}, металлические соединения можно разделить на два основных типа: 1) соединения переменного состава (бертоллиды); 2) соединения постоянного состава (дальтониды).

Эти два типа соединений металлов являются теперь общепризнанными и этими названиями широко пользуются в неорганической химии, металловедении и физике металлов. Ими охватываются не только металлические соединения, которые образуются при кристаллизации из жидких расплавов, но и соединения, которые возникают в резуль-

тате превращений твердых растворов (см. ниже). К числу бертоллидов и дальтонидов относится большая группа соединений металлов, образованная с участием металлоидов с малыми атомными радиусами такими, как углерод, азот, кислород и водород, а также соединения с ковалентным типом связи с полупроводниковыми свойствами. Многие соединения, получившие названия — карбиды, натриды и частично субоксиды и гидриды относятся к фазам внедрения и имеют типично металлические свойства.

Исходя из большого разнообразия соединений, среди которых преобладают металлиды переходных металлов, в работе⁶² критически обсуждены вопросы классификации тугоплавких соединений. Подобные соединения автором разделены на следующие три класса: 1) взаимные соединения металлов (собственно — металлиды); 2) металлоподобные соединения (карбиды, нитриды, фосфиды и др.); 3) взаимные соединения металлоидов (неметаллические соединения бора с углеродом, углеродом с кремнием и др.).

Предложенная классификация также основана на закономерностях изменения характера химической связи в зависимости от положения элементов в Периодической системе. К первому классу отнесены соединения металлов с металлами — металлиды в чистом виде; среди них могут быть соединения: бериллиды, алюминиды, станиды, антимониды и многие другие. Во втором классе также имеются соединения, обладающие металлическим типом связи. Соединения, относящиеся к первому и второму классам, как правило, имеют сравнительно простое кристаллическое строение и относятся к кубической гексагональной или тетрагональной сингонии с плотной упаковкой атомов. Все эти соединения относятся к объектам исследования металлохимии. Некоторые соединения второго класса, с преобладающей концентрацией атомов металлоидов, и взаимные соединения металлоидов относятся к неметаллическим соединениям. В них проявляется ковалентный или даже ионный тип химической связи. Многие из них имеют сложную кристаллическую структуру, обладают полупроводниковыми свойствами, высоким электросопротивлением.

В равновесных системах соединения участвуют как независимые компоненты и на диаграммах состав — свойство, за исключением бертоллидов, выделяются особыми сингулярными точками.

Признак сингулярности свойств характерен для соединений постоянного состава как образованных при кристаллизации расплавов, так и в результате превращений твердых растворов.

Рассмотрим металлические соединения, которые образуются в результате распада твердых растворов. Впервые (в 1914 г.) подобные соединения были открыты Курнаковым при медленном охлаждении непрерывных твердых растворов системы Au—Cu⁵⁶. В этой системе им

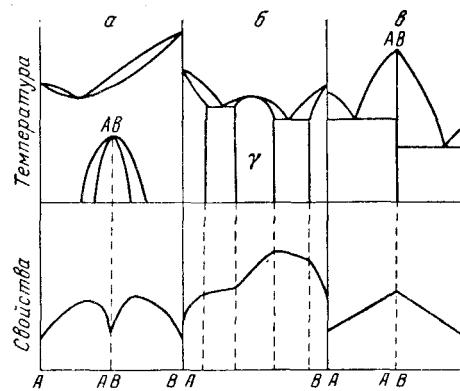


Рис. 6. Схематические диаграммы равновесия металлических систем с тремя типами соединений: *а* — с соединением Курнакова; *б* — с соединением бертоллидного типа; *в* — с соединением дальтонидного типа

были установлены два соединения AuCu_3 и AuCu . Впоследствии подобные соединения были открыты во многих твердых растворах и они, в честь первооткрывателя, получили название соединения Курнакова²⁶. Все эти соединения, в отличие от твердых растворов, характеризуются упорядоченным распределением атомов в решетке этих соединений.

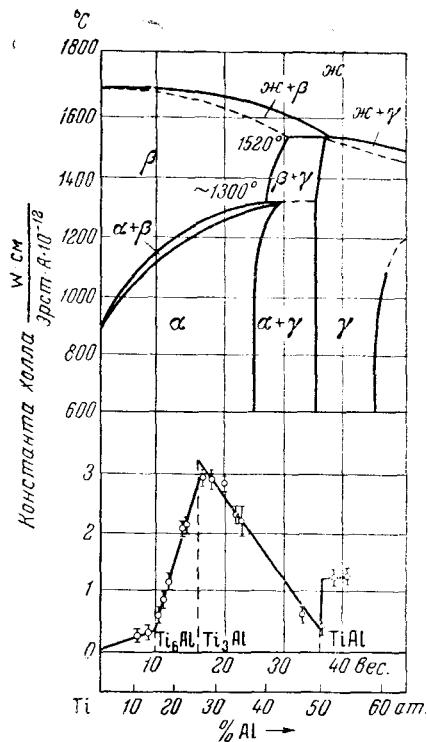


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Ti—Al и изменение константы Холла в зависимости от состава

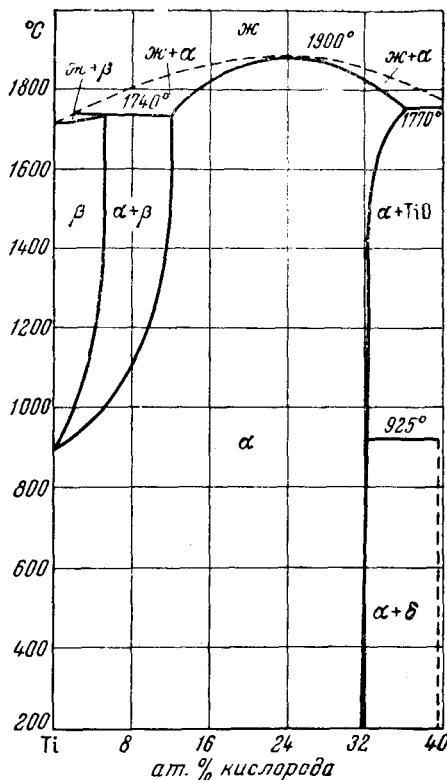


Рис. 8. Диаграмма равновесия системы Ti—O с широкой областью α-твердых растворов титана (по литературным данным)

В настоящее время можно считать исключением те системы с непрерывными твердыми растворами, в которых не образуются соединения. В курсах по физико-химическому анализу^{14, 15} и в ряде докладов на упомянутом выше симпозиуме²⁹ эти металлические образования отнесены к самостоятельным фазам — соединениям на диаграммах равновесия (см. рис. 6, а) — они имеют области гомогенности, а составы соединений выделяются сингулярными точками. Такого рода соединения образуются не только в среде непрерывных твердых растворов, но и в системах с ограниченными областями твердых растворов. Примерами подобных соединений являются: VNi_3 ; VCo_3 ; MnAu_3 ; MgAg_3 ; Au_3Zn ; Cu_3Zn ; Fe_3Al и многие другие.

К числу открытых в последнее время подобных соединений относятся Ti_6Al и Ti_3Al , которые образуются из ограниченных α-твердых растворов алюминия в титане⁶². На рис. 7, по результатам наших исследований, представлена диаграмма равновесия (верхняя часть) этой системы, а в нижней части изменение эффекта Холла в зависимости от состава длительно отожженных сплавов. Как видно из рис. 7, соедине-

нение Ti_6Al характеризуется изломом кривой, а Ti_3Al максимальной точкой пересечения двух кривых. Образование подобных соединений в системе Ti—Al характеризуется резким изменением свойств сплавов этой системы, что позволило выяснить некоторые аномалии в изменении механических и других свойств этих сплавов.

В развитие идей Курнакова о важной роли твердых растворов в образовании различного рода соединений нами было высказано предположение о возможном существовании субокислых соединений титана в среде широкой области α -твердых растворов титана с кислородом. Подробным исследованием сплавов системы титан—кислород (до 35 ат.-% кислорода) в последнее время экспериментально установлено, что в системе Ti—O из α -твердых растворов титана образуются два, ранее неизвестных в этой системе, соединения Ti_6O и Ti_3O ⁶³. Оба эти соединения обладают металлическими свойствами, имеют гексагональную решетку, а соединение Ti_3O на рентгенограмме имеет сверхструктурные линии, характеризующие упорядоченную структуру. Другие же, ранее известные соединения Ti_2O_3 и TiO_2 относятся к валентного типа соединениям. Вновь открытые соединения Ti_6O и Ti_3O можно отнести к фазам внедрения, они являются пока единственными примерами образования из ограниченных твердых растворов соединений, содержащих атомы кислорода.

На основе этих данных, вместо ранее известной диаграммы равновесия системы Ti—O (рис. 8) с широкой областью α -твердых растворов титана, была предложена⁶³ другая диаграмма равновесия (см. рис. 9), где показаны два новых соединения Ti_6O и Ti_3O . Аналогичного рода соединения типа субокислов можно ожидать и в других системах химически активных металлов с ограниченной растворимостью кислорода, в частности в таких системах как Zr—O, Hf—O, V—O, Nb—O и др.; с этой точки зрения изучение этих систем представляет интерес.

Открытие этих соединений имеет большое значение для понимания строения и физико-химической природы титановых, циркониевых и других сплавов, содержащих повышенный процент кислорода и выяснения вопросов влияния кислорода на механические и другие свойства этих металлов.

Образование металлических соединений и их относительная устой-

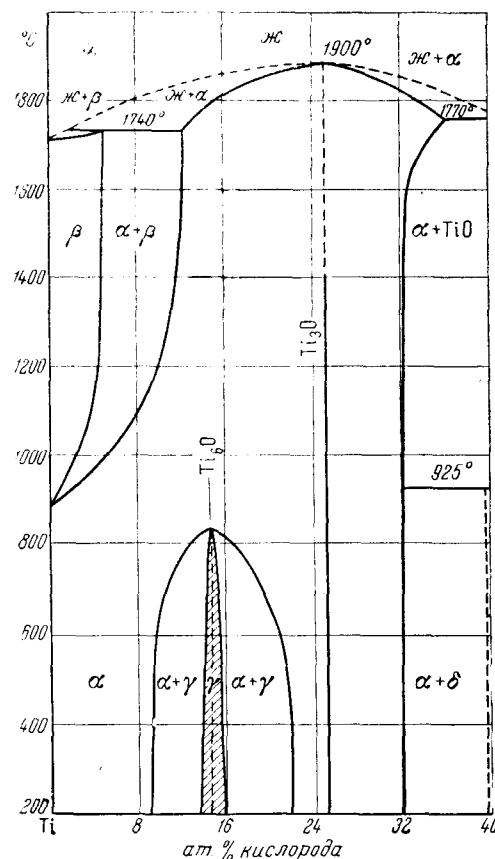


Рис. 9. Диаграмма равновесия системы Ti—O с образованием соединений Ti_6O и Ti_3O (по результатам новых исследований)

чивость зависит от степени различия химических свойств (электроотрицательности, ионизационных потенциалов) взаимодействующих элементов. О степени устойчивости металлидов, прочности химической связи, как и вообще химических соединений, можно судить по теплотам их образования⁶⁴⁻⁶⁶.

Из анализа имеющегося материала следует, что наименее устойчивы соединения металлов-аналогов с незначительным различием химических свойств участвующих в соединении разнородных атомов. С этой точки зрения, наименее стойкими соединениями являются соединения Курнакова с упорядоченной структурой, которые образуются из твердых растворов металлов-аналогов. Например, приведенное выше соединение AuСi имеет теплоту образования 0,37 ккал/моль, а соединение FeCr, тоже образующееся из твердых растворов системы Fe—Сr, имеет теплоту образования 0,78 ккал/моль.

Нами приведено специальное исследование и установлены закономерности изменения теплот образование соединений никеля состава $MeNi_3$ с рядом металлов, в которых по отношению к никелю постепенно возрастает различие электроотрицательности.

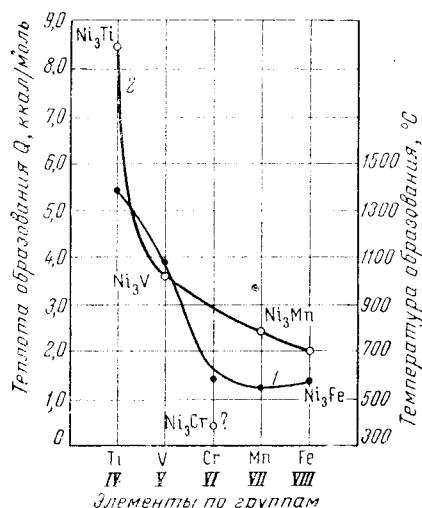
На рис. 10 по результатам этих исследований⁶⁷ приведены и температуры образования соединений никеля с металлами: Fe, Mn, Cr, V и Ti, расположенные в VIII, VII, VI, V и IV группах одного и того же ряда Периодической системы элементов. В соответствии с возрастанием различия свойств электроотрицательного никеля с электроположительными металлами Fe, Mn, Cr, V и Ti (см. табл. 1), возрастает устойчивость соединений никеля одного и того же состава — $MeNi_3$ с этими металлами в следующем порядке: $FeNi_3$ — $MnNi_3$ — $CrNi_3$ — VNi_3 — $TiNi_3$.

Рис. 10. Температуры (1) и теплоты (2) образования соединений состава $MeNi_3$: никеля — с железом, марганцем, хромом, ванадием и титаном

ля с электроположительными металлами Fe, Mn, Cr, V и Ti (см. табл. 1), возрастает устойчивость соединений никеля одного и того же состава — $MeNi_3$ с этими металлами в следующем порядке: $FeNi_3$ — $MnNi_3$ — $CrNi_3$ — VNi_3 — $TiNi_3$.

Некоторое нарушение в последовательности изменения кривых на примере соединения $CrNi_3$ требует дополнительного изучения. Характерно, что первые четыре соединения образуются из твердых растворов и относятся к соединениям Курнакова, а $TiNi_3$ — наиболее стойкое из всех соединений, имеет наиболее высокие теплоту и температуру образования и кристаллизуется из жидкой фазы. Следует заметить, что различные условия их образования (из твердой или жидкой фазы) не оказывает влияния на последовательность изменения свойств. Этим доказывается общность установленной закономерности о том, что степень устойчивости и последовательность в изменении прочности химической связи металлических соединений зависит от положения взаимодействующих элементов в Периодической системе.

Рассмотрим некоторые вопросы образования соединений переменного состава — бертоллидов. Они характеризуются наличием областей однородности и отсутствием на диаграммах состав — свойство ярко выраженных сингулярных точек, отвечающих ординатам составов этих соединений (см. рис. 6, б). В общей системе металлических соединений



бертоллиды по своей устойчивости располагаются между соединениями Курнакова и соединениями типа дальтонидов. Имеются примеры, когда из соединений типа бертоллидов, устойчивых при высоких температурах, при понижении температуры образуются соединения Курнакова. Ярким примером подобного типа является в системе Cu—Zn переход высокотемпературной β -фазы (бертоллида) при охлаждении в β' -фазу CuZn — соединение Курнакова. Составы и кристаллическое строение подобных соединений часто определяются отношением внешних электронов к числу атомов в решетке соединения. Эти соединения получили название — электронные соединения. Квантовая теория подобных соединений рассмотрена в работах^{19, 20, 68}. Эти фазы образуются преимущественно при взаимодействии металлов подгруппы B, близко расположенных друг к другу в Периодической системе, имеющих небольшую разность электроотрицательности.

Можно указать на отдельные примеры образования подобных фаз в системах на основе металлов I группы (Cu, Ag, Au) с металлами II группы (Zn, Cd, Hg), III группы (Tl, In, Ga), V группы (Bi; Sb) и др. В некоторых случаях имеет место образование подобных соединений этих металлов при взаимодействии с металлами переходных групп⁴⁶. Свойства в зависимости от состава в области этих соединений изменяются по плавной кривой, как это показано на рис. 6, б.

При все возрастающем различии химических свойств взаимодействующих элементов, в соответствии с увеличением разности электроотрицательности, различия ионизационных потенциалов и числа валентных электронов среди металлов увеличиваются склонность к образованию второго типа металлических соединений — дальтонидов. Они на диаграммах состав — свойство характеризуются сингулярными точками, как это показано на рис. 6, в.

Особенно характерно это для взаимодействия наиболее электроположительных металлов I и II групп с наиболее электроотрицательными металлами II — VI групп подгруппы B. В этом отношении оправдываются высказывания Курнакова⁸ о том, что щелочные и щелочноzemельные металлы как главные носители основных или металлических свойств в наибольшей степени способны к образованию различных

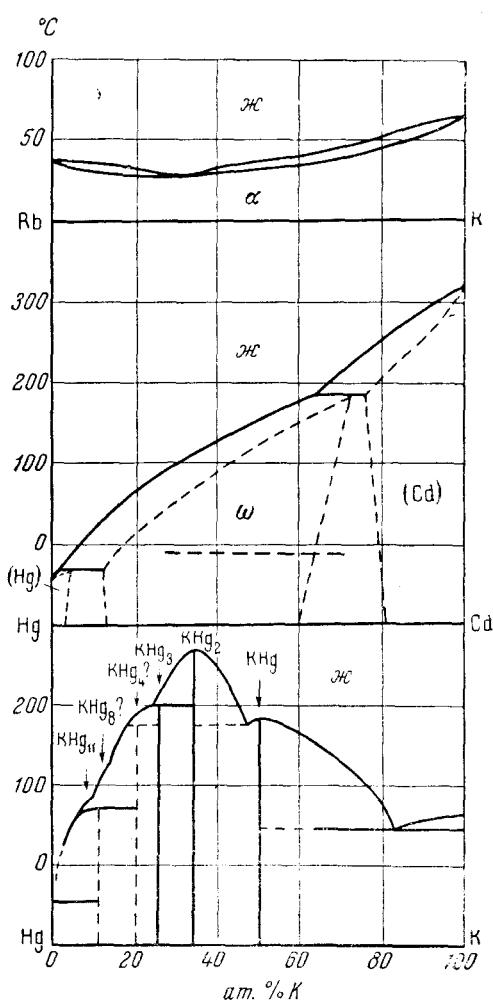


Рис. 11. Диаграммы состояния систем двух металлов-аналогов (K—Rb и Hg—Cd) и металлов разных подгрупп (K—Hg)

соединений с тяжелыми (наиболее электроотрицательными) металлами Hg; Zn; Cd; Pb; Sn; Bi.

Последовательность перехода от металлических растворов через системы с бертоллидными соединениями к металлическим системам с образованием дальтонидов можно показать на примерах двойных систем из металлов-аналогов, и металлов, отличных по своим химическим свойствам. На рис. 11, по данным⁴⁵, приведены двойные системы с образованием непрерывных твердых растворов двух ближайших аналогов электроположительных металлов I группы К с Rb, ограниченных твердых растворов на основе металлов и бертоллидной фазой (ω) в системе из двух электроотрицательных металлов Hg—Cd и без образования твердых растворов, но с шестью соединениями постоянных составов в системе, составленной из наиболее электроположительного К и наиболее электроотрицательного металла — Hg. Все эти соединения: KHg₁₁; KHg₈; KHg₄; KHg₃; KHg₂ и KHg имеют температуры плавления более высокие, чем составляющие их металлы; они характеризуются металлическим типом связи и относятся к типичным металлидам.

Однако в некоторых системах металл — металлоид, в зависимости от концентрации электроотрицательного элемента, образующиеся соединения имеют различные типы химической связи^{31, 65, 66}. Например в системе Ti—O в ряду соединений Ti₆O, Ti₃O, TiO, Ti₂O₃ и TiO₂ первые два относятся к металлическим, TiO имеет ковалентную связь, а в соединениях Ti₂O₃ и TiO₂ преобладает ионная связь.

Многие соединения, например электроположительного магния, с электроотрицательными элементами характеризуются переходом от металлического характера связи в ковалентный и ионный по мере увеличения различия химических свойств взаимодействующих с магнием элементов. Это можно наблюдать в ряду соединений магния с элементами IV группы Pb; Sn; Ge и Si. Прежде всего следует отметить, что в данном случае все соединения магния с этими элементами отвечают валентным соотношениям. Составы этих соединений отвечают общей формуле Mg₂X. По мере увеличения электроотрицательности элементов от Pb к Si происходит переход от чисто металлической связи, характерной для Mg₂Pb, к ковалентной (Mg₂Sn, Mg₂Ge и Mg₂Si).

Этот же переход и постепенное изменение типа связи имеется в ряду соединений магния с элементами третьего периода: Mg₃Al₂; Mg₂Si; Mg₃P₂; MgS и MgCl₂. Как видно из составов этих соединений, они также подчиняются правилу валентности. Элементы Al, Si, P, S, Cl, входящие в их составы, показывают возрастание значений электроотрицательности и потенциала ионизации (см. табл. 1 и рис. 2). Из серии этих элементов только Al относится к металлам, а остальные являются металлоидами. Хотя Al и расположен в III периоде вблизи с Mg, но по электроотрицательности (см. табл. 1) он далеко расположен от электроположительного магния. В соответствии с этим алюминий с магнием образует ряд соединений и в том числе Mg₃Al₂. Все эти соединения относятся к типично металлическим, последующие три соединения Mg₂Si, Mg₃P₂ и MgS обладают ковалентной связью и относятся к полупроводниковым соединениям с возможным наличием некоторой доли ионной связи. Последнее в этом ряду соединение MgCl₂ представляет собой типичное соединение с ионным характером связи.

В соответствии с возрастанием различия химических свойств магния с рядом перечисленных выше элементов по группам или по периодам возрастает прочность химической связи соединений магния. Это находит отражение в повышении теплот образование и температур

плавления этих соединений одного и того же стехиометрического состава, как это видно из табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Теплоты образования соединений магния с различными элементами

Соединения с элементами IV B группы	Q , ккал/моль	Соединения с элементами VI B группы	Q , ккал/моль	Соединения с элементами III периода	Q , ккал/моль
Mg_2Pb	4,2	$MgTe$	25,0	Mg_2Si	6,3
Mg_2Sn	6,1	$MgSe$	30,0	Mg_3P_2	25,6
Mg_2Ge	6,1	MgS	42,2	MgS	42,2
Mg_2Si	6,3	MgO	73,0	$MgCl_2$	51,1

В табл. 3 приведены данные по изменению теплот образование (Q , ккал/моль) соединений магния с элементами, у которых последовательно возрастает различие электроотрицательности (по отношению к магнию).

Общее ознакомление со значениями теплот образование соединений показывает, что металлиды обладают значительно меньшей теплотой образования, чем соединения с ковалентным или ионным типом связи. Во всех трех столбцах теплота образования соединений возрастает сверху вниз в соответствии с возрастанием электроотрицательности взаимодействующих элементов от Pb до Si для IV (подгруппы B), от Te до O для VI (подгруппа B) и от Si до Cl для III периода.

Степень устойчивости металлидов связана также с температурой плавления этих соединений. Максимальной прочности химической связи, как правило, соответствует максимальная температура плавления. Это иллюстрируется показанными на рис. 12 прямыми линиями, соединяющими температуры плавления соединений Mg с Pb, Sn, Ge и Si.

В соответствии с приведенными выше теплотами образования соединения Mg_2Pb ; Mg_2Sn ; Mg_2Ge и Mg_2Si происходит закономерное повышение температур их плавления. На рис. 12, по аналогии с соединениями магния по литературным данным⁴⁵, нанесены также температуры плавления соединений лития со свинцом и оловом. Эти точки также показывают повышение температуры плавления соединения от Li_4Pb до Li_4Sn .

Экстраполируя прямую линию до предполагаемых соединений Li_4Ge и Li_4Si (литературных данных нет), можно определить температуры плавления этих предполагаемых соединений. Они должны быть равными для $Li_4Ge \sim 870^\circ$ и для $Li_4Si \sim 980^\circ$.

Установленные выше закономерности изменения теплот образование и температур плавления соединений металлов в зависимости от

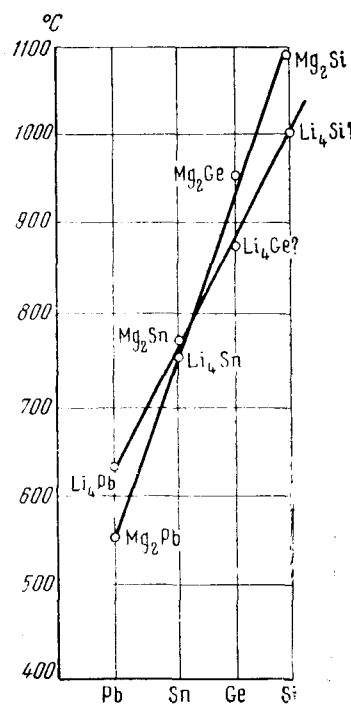


Рис. 12. Температуры плавления соединений магния и лития с элементами IV B группы

положения взаимодействующих элементов в Периодической системе должны быть действительны для многих металлидов и металлоподобных соединений. Это можно показать на ряде примеров соединений металлов с металлами и металлов с металлоидами. Такие закономерности установлены на примерах последовательного изменения типа химической связи и теплот образование боридов⁶⁹, карбидов⁷⁰, силицидов⁷¹, фосфидов⁷² и других соединений металлов с металлоидами.

По литературным данным⁶⁹⁻⁷¹ в табл. 4 приводятся сведения по теплотам образования (Q , ккал/моль) некоторых боридов и карбидов металлов переходных групп (IV и V групп) одних и тех же стехиометрических составов.

Хотя по боридам этих металлов нет полных сведений, тем не менее из приведенных в табл. 4 данных можно сделать заключение о последовательном повышении теплот образования этих соединений по мере увеличения значения электроположительности металла, входящего в их состав. Наиболее интересны в этом отношении соединения фосфора с металлами.

Исходя из основных свойств атомов фосфора — большего его атомного радиуса и меньшей электроотрицательности, чем его аналога — азота, авторы работы⁷² отмечают, что соединения фосфора с переходными металлами не относятся к фазам внедрения (за исключением фосфидов лантаноидов); фосфиды металлов по значению электроотрицательности должны иметь гораздо меньшую долю ионной связи, чем нитриды, и меньшую металличность, чем арсениды, антимониды и висмутиды. Кроме того, фосфиды имеют большую склонность к образованию металлических соединений, чем сера.

ТАБЛИЦА 4
Теплоты образования некоторых боридов и карбидов металлов

Группа	Бориды		Карбиды		Группа	Бориды		Карбиды	
	составы	Q , ккал/моль	составы	Q , ккал/моль		составы	Q , ккал/моль	составы	Q , ккал/моль
IV	TiB ₂	70,2	TiC	43,8	V	VB ₂	—	VC	30,2
	ZrB ₂	78,0	ZrC	44,4		NbB ₂	36,0	NbC	33,6
	HfB ₂	—	HfC	81		TaB ₂	> 52	TaC	36,0

С уменьшением числа атомов фосфора в фосфидах переходных металлов роль связей Me—P и P—P уменьшается и возрастает связь Me—Me и, как для карбидов и нитридов, при этом происходит усиление металлических свойств фосфидов.

В соответствии с большей долей металлического типа связи в фосфидах, чем в нитридах, теплоты образования первых должны быть меньше, чем вторых. Это связано с меньшим ионизационным потенциалом и электроотрицательностью фосфора, чем азот.

ТАБЛИЦА 5
Теплоты образования фосфидов группы железа

Соединение	Q , ккал/моль	Соединение	Q , ккал/моль	Соединение	Q , ккал/моль
Fe ₃ P	13,1	Co ₂ P	28,45	Ni ₅ P ₂	17,4
Fe ₂ P	19,25	CoP	34,0	Ni ₂ P	19,2
FeP	29,0	CoP ₃	64,0	NiP ₂	38,0
FeP ₂	42,0			NiP ₃	45,2

фосфидов с меньшим числом атомов фосфора к фосфидам с большим числом последних возрастает теплота образования (Q , ккал/моль) фосфидов, как это видно для фосфидов железа, кобальта и никеля из приведенной ниже табл. 5.⁷²

Эти данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения числа атомов фосфора в соединениях возрастает число связей Р—Р и Р—Ме и начинают преобладать ковалентные и ионные связи. Они повышают прочность связи и вызывают увеличение теплот образование подобных соединений.

Некоторая последовательность в изменении характера химической связи сульфидов в зависимости от электронного строения редкоземельных металлов и серы была установлена в работе⁷³. При этом было отмечено, что в сульфидах металлизация связи может происходить в большей степени, чем в нитридах соответствующих металлов. Это объясняется тем, что сера, так же как фосфор, мышьяк и углерод, имеет меньший ионизационный потенциал, чем азот (см. рис. 2). Вследствие этого в сульфидах этих металлов одного и того же стехиометрического состава можно ожидать большей степени коллективизации электронов металла и серы и металлизации связи, чем в нитридах. Однако и в сульфидах наряду с металлической сохраняется в какой-то степени ковалентный и ионный типы связи. При этом следует сказать, что и в сульфидах, как и фосфидах, по мере увеличения числа атомов серы в соединениях возрастает доля ковалентной и ионной связи. Например моносульфид тория ThS является типичным металлическим соединением⁷⁴, а Th₂S₃, Th₄S₇, ThS₂ относятся к соединениям с ковалентной и частичной ионной связью.

Рассмотренные выше вопросы изменения характера химической связи металлидов в зависимости от физико-химической природы атомов, входящих в составы этих соединений, показывают важное значение металлохимических свойств элементов в образовании различных типов соединений. Прочностью химической связи в подобных соединениях определяются многие их физические, механические и другие свойства.

6. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Одно из важных направлений работ в области металлохимии — изучение кристаллохимических реакций в металлических системах^{28, 74}. Под этим мы подразумеваем разнообразные реакции, связанные с фазовыми превращениями в металлических системах и с поверхностными реакциями в твердом (кристаллическом) состоянии. В отличие от обычных химических реакций в жидкой и газообразной средах, которые в основном являются гомогенными, эти реакции по своей сути гетерогенны и протекают в кристаллической среде, поэтому мы их называем кристаллохимическими. Многие из этих вопросов связаны с общим развитием химии твердого тела.

К кристаллохимическим реакциям относятся: 1) реакции образования соединений Курнакова из твердых растворов; 2) реакции образования соединений или других фаз из пересыщенных твердых растворов; 3) эвтектоидные и перитектоидные реакции; 4) поверхностные реакции (окисление, восстановление и другие реакции в твердом состоянии); 5) твердофазные реакции между порошками металлов и металлоидов.

Кристаллохимические реакции носят преимущественно атомный, а не молекулярный характер⁷⁵. Они связаны с перемещениями атомов,

взаимным их обменом в кристаллической среде. Скорости этих реакций связаны с диффузионными процессами. Диапазон времени протекания подобных реакций необычайно широк, они могут протекать мгновенно (мартенситные превращения) и могут длиться сотнями, тысячами и миллионами часов вплоть до геологических времен (низкотемпературные процессы распада пересыщенных твердых растворов и др.).

Скорости реакции в твердом состоянии зависят от многих факторов равновесия. Прежде всего они зависят от химического состава и кристаллического строения реакционной среды, температуры и давления. Эти факторы могут ускорять или уменьшать скорости реакций. Установлено, например, что химические индивиды в этих процессах на диаграммах «состав — время реакции» выявляются сингулярными точками. На основании этого в работе⁷⁶ было доказано, что изменение времени или скорости реакции в металлических системах в зависимости от состава может быть одним из методов физико-химического анализа. С вопросами кристаллохимических реакций связаны исследования реакционной способности металлических сплавов (твердых растворов, металлидов, гетерогенных сплавов). В твердых растворах и соединениях проявляются свойства химического пассивирования, потеря реакционной способности сплавов при нормальных и высоких температурах. На основе этих свойств созданы и разработаны многие коррозионностойкие и жаростойкие металлические материалы. Они во многих случаях представляют собой однородные твердые растворы металлов или металлиды. По химической стойкости такие материалы в сотни раз превышают те же свойства исходных компонентов.

Одной из особенностей кристаллохимических реакций является то, что вследствие протекания их в твердом состоянии при различных условиях в них фиксируются промежуточные состояния неоконченных процессов с метастабильной структурой образующихся соединений или фаз. Такого рода фазы, находящиеся в стадии их образования и становления, имеют различные степени дисперсности, атомы в этих условиях не находятся в равновесных узлах кристаллической решетки. Вследствие такого неравновесного состояния, они становятся активными и более реакционноспособными, чем атомы в твердых растворах и соединениях в равновесном состоянии. Блестящим подтверждением этого является высокая каталитическая активность ряда метастабильных состояний металлических твердых растворов и соединений⁷⁷.

В данной работе нет возможности дать подробную характеристику кристаллохимических реакций и провести более или менее полный литературный обзор. Ограничимся здесь только кратким рассмотрением некоторых типов кристаллохимических реакций.

Как было указано выше, многие твердые растворы (непрерывные и ограниченные) способны к реакциям образования соединений Курнакова, имеющим, как правило, другой тип кристаллической структуры, чем структура твердого раствора, из которого оно образуется. Атомы в решетке этих соединений располагаются упорядоченно в отличие от неупорядоченной структуры твердых растворов. Составы этих соединений на диаграммах состав — свойство выделяются сингулярными точками и имеют область распространения. Классическим примером подобных диаграмм равновесий является экспериментально изученная система медь — золото (см. рис. 13), где показаны два соединения Cu_3Au и CuAu ^{45, 56}. Оба эти соединения, образующиеся из твердых растворов, характеризуются сингулярными точками на диаграммах состав — удельное электросопротивление и твердость (см. рис. 13).

Случаи образования соединений Курнакова многочисленны⁴⁵ и в настоящее время можно утверждать, что являются исключением те системы твердых растворов, в которых при определенных условиях не обнаруживаются подобного рода соединения.

Многие ограниченные твердые растворы в металлических системах имеют переменную растворимость в твердом состоянии. Как правило, эта растворимость является максимальной при температурах перехода из твердого в жидкое состояние (в точке солидуса) и она уменьшается при понижении температуры, как это показано схематически кривой SQ на рис. 14,а.

За счет изменения растворимости путем термической обработки — закалки сплавов с температур, близких к точке солидуса, можно за-

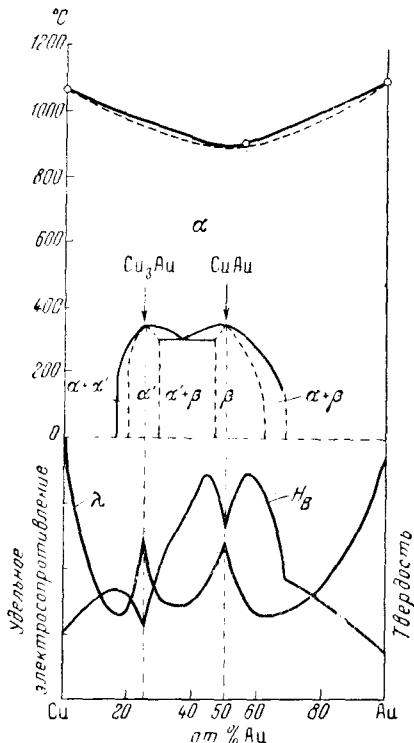


Рис. 13. Диаграмма состояния системы Au—Cu, изменение удельного электросопротивления и твердости в зависимости от состава сплавов

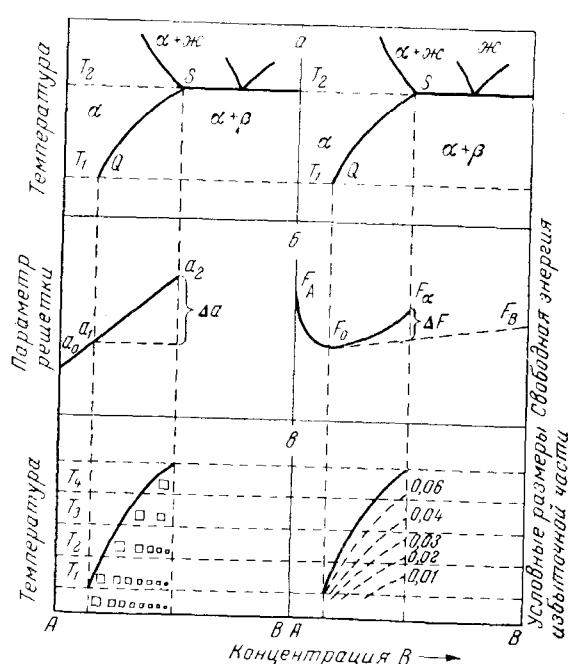


Рис. 14. Диаграмма изменения предельной растворимости (а); параметра решетки, свободной энергии (б) размеров частиц избыточной фазы, образующейся в результате распада пересыщенных твердых растворов (в)

фиксировать пересыщенное состояние твердых растворов до концентраций, почти отвечающих предельной растворимости компонента в точке S . Это состояние пересыщенного твердого раствора подтверждается линейным изменением параметра решетки в зависимости от состава, как это показано на рис. 14,б. В таких метастабильных системах при благоприятных условиях происходит распад пересыщенного твердого раствора и выделение избыточной фазы. Это вытекает из термодинамических представлений о свободной энергии фаз в равновесном и в метастабильном состояниях. На рис. 14,б (в правой стороне) приведены кривые изменения свободной энергии F_A фазы в равновесном состоянии при температуре T_1 . Минимум ее F_0 отвечает границе равно-

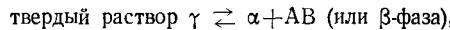
весной растворимости, а максимальное значение F_α — отвечает неравновесному состоянию α -пересыщенного твердого раствора. Из этого следует неизбежность процесса превращения пересыщенного α -твердого раствора и образования избыточной фазы в пересыщенных (закаленных) сплавах, лежащих правее от равновесной кривой растворимости SQ . Эти реакции распада связаны с перегруппировкой атомов, образованием промежуточных, мелкодисперсных фаз, процессами приближения и достижения равновесных структур фаз. Размеры избыточных фаз, образующихся при этих кристаллохимических реакциях, зависят от состава, температуры и времени протекания реакций.

На рис. 14,в схематически приводятся в виде квадратиков (в левой стороне) и в виде условных размеров (в правой стороне) частицы избыточной фазы в условиях реакции при температурах T_1 , T_2 , T_3 и T_4 при заданном времени их образования. Размеры этих частиц зависят как от температуры, так и состава пересыщенных твердых растворов; они определяются условиями возникновения центров образования кристаллов избыточной фазы и скоростью их роста.

Подобные реакции распада пересыщенных твердых растворов в металлических системах изучены на примерах многих сплавов на алюминиевой, железной, никелевой, титановой и других основах. Они имеют исключительно важное значение для повышения прочности, жаропрочности и изменения других физико-химических свойств в зависимости от условий и строения распадающихся твердых растворов и образующихся при этом избыточных фаз.

Можно представить также общие схемы кристаллохимических реакций в процессе эвтектоидных и перитектоидных превращений в металлических системах.

Не имея возможности подробно останавливаться на этих реакциях укажем, что эвтектоидные реакции протекают по схеме:



а перитектоидные реакции по схеме:



В этих реакциях имеются свои особенности, зависящие также от состава и температуры, и образующиеся при этом фазы могут проходить через ряд промежуточных состояний и иметь различное кристаллическое строение. Особое значение эти реакции имеют для металлов с полиморфными модификациями (Fe, Ti, Zr и др.). Эти вопросы рассмотрены в общих курсах химии твердого состояния⁷⁵ и металловедения¹⁸⁻²³.

Самостоятельным разделом в области кристаллохимических реакций являются поверхностные реакции в металлических сплавах, связанные со взаимодействием их при нагревании в атмосфере воздуха и специальных средах^{75, 78-80}. Значительно разработана также область кристаллохимических реакций, связанная с реакциями между порошками металлов и металлоидов и образованием твердых растворов, соединений и гетерогенных структур сплавов^{75, 81, 82}.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Взаимодействие между металлическими соединениями, так же как реакции между металлами, определяются некоторыми физико-химическими факторами, сформулированными в работе⁸³. Различный характер взаимодействия между металлидами в двойных металлидных си-

стемах можно свести к трем основным типам диаграмм равновесия (см. рис. 15):

1. Система $AB-AC$ — непрерывные твердые растворы,
2. Система $AB-AX$ — ограниченные твердые растворы,
3. Система $AB-AU$ — эвтектические смеси без твердых растворов.

Образованию непрерывных твердых растворов (рис. 15, а) в металлидных системах будут благоприятствовать следующие факторы⁸⁴: 1) изоморфность типа кристаллической решетки соединений; 2) одинаковый тип химической связи соединений; 3) наличие в составах соединений элементов с небольшим различием металлохимических свойств, 4) одинаковый стехиометрический состав соединений.

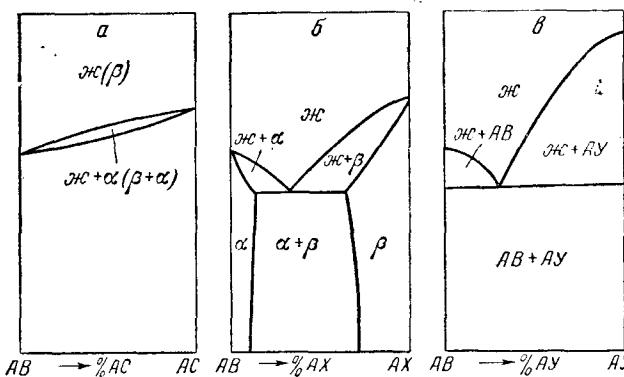


Рис. 15. Типы диаграмм равновесий металлидных систем: а — непрерывные твердые растворы; б — ограниченные твердые растворы; в — эвтектические смеси без твердых растворов

По мере нарушения этих условий будут образовываться лишь ограниченные твердые растворы металлидов (рис. 15, б) и в предельном случае, когда эти различия химических свойств металлидов достигают максимальных значений, образуются лишь механические смеси (рис. 15, в). Все эти вопросы взаимодействия между различными типами металлидов в последнее время получили значительное развитие и они требуют самостоятельного рассмотрения.

* * *

Таким образом, на основании обсуждения вопросов развития и современного состояния науки металлохимии можно считать, что металлохимия — как научная дисциплина — объединяет исследования химического взаимодействия более 80 металлов Периодической системы элементов как друг с другом, так и с металлоидами. На основе приложения Периодического закона Д. И. Менделеева установлены закономерности образования различного класса металлических растворов и соединений.

Металлические твердые растворы как фазы переменного состава имеют в основном один тип химической связи — металлический, а большое число соединений металлов обладает различными типами связи: от металлического до ионного. Исследование твердых растворов

и соединений металлов имеет большое значение для понимания характера взаимодействия многих металлов и предсказания диаграмм равновесия многих простых и многокомпонентных металлических систем до сих пор неизученных.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Ломоносов, Полное собр. соч., т. I, Труды по физике и химии, Изд. АН СССР, 1950.
2. М. В. Ломоносов, Полное собр. соч., т. V, Труды по минералогии, металлургии и горному делу. Изд. АН СССР, 1950.
3. А. И. Шерер, Руководство к преподаванию химии, С.-Пб. Издание медицинской типографии, 1803.
4. Б. Н. Меншуткин, Известия Ин-та физ. хим. анализа АН СССР, 8, 373 (1936).
5. С. J. K a r s t e n, Handbuch der Eisenhüttenkunde, I, Berlin, 1841.
6. A. Matthiessen, Report on Chemical Nature of alloys, Rep., of 33rd Mekt. of the Brit. Assn. Adv. Science, 1863, стр. 37.
7. Д. И. Менделеев, Основы химии, тт. I и II, Изд. 9-е ГИЗ, 1928.
8. Н. С. Куриаков, Собрание избранных работ, т. II, стр. 5, Химиздат, 1939.
9. В. Гиббс, Термодинамические работы. Перев. с англ. под ред. В. К. Семенченко, Гостехтеориздат, 1950.
10. G. A. T a m p a n n, Lehrbuch der Metallographie Verlag von Leopoldvoss., Leipzig, 1914.
11. W. C. R. Austen, An Introduction to the Study of Metallurgy Second Edition, London, 1910.
12. H. Le Chatelier, C. r., 130, 85 (1900).
13. H. M. Howe, Iron, Steel a. other alloys, Second edition, Columbia University, N. J. USA, 1906.
14. Н. С. Куриаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940.
15. В. Я. Апосов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947.
16. R. V o g e l, Die Heterogene Gleichgewichte, Leipzig, 1937.
17. F. N. R h i n e s, Phase Diagrams in Metallurgy, Mc. Graw Hill Book Co. N., 1956.
18. А. А. Бочвар, Металловедение, Металлургиздат, 1956.
19. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Н. Блантер, С. Т. Кишкун, Н. С. Фастов, С. С. Горелик, Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1955.
20. Ю. Розери, Структура металлов и сплавов, Металлургиздат, 1945.
21. Ch. S. V a g e t t, Structure of Metals, Mc. Graw Hill Book Co., New-York, 1943.
22. F. Seitz, The Physics of Metals, Mc. Graw Hill Book Co., New-York, 1943.
23. L. S. Darken, R. W. G u r g u, Physical Chemistry of Metals, Mc. Graw, Hill Co. New-York, 1953. Физическая химия металлов (русский перев.), Металлургиздат, 1960.
24. Н. В. Агееv, Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1941.
25. Н. В. Агееv, Природа химической связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР, 1947.
26. И. И. Корнилов, Усп. химии, 21, 1045 (1952).
27. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 795.
28. И. И. Корнилов, Там же, 1957, 397.
29. National Phys. Labor. Symposium No 9, The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic compounds. vol. I, II, London, 1959.
30. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1952, стр. 655, 667.
31. Л. Паулинг, Природа химической связи (пер. с англ.), Госхимиздат, 1947, стр. 65.
32. Н. О. R g i t c a r d, H. A. S k i p p e r, Chem. Rev., 55, 745 (1955).
33. О. К. Райс, Электронное строение и химическая связь, М. ИЛ, 1949.
34. В. В. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник Изд. АН СССР, 1962.
35. W. Gordy, W. Thomas, J. Chem. Phys., 24, 439 (1956).
36. Комиссия по номенклатуре химических соединений АН СССР, Проект номенклатуры неорганических соединений, Изд. АН СССР, 1959.
37. W. F i n k e l b u r g, W. H u n t b a c h, Naturwiss., 42, 535 (1955).
38. J. H. V a n 't H o f f, Ztschr. phys. Chem., 5, 322 (1890).
39. Н. С. Куриаков, С. А. Погодин. Из истории исследования твердых растворов. Изв. сект. физ.-хим. анализа, АН СССР, 16, 7 (1943).
40. Труды конференции по твердым растворам. Изв. СФХА АН СССР, 16, вып. 1, 2, 3 и 4.

41. Н. В. Грум-Гржимайло, Химические связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР, 1960.
42. J. M. Sivertsen, M. E. Nicholson, *The Structure and properties of solid Solutions*, Pergamon Press, 1961.
43. Н. В. Агеев, Периодический закон Менделеева — основа науки о металлических сплавах. Сб. докладов по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1952.
44. И. И. Корнилов, ДАН, **73**, 495 (1950).
45. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary alloys*, Mc Graw-Hill Co. New-York, 1958.
46. L. A. Cagarella, *Metall Progress*, **48**, 297 (1945).
47. В. Г. Кузнецов, Изв. СФХА, АН СССР, **16**, 68 (1948).
48. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 475.
49. И. И. Корнилов, Там же, **1953**, 980.
50. И. И. Корнилов, Там же, **1954**, 392.
51. Е. М. Савицкий, В. В. Копецкий, Изв АН СССР, ОТН, серия металлургия и топливо, **1962**, 157.
52. И. И. Корнилов, Р. С. Полякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 565.
53. И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, Усп. химии, **31**, 1076 (1962).
54. И. И. Корнилов, Ж. неорг. химии, **3**, стр. 571 (1958).
55. И. И. Корнилов, ДАН, **128**, 722 (1959).
56. Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, М. И. Заседателев, ЖРФХО, **47**, 871 (1915).
57. F. Weibke, *Ztschr Electrochem.*, **44**, 209, 263 (1938).
58. П. И. Криляевич, Е. Е. Черкашина, Изв. СФХА АН СССР, **24**, 59 (1954).
59. И. И. Корнилов, Б. К. Вульф, Усп. химии, **28**, 1087 (1959).
60. Г. Б. Бокий, Б. К. Вульф, Н. Л. Смирнова, Ж. структ. химии, **2**, 74 (1961).
61. Г. В. Самсонов, Порошковая металлургия, **1962**, № 2, 3.
62. Н. В. Грум-Гржимайло, И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева, М. А. Волкова, ДАН, **137**, 599 (1961).
63. И. И. Корнилов, В. В. Глазова, ДАН, **130**, 33 (1963).
64. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, М., ИЛ, 1954.
65. Ю. М. Голутвин, Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах, Изд. АН СССР, 1962.
66. Н. В. Агеев, Ж. неорг. химии, **3**, 537 (1958).
67. И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, ДАН, **139**, 4 (1961).
68. С. Т. Конобеевский, Изв. СФХА, АН СССР, **16**, 19 (1943).
69. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валашко, Бор его соединения и сплавы, Изд. АН УССР, Киев, 1960.
70. Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1957.
71. Г. В. Самсонов, Силициды и их использование в технике, АН УССР, 1959.
72. Г. В. Самсонов, Л. Л. Верейкина, Фосфиды, Изд. АН УССР, 1961.
73. Г. В. Самсонов, С. В. Родзинская, Усп. химии, **30**, 60 (1961).
74. И. И. Корнилов, Сб. докладов на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1952.
75. W. E. Gagneg, *Chemistry of the Solid States Butterw. Scient. Publ.*, 1955. (Русский перевод. Химия твердого состояния, М. ИЛ, 1961).
76. И. И. Корнилов, Изв. СФХА АН СССР, **20**, 294 (1950).
77. А. М. Рубинштейн, Усп. химии, **21**, 1287 (1952).
78. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат, 1945.
79. О. Кубашевский, Б. Хопкинс, Окисление металлов и сплавов (перев. с англ.). Металлургиздат, 1961.
80. Д. В. Игнатов, Р. Д. Шамгунова, О механизме окисления сплавов на основе никеля, Изд. АН СССР, 1960.
81. М. Ю. Балышин, Порошковая металлургия, Машгиз, 1948.
82. Fr. Eiseckolb, *Die Neuere entwicklung der Pulver-metallurgie*, Verlag Technik, Berlin, 1955.
83. И. Корнилов, ДАН, **81**, 597 (1951).

Институт металлургии
им. А. А. Байкова