

ЛІТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах. ЖРФХ 29, 379, 1897.
2. Н. И. Черножук и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., 1955.
3. Engler Wild, Ber. 30, 1669, 1897 — Engler Weisberg. Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Брауншвейг, 1904 (цитоване за 2).
4. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики. М., 1954.
5. Є. І. Гладішевський і Є. Є. Черкашич. Авторське свідоцтво № 99064. 1954.
6. V. R. Kokatnur, M. Jelling J. Am. Chem. Soc. 63, 1432, 1941.

В. І. ЄВДОКИМЕНКО, Л. К. БОРУСЕВИЧ

(Науковий керівник Є. І. Гладішевський)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МЕТАЛІЧНИМИ СПОЛУКАМИ $MgCuZn$ і $MgLiZn$

Як відомо, існує декілька типів взаємодії між металами. Метали можуть не змішуватись ні в рідкому, ні в твердому стані (або змішуватись в твердому стані обмежено) і повністю змішуватись в рідкому стані. Третій тип взаємодії характеризується повною розчинністю металів і в рідкому і в твердому стані. Четвертим типом взаємодії двох металів є такий, коли утворюються металічні сполуки. Всі згадані типи взаємодії відносяться також і до подвійних металічних сполук.

Основною умовою того, що один метал може заміщуватись іншим при утворенні твердих розчинів є близькість їх положення в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва [1]. Ця найважливіша загальна умова складається з ряду зв'язаних між собою часткових умов, а саме: розміру атомів металів, що заміщуються, їх електрохімічних потенціалів, будови електронних оболонок, валентності. Велике значення для розчинності мають також кристалічна будова і тип хімічного зв'язку.

Близькість розмірів атомів, що заміщують один одного, є необхідною умовою для утворення твердих розчинів, проте до неї не можна підходити механічно і заздалегідь передбачати, які елементи з якими будуть давати тверді розчини.

На заміщуваність одного хімічного елемента іншими великий вплив мають молекулярні об'єми і розміри елементарних клітин в структурах обох компонентів [2].

Неперервний ряд твердих розчинів можуть утворювати лише ті металічні сполуки, які мають однаковий тип струк-

тури. Звичайно, тверді розчини утворюються в тому випадку, коли атомні радіуси елементів, що заміщуються, відрізняються не більше, ніж на 15%.

Відомо, наприклад, що неперервний ряд твердих розчинів утворюється між сполуками MgCuZn і MgNiZn , які належать до структурного типу MgCu_2 (атомний радіус Cu рівний 1,28 Å, Ni — 1,24 Å). Предметом даної роботи є ана-

логічна система MgCuZn — MgLiZn . Вона досі не була досліджена. Різниця між атомними радіусами міді і літію становить 21,1% (атомний радіус літію — 1,55 Å).

Метою роботи було встановити, чи існує між сполуками MgCuZn і MgLiZn твердий розчин, і при його наявності встановити границі і зміни констант кристалічної ґратки.

Константа кристалічної ґратки для сполуки MgCuZn $a=7,154$ Å [4], а для MgLiZn $a=7,427$ Å.

Для дослідження були виготовлені сплави, склад

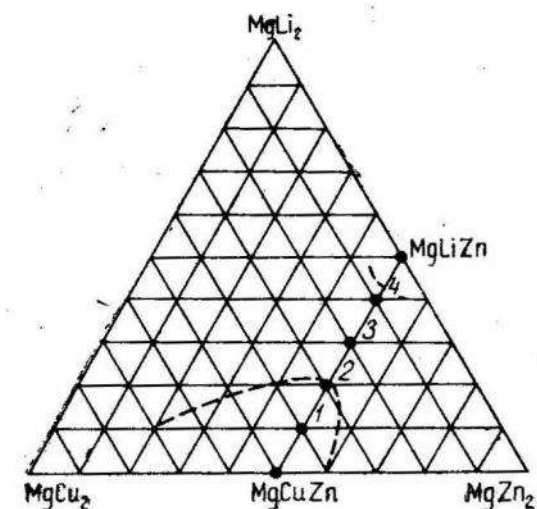


Рис. 1. Взаємна розчинність металічних сполук: MgCuZn і MgLiZn .

1 — $\text{MgCu}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Zn}$; 2 — $\text{MgCu}_{0,6}\text{Li}_{0,4}\text{Zn}$; 3 — $\text{MgCu}_{0,4}\text{Li}_{0,6}\text{Zn}$; 4 — $\text{MgCu}_{0,2}\text{Li}_{0,8}\text{Zn}$.

яких зображається на розрізі трикутника, у вершинах якого знаходяться сполуки MgCu_2 , MgZn_2 і склад MgLi_2 , а також сполуки MgCuZn і MgLiZn (рис. 1).

Порошки сплавів були відпалені при температурах 200 і 400°C на протязі тижня і загартовані. З них були зняті рентгенограми (Дебая і прецизійні). На рентгенограмах сплавів 1 і 2, видержаних при $t=400^\circ\text{C}$, видно лінії, властиві типові MgCu_2 , тобто сполуці MgCuZn . На рентгенограмах сплавів 3 і 4 ці лінії подвоюються (рис. 2). Ці лінії двох сполук однакового типу структури MgCuZn і MgLiZn .

Звідси можна зробити висновок, що на основі сполуки MgCuZn при $t=400^\circ\text{C}$ утворюється твердий розчин, в якому

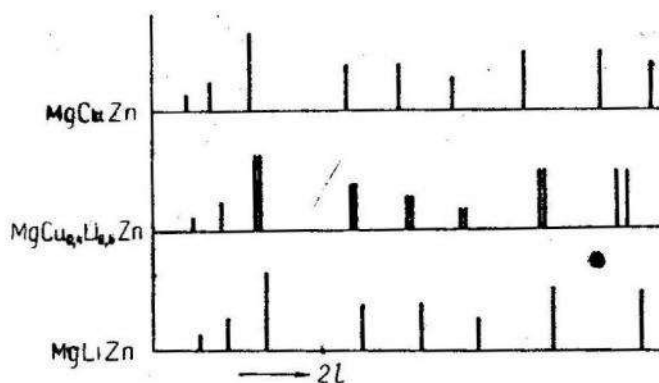


Рис. 2. Схема рентгенограм сплавів.

атоми міді частково заміщуються на атоми літію. Границя області гомогенності твердого розчину проходить майже по складу сплава 2, що відповідає вмістові MgLi_2 , близькому до 20 мол. процентів (13,2 ат. % Li).

При температурі відпалу 200°C область гомогенності твердого розчину охоплює тільки сплав 1, що відповідає вмістові MgLi_2 , близькому до 10 мол. процентів [6,7 ат. % Li].

На основі сполуки MgLiZn твердий розчин має невелику область гомогенності, яка не досягає навіть складу сплава 4. Для її уточнення потрібно виготовити додаткові сплави.

Цікавим було питання про те, як змінюється константа кристалічної ґратки a при частковому заміщенні у сполуці MgCuZn атома міді на атом літію.

Для дослідження зміни константи ґратки і границі області гомогенності твердого розчину на основі сполуки MgCuZn рентгенограми сплавів були зняті у фокусуючій камері. На основі прецизійних рентгенограм ми розраховували константи ґратки для сполуки MgCuZn і сплавів 1, 2, 3, 4. Одержані результати представлені в таблиці 1 і на рис. 3.

Зміна константи ґратки зображена на рис. 3.

Проведені дослідження показують, що заміщення атома міді в сполуці MgCuZn на атом літію приводить до збіль-

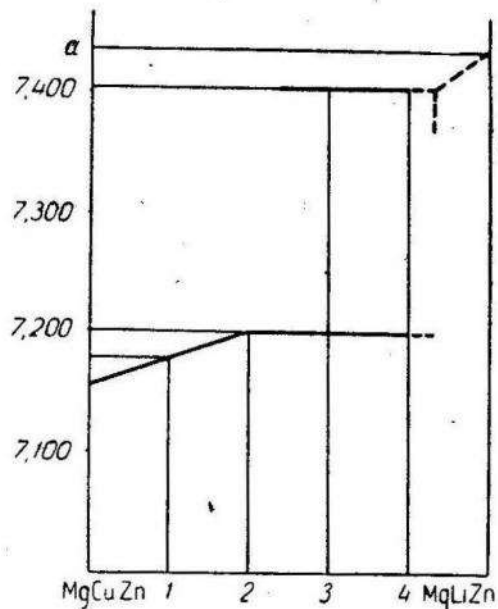


Рис. 3. Зміна константи ґратки досліджуваних сплавів.

Таблиця 1

Розрахунок прецизійних рентгенограм.
Випромінювання Fe, радіус камери 43,2 мм
(сплав $\text{MgCu}_{0,2}\text{Li}_{0,8}\text{Zn}$ на Сг-випромінюванні)

Склад сплавів	L	$\frac{180L}{8R\pi} = 0,1659L$	$\vartheta = 90^\circ - \frac{180L}{8R\pi}$	$\sin^2 \vartheta$	$h^2 + k^2 + l^2$	$a \text{ Å}$
MgCuZn	92,0	15,26	$74^\circ 44'$	0,9308	51	7,168
$\text{MgCu}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Zn}$	94,5	15,68	$74^\circ 19'$	0,9269	51	7,183
$\text{MgCu}_{0,6}\text{Li}_{0,4}\text{Zn}$	97,5	16,17	$73^\circ 50'$	0,9226	51	7,202
$\text{MgCu}_{0,4}\text{Li}_{0,6}\text{Zn}$	97,1	16,11	$73^\circ 53'$	0,9230	51	7,199
$\text{MgCu}_{0,2}\text{Li}_{0,8}\text{Zn}$	126,0	20,90	$69^\circ 06'$	0,8728	35	7,404

шення константи кристалічної ґратки. Це обумовлено тим, що атом міді [$r = 1,28 \text{ \AA}$] заміщується більш крупним атомом літію [$r = 1,55 \text{ \AA}$].

Для досліджуваної системи імовірна діаграма стану з евтектикою і обмеженими областями твердих розчинів або діаграма стану з неперервним рядом твердих розчинів при високих температурах і обмеженими твердими розчинами при нижчих температурах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Є. І. Гладішевський і П. І. Крип'якевич. Наук. зап. ЛДУ, т. 34, серія хім., вип. 4, 1955, стор. 64.
2. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию, стр. 173. Изд. МГУ, [1954].
3. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы. Изд. АН СССР, М. 1952.
4. Е. И. Гладышевский, Е. Е. Черкашин. ЖНХ, т. 1, № 6, 1956, стр. 1394.

Подана до друку 15 травня 1957 р.

В. К. ЗІНЧУК

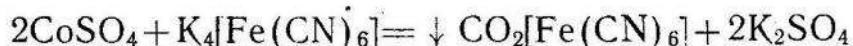
(Науковий керівник В. К. Золотухін)

ПРО ПРЯМЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІЛЬНОЇ КИСЛОТИ В СОЛЯХ Со

В розчинах малогідролізованих і безбарвних солей важких металів вільну кислоту визначають прямим титруванням лугами.

У випадку ж солей, які у водних розчинах гідролізуються або забарвлюються, пряме титрування неможливе як через неточну фіксацію еквівалентної точки, так і через помилки, які виникають в результаті гідролізу. Тому в таких випадках катіони важких металів спочатку осаджують у вигляді важкорозчинних солей або зв'язують у тривкі комплекси. Завданням роботи було визначення вільної кислоти в солях Со, в яких пряме її визначення неможливе як через забарвлення розчинів солей Со, так і в результаті того, що солі Со піддаються гідролізу.

Co^{++} зв'язувався у вигляді важкорозчинної солі за реакцією:



практично нерозчинний у воді і кислотах аж до концентрованих, в яких він помітно розчиняється. Забарвлення осаду $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в деякій мірі сприяє титруванню на відміну від $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, який заважає цьому через коричнево-червоне забарвлення. Внаслідок аморфності осаду $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ фільтрування затягувалось на довгий час. Робились спроби