

К. Т. ХОМЯКОВ, В. А. ХОЛЛЕР и В. А. ТРОШКИНА

## КРИВЫЕ ИСТИННОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ МАГНИЙ—КАДМИЙ

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не установилось единого мнения о диаграмме состояний системы магний—кадмий. В особенности велики расхождения в области соединения  $MgCd$ . Ранние исследования: Будуара [1], Грубе [2], Уразова [3] и др. утверждают, что соединение  $MgCd$  образуется из расплава и затем претерпевает при  $247^\circ C$  полиморфное превращение. Грубе и Шидт [4] нашли, что все соединения магния с кадмием образуются из твердых растворов, причем образование, по их мнению, идет через гетерогенное равновесие. Степанов и Корнилов [5] вновь изучали диаграмму плавкости методом, устраняющим переохлаждение, и подтверждали результаты ранних исследований. Иенеке [6], основываясь на критическом анализе работ Уразова, Юм-Розери и Роуэлла, Грубе и Шидта, предложил новый вариант диаграммы состояний системы магний—кадмий, согласно которому расплавы образуют только твердые растворы или их смеси, и соединение  $MgCd$  возникает из твердого раствора при  $250^\circ C$ , но не в форме фазового превращения, как полагали Грубе и Шидт, а совершенно аналогично превращению  $\beta$ -латуни, и должно быть представлено на диаграмме единственной кривой. Вместе с тем, в ряде работ Степанова, и Булах [7], Степанова и Корнилова [8] и Корнилова [9] по исследованию скорости превращения в сплавах магния с кадмием в твердом состоянии превращение сплава состава  $MgCd$  при  $250^\circ$  рассматривается, как полиморфный переход из одной модификации в другую, причем превращение в новую модификацию, а также превращение соединений  $MgCd_2$  и  $Mg_3Cd$  в твердый раствор оказывается настолько медленным, что представилось возможным измерить скорость превращения по изменению электросопротивления исследуемого образца.

Как известно, характер кривых зависимости истинной теплоемкости от температуры для чистых веществ, претерпевающих полиморфное превращение или любое другое превращение 1-го рода, настолько отличен от таких же кривых для превращений 2-го рода, что исследование этих кривых может дать однозначный ответ о природе превращения.

В настоящей работе изучена зависимость истинной теплоемкости от температуры для сплавов, весьма близких по составу к соединениям  $MgCd$  и  $MgCd_2$ .

## 2. ПРИНЦИП МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТИННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Изучение истинной теплоемкости сплавов магния с кадмием проводилось по методу, в принципе подобному методу, разработанному Мозером [10] и Сайксом [11].

Сущность метода заключается в непрерывном адиабатическом нагревании испытуемого образца с помощью находящегося внутри него электрического нагревателя. При этом измеряются электрическая энергия, подаваемая на нагреватель, и повышение температуры сплава в определенный отрезок времени.

Истинная удельная теплоемкость  $c$  рассчитывается по уравнению:

$$c = \left\{ \frac{[0,2389 \times W - A] \Delta\tau}{(T_2 - T_1)} - B \right\} \frac{1}{g}, \quad (1)$$

где  $W$ —мощность подводимого в нагреватель тока;

$\Delta\tau$ —время, в течение которого температура образца повышается от  $T_1$  до  $T_2$ ;

$A$ —поправки на несовершенство адиабатических условий, выраженные в калориях;

$B$ —тепловое значение термопары, нагревателя и подставок, выраженное в калориях;

$g$ —вес образца в граммах.

## 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Употребляемый для сплавов кадмий был исследован качественно спектральным анализом в Институте минерального сырья. Было обнаружено приблизительно по 0,1% Al, Cu, Pb и Ag и по 0,01% Si, Mg, Fe, Ni.

Магний был электролитический и специальному анализу не подвергался.

Сплавление навесок металлов производилось в каскадной электрической печи в пробирках из молибденового стекла под шлаком следующего состава: 896 ч.  $MgCl_2$ , 320 ч. KCl, 60 ч. NaCl и 40 ч.  $CaF_2$ .

Остывание сплава происходило медленно внутри печи. Угар металлов практически отсутствовал.

Приготовленные таким образом слитки подвергались анализу на содержание кадмия методом электролиза в сернокислом растворе. Осаждение кадмия происходило на сетчатом платиновом электроде при силе тока 1,2—1,4 А и напряжении 3,5—3,8 В.

Навески для анализа брались с верхнего и нижнего концов в виде опилок. Отклонения результатов анализа были в пределах ошибок опыта (меньше 0,1%), что показывало на отсутствие ликвации.

Таблица 1

№	Состав в процентах				Примечание
	в весовых		в атомных		
	Mg	Cd	Mg	Cd	
1	7,64	92,36	27,58	72,41	Сплав, близкий к хим. соед. $MgCd_3$
2	6,7	93,3	24,85	75,15	Сплав, почти соответ. хим. соед. $MgCd_3$
3	18,17	91,83	50,56	49,44	Сплав, близкий к хим. соед. $MgCd$
4	17,84	82,16	50,00	50,00	Сплав, соответ. хим. соед. $MgCd$

Состав образцов в весовых и атомных процентах приводится в таблице 1.

Образцам сплавов была придана форма цилиндров с диаметром 25 мм и высотой 35 мм, в теле которых просверливалось 2 углубления: более широкое для нагревателя и более узкое для термопары.

#### 4. ДЕТАЛИ УСТАНОВКИ

Прибор помещался в центре вертикально поставленной электрической печи. Собственно калориметром являлся сам образец сплава в виде цилиндра указанных выше размеров с находящимися внутри него нагревателем и термопарой. Образец помещался внутри оболочки толсто-стенного полого цилиндра, в стенке которого находился второй спай дифференциальной термопары.

Термопары серебро—константан позволяли измерять температуру образца, температуру оболочки и разность температур между образцом и оболочкой. Температура холодных сплавов равнялась 0° и поддерживалась постоянной с точностью до 0,01° (в сосуде Дьюара).

Термоэлектродвижущая сила термопар измерялась при помощи компенсатора Диссельхорста.

Нагреватель с сопротивлением около 6 Ω представлял собой спираль из нихромовой проволоки, припаянную к двум толстым нихромовым стержням, к которым в свою очередь припаивались подводящие серебряные провода. Подводимая к спирали электрическая энергия измерялась также с помощью компенсатора. Нулевым инструментом служил зеркальный гальванометр Гартманн-Браун с чувствительностью  $25 \cdot 10^{-8}$  А и с сопротивлением катушки 6 Ω.

Ввиду относительно невысокой конечной температуры опыта калориметрическая установка не помещалась в вакуум-оболочку, и опыт велся при атмосферном давлении, что, однако, не ухудшало заметно результатов. Образец с самого начала, еще при предварительных испытаниях, покрывался лишь очень тонкой пленкой окислов, оставаясь со временем неизменным.

В отличие от приема Сайкса, во время опыта измерялась температура самого образца, а не оболочки.

Описанные особенности установки, в значительной мере упрощающие монтаж калориметра, смену образцов и расчет опыта, оказались в полной мере оправданными, поскольку относительная и абсолютная погрешность опыта не превышала во всех опытах 0,5% измеряемой величины.

Вместе с тем было обращено особое внимание на тщательную калибровку термопар и определение констант калориметра в возможно близких к опыту условиях, что обеспечило надежность определения всех поправок, введение которых необходимо для получения правильных значений измеряемой величины.

#### 5. ПРОВЕРКА ТЕРМОПАР

Для перевода электродвижущей силы термопары калориметра в градусы Цельсия употреблялась таблица, составленная на основании показаний термопары при температурах:

32,38°	—	температура превращения $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,
80,2°	—	» плавления х. ч. нафталина,
231,85°	—	» » х. ч. олова,
327,3°	—	» » х. ч. свинца.

Из этих же показаний рассчитывалась и таблица значений градуса, выраженных в микровольтах, для всего исследуемого интервала температур.

Для проверки термопары в прибор ставились вместо образца специальные толстостенные сосудики того же габарита с указанными веществами. Термопары калориметра и оболочки сверялись друг с другом при различных температурах в условиях теплового равновесия, которое достигалось с помощью терморегулятора. Постоянство температуры поддерживалось при этом с точностью до  $0,01^{\circ}\text{C}$ .

Показания термопары оболочки в стационарных условиях отличались от показаний первой термопары, и это отличие, равное показанию дифференциальной термопары, возрастало при повышении температуры от  $1 \mu\text{V} \cong \frac{1}{40}^{\circ}\text{C}$  при  $20^{\circ}\text{C}$  до  $19,8 \mu\text{V} = \frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$  при  $287^{\circ}$  (термопара оболочки показывала большую ЭДС, чем термопара калориметра).

Проведение опыта строго адиабатически требовало, чтобы при нагреве показания дифференциальной термопары соответствовали показаниям, полученным при ее проверке. Однако в экспериментальном отношении было удобно проводить все опыты при одном и том же показании дифференциальной термопары, а именно, нулевым. Это обстоятельство требовало введения поправок в расчеты на избыток электрической энергии, вводимой в образец для поддержания разности температур, которая отвечает нулевому показанию дифференциальной термопары. Этот избыток энергии равен радиации, испытываемой образцом при данной разности температур между ним и оболочкой.

## 6. ПОПРАВКИ НА НЕСОВЕРШЕНСТВО АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Поправки на несовершенство адиабатических условий или на радиацию складывались из двух величин: поправки  $q_1$ , возникающей вследствие неодинаковых показаний термопар, о которой только что говорилось, и меньшей поправки  $q_2$ , возникающей вследствие неидеального поддержания нуля дифференциальной термопары.

Как первую, так и вторую поправки можно было рассчитать, зная коэффициент теплообмена калориметра, входящий в уравнение закона охлаждения Ньютона:

$$\Delta Q = a(T - \theta) \Delta \tau, \quad (2)$$

по которому количество тепла  $\Delta Q$ , теряемого телом в окружающую среду, пропорционально времени  $\Delta \tau$  и разности температур  $T$  тела и  $\theta$  оболочки.

$a$  — коэффициент пропорциональности, являющийся коэффициентом теплообмена, определяется для разных температур из количества тепла, теряемого образцом за время, равное единице (1 сек.) и при разности температур  $(T - \theta)$ , равной единице (1  $\mu\text{V}$ ).

$$a = \frac{\Delta Q}{(T - \theta) \Delta \tau} \quad (3)$$

Коэффициент теплообмена  $a$  и первая поправка графически изображались в зависимости от температуры. При расчетах значения этих двух величин брались из заранее приготовленных графиков.

Поправка  $q_1$  всегда была одного и того же знака. При  $200^\circ$  она составляла около 1% от повышения температуры. Поправка  $q_2$ , составлявшая доли процента, могла быть разных знаков. И та и другая поправки выражались в калориях. В уравнение (1) входит сумма обеих поправок, обозначаемая как  $A$ .

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛООВОГО ЗНАЧЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЯ И ТЕРМОПАРУ

Из куска красной меди вытачивался образец таких же размеров и формы, как и исследуемые образцы сплавов. Во избежание окисления образец меди бакелизовался и затем вставлялся в прибор, где он адиабатически нагревался до  $200^\circ\text{C}$ . Производившиеся при этом измерения давали возможность определить истинную теплоемкость медного образца, включающего нагреватель и термопару.

Истинная теплоемкость одной меди могла быть рассчитана на основании табличных данных. По Егеру, истинная теплоемкость вальцованной меди выражается уравнением  $C=0,0938+2,068 \cdot 10^{-5} \text{ кал/град. г}$  [12]. Разность из двух значений теплоемкостей: одного—определенного опытом, и другого—рассчитанного как произведение из табличной истинной удельной теплоемкости меди на ее вес, дает тепловое значение  $B$  частей, которое следовало учитывать в дальнейших расчетах.

Значение  $B$  оказалось равным:

при $50^\circ\text{C}$	—0,50	кал.
» $120^\circ\text{C}$	—1,07	»
» $180^\circ\text{C}$	—1,48	»
» $209^\circ\text{C}$	—1,60	»
» $282^\circ\text{C}$	—1,73	»

(значения при  $50^\circ$  и  $282^\circ$  получены экстраполяцией).

## 8. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений истинной теплоемкости образцов сплавов магния и кадмия, отвечающих по составу химическому соединению  $\text{MgCd}$ , даны в таблице 2 и графически представлены на рис. 1.

Приведенные в таблице 2 значения истинной теплоемкости для двух образцов сплавов с содержанием в образце № 3 кадмия 49,44 атом. % и в образце № 4 соответственно 50,00 атом. % являются средними из двух-трех параллельных опытов. После каждого из этих опытов образец медленно охлаждался в приборе совместно с печью. Отклонения результатов отдельных опытов от среднего значения в редких случаях превышали 0,5%. Нагрев образцов во время опыта производился обычно со скоростью  $1^\circ$  в минуту. Для сравнения проводились опыты со скоростью нагревания в 2—3 раза большей, причем значения теплоемкости оказались одинаковыми в пределах ошибок опыта. Результаты измерений показывают, что истинная теплоемкость соединения  $\text{MgCd}$ , имеющая при самой низкой температуре опыта значение, практически совпадающее с аддитивным значением, равным  $0,090 \text{ кал/град. г}$ , аномально растет с температурой, достигая бесконечного значения при  $250,2^\circ\text{C}$  для сплава № 3 и при  $251,5^\circ$  для сплава № 4.

Таким образом, опыт показывает, что при этих температурах превращение сопровождается поглощением скрытой теплоты. Для сплава № 4 при температуре  $251,5^\circ$  в одной точке поглощается  $5,11 \text{ кал/г}$ , а для сплава

Таблица 2

Истинная теплоемкость сплавов, соответствующая соединению MgCd.  
 Обр. № 3. Содержание кадмия равно 49,44 атом. %.  
 Обр. № 4. Содержание кадмия равно 50,00 атом. %.

Температура °C	Истинная теплоемкость кал/град. г		Температура °C	Истинная теплоемкость кал/град. г	
	Образец № 3	Образец № 4		Образец № 3	Образец № 4
36,6	0,092 <sub>3</sub>		165,9		0,112 <sub>1</sub>
37,8	0,093 <sub>2</sub>	0,090 <sub>7</sub>	166,8	0,112 <sub>5</sub>	
40,2		0,091 <sub>6</sub>	170,6	0,114 <sub>3</sub>	
42,7	0,093 <sub>9</sub>		171,6		0,113 <sub>1</sub>
45,1	0,094 <sub>4</sub>		175,8		0,113 <sub>8</sub>
47,5	0,092 <sub>9</sub>	0,092 <sub>5</sub>	177,1		0,113 <sub>9</sub>
49,9	0,093 <sub>8</sub>		179,9	0,116 <sub>4</sub>	
52,3	0,093 <sub>7</sub>	0,093 <sub>0</sub>	180,9		0,115 <sub>1</sub>
54,6	0,094 <sub>2</sub>	0,093 <sub>5</sub>	182,7	0,117 <sub>8</sub>	
56,0	0,093 <sub>9</sub>	0,093 <sub>2</sub>	183,6		0,116 <sub>3</sub>
58,2		0,093 <sub>4</sub>	185,5	0,119 <sub>5</sub>	
59,4	0,094 <sub>2</sub>		186,4		0,117 <sub>3</sub>
61,7	0,093 <sub>9</sub>	0,092 <sub>7</sub>	187,3	0,119 <sub>7</sub>	
64,0		0,093 <sub>2</sub>	188,2		0,118 <sub>4</sub>
65,2	0,093 <sub>8</sub>		189,1	0,120 <sub>0</sub>	
69,8	0,094 <sub>2</sub>		191,0	0,120 <sub>9</sub>	
76,6	0,095 <sub>3</sub>		192,8	0,121 <sub>5</sub>	
78,9		0,095 <sub>5</sub>	193,7		0,120 <sub>2</sub>
81,1	0,094 <sub>9</sub>		198,3	0,124 <sub>3</sub>	
84,4		0,096 <sub>7</sub>	199,1		0,122 <sub>3</sub>
85,5	0,096 <sub>7</sub>		201,8	0,125 <sub>5</sub>	
89,9	0,096 <sub>7</sub>		204,5		0,125 <sub>2</sub>
91,0		0,096 <sub>7</sub>	205,4	0,127 <sub>4</sub>	
94,3	0,097 <sub>2</sub>		209,9	0,129 <sub>3</sub>	0,128 <sub>8</sub>
95,3		0,098 <sub>2</sub>	215,3		0,131 <sub>2</sub>
98,6	0,096 <sub>7</sub>		217,9	0,134 <sub>1</sub>	
99,7		0,096 <sub>6</sub>	218,8		0,133 <sub>4</sub>
104,0	0,098 <sub>8</sub>		221,5	0,138 <sub>6</sub>	
106,1		0,098 <sub>6</sub>	222,4		0,134 <sub>8</sub>
109,3	0,099 <sub>2</sub>		225,9	0,141 <sub>2</sub>	
112,4		0,100 <sub>3</sub>	228,6	0,143 <sub>8</sub>	
113,4	0,100 <sub>3</sub>		232,1	0,147 <sub>7</sub>	—
117,6	0,101 <sub>0</sub>		235,6	0,152 <sub>3</sub>	—
118,6		0,100 <sub>8</sub>	236,5		0,151 <sub>4</sub>
121,7	0,101 <sub>9</sub>		239,2	0,150 <sub>3</sub>	—
124,8	0,102 <sub>3</sub>		242,7	0,169 <sub>1</sub>	—
125,8		0,102 <sub>1</sub>	244,5	—	0,166 <sub>5</sub>
129,9	0,103 <sub>6</sub>		245,3	0,170 <sub>9</sub>	—
130,9		0,103 <sub>2</sub>	247,1	0,176 <sub>3</sub>	—
133,9	0,104 <sub>5</sub>		248,0	—	0,173 <sub>7</sub>
136,9		0,104 <sub>2</sub>	248,9	0,183 <sub>7</sub>	—
137,9	0,105 <sub>2</sub>		250,2	∞*	—
141,8		0,105 <sub>1</sub>	250,6	—	0,183 <sub>3</sub>
142,8		0,105 <sub>7</sub>	251,5	—	∞**
147,8	0,107 <sub>3</sub>		251,9		0,69
148,8		0,106 <sub>9</sub>	252,4	0,192 <sub>6</sub>	0,46
151,6	0,108 <sub>5</sub>		256,8	0,107 <sub>8</sub>	—

\* В интервале около двух градусов поглощено 5,88 калорий на грамм. В состав 5,88 калорий входит и скрытая теплота.

\*\* В одной точке при температуре 251,5° поглощено 5,11 калорий на грамм. 5,11 калорий есть скрытая теплота превращения.

Таблица 2 (продолжение)

Температура °C	Истинная теплоемкость кал/град.г		Температура °C	Истинная теплоемкость кал/град.г	
	Образец № 3	Образец № 4		Образец № 3	Образец № 4
152,5			257,6	—	0,104 <sub>2</sub>
155,4	0,108 <sub>5</sub>	0,107 <sub>9</sub>	259,4	0,106 <sub>9</sub>	—
159,3	0,110 <sub>5</sub>	0,108 <sub>6</sub>	260,3	0,108 <sub>0</sub>	—
160,2			261,1	—	0,104 <sub>0</sub>
163,1	0,109 <sub>3</sub>	0,109 <sub>3</sub>	263,7	0,106 <sub>4</sub>	—
			266,3	—	0,104 <sub>3</sub>
269,8	0,106 <sub>6</sub>	0,104 <sub>2</sub>	276,8	—	0,104 <sub>0</sub>
273,3	—	0,104 <sub>5</sub>	282,8	0,105 <sub>6</sub>	—
274,2	0,106 <sub>3</sub>	—	283,7	—	0,104 <sub>0</sub>
275,9	0,106 <sub>1</sub>	—	286,3	0,105 <sub>9</sub>	—

№ 3 в интервале двух градусов—5,88 кал/г. Из этих данных выводится значение для скрытой теплоты превращения, равное в среднем 5,3 кал/г или 0,362 кг.кал/г-атом.

Выше температуры превращения теплоемкость весьма быстро спадает, принимая снова аддитивное значение, равное при 260° 0,105 кал/град.г. Полная теплота превращения соединения MgCd, подсчитанная по величине разности площадей, ограниченных кривыми истинной теплоемкости и аддитивной кривой, с учетом скрытой теплоты, равна 9,22 кал/г или 0,63 кг.кал/г-атом.

По измерениям Бильца и Хохорста [13] при образовании соединения из элементов выделяется при комнатной температуре 4,6 кг.кал/г-атом. Таким образом, теплота образования твердой фазы из элементов выше температуры превращения должна быть равна 4,6 — 0,63 = 3,97 кг.кал/г-атом.

Теплоемкость образца № 3 (49,44 атом. %Cd) измерялась также после отжига. Отжиг производился при температуре 200°С в течение пяти часов в самом приборе. Температура в 200°С достигалась в процессе измерения теплоемкости. После пятичасовой выдержки при 200°С измерение теплоемкости продолжалось, причем оказалось, что значения истинной теплоемкости выше 200°С ложились на ту же кри-

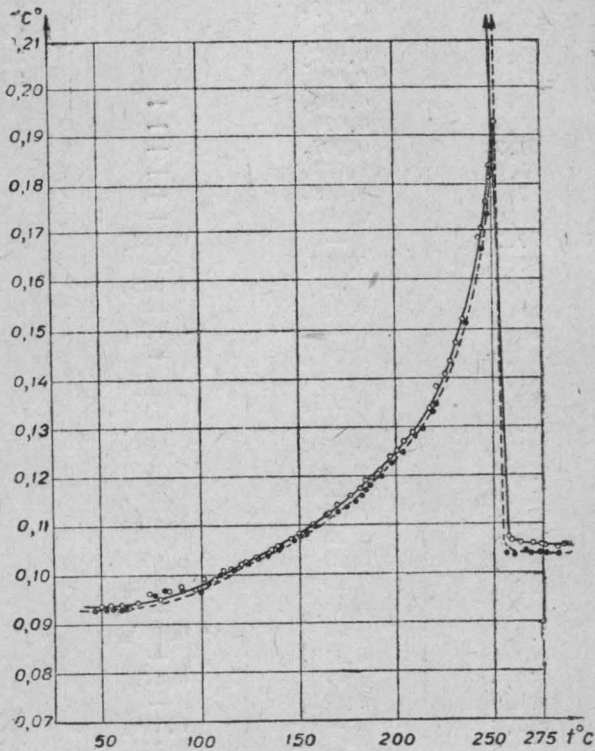


Рис. 1

## Истинная теплоемкость закаленного образца MgCd

Содержание Cd—49,44% (атомных)

Образец № 3

Температура	Истинная теплоемкость в кал/град.г после закалки		Темпера- тура	Истинная теплоемкость в кал/град.г после закалки	
	в смеси спирт + сухой лед	в ледяной воде		в смеси спирт+су- хой лед	в ледяной воде
25,4	0,089 <sub>7</sub>	—	219,7	—	0,129 <sub>5</sub>
27,9	0,091 <sub>7</sub>	—	225,9	0,141 <sub>0</sub>	0,130 <sub>8</sub>
30,4	0,095 <sub>0</sub>	—	231,2	—	0,139 <sub>5</sub>
32,9	0,090 <sub>9</sub>	—	236,5	—	0,145 <sub>4</sub>
35,4	0,094 <sub>9</sub>	—	239,2	0,165 <sub>3</sub>	—
40,22	0,097 <sub>2</sub>	—	241,8	—	0,153 <sub>8</sub>
42,70	0,095 <sub>1</sub>	—	246,2	0,167 <sub>3</sub>	—
45,13	0,092 <sub>5</sub>	—	247,1	0,173 <sub>7</sub>	0,166 <sub>2</sub>
47,53	0,093 <sub>8</sub>	—	250,2	∞	∞
52,3	0,093 <sub>0</sub>	—			
56,0	0,090 <sub>2</sub>	—			
61,7	0,087 <sub>9</sub>	—			
64,0	0,086 <sub>9</sub>	—			
67,0	0,088 <sub>5</sub>	—			
73,8	0,092 <sub>8</sub>	—			
77,7	—	0,078 <sub>8</sub>			
81,1	0,096 <sub>4</sub>	—			
83,3	—	0,069 <sub>9</sub>			
86,6	0,096 <sub>8</sub>	—			
89,9	—	0,070 <sub>1</sub>			
93,2	0,096 <sub>9</sub>	—			
98,6	0,095 <sub>8</sub>	—			
101,9	0,097 <sub>8</sub>	0,077 <sub>8</sub>			
108,2	—	0,096 <sub>8</sub>			
114,5	0,100 <sub>7</sub>	0,098 <sub>7</sub>			
120,7	—	0,098 <sub>8</sub>			
126,8	—	0,100 <sub>1</sub>			
132,9	0,105 <sub>7</sub>	0,101 <sub>4</sub>			
137,8	—	0,101 <sub>7</sub>			
145,8	—	0,104 <sub>1</sub>			
152,5	—	0,105 <sub>9</sub>			
156,4	0,109 <sub>3</sub>	—			
158,3	—	0,107 <sub>4</sub>			
162,1	0,110 <sub>4</sub>	—			
164,0	—	0,107 <sub>8</sub>			
165,9	0,109 <sub>9</sub>	—			
167,8	—	0,110 <sub>2</sub>			
175,8	—	0,111 <sub>5</sub>			
180,9	—	0,113 <sub>6</sub>			
181,8	0,114 <sub>3</sub>	—			
186,4	—	0,114 <sub>6</sub>			
191,9	0,118 <sub>7</sub>	0,117 <sub>1</sub>			
197,3	—	0,119 <sub>1</sub>			
202,7	—	0,121 <sub>5</sub>			
208,5	0,126 <sub>5</sub>	—			
213,5	—	0,126 <sub>1</sub>			



Таблица 4

Истинная теплоемкость сплава с содержанием кадмия 75,15 атомн. %

Температура °С	Истинная теплоемкость кал/град.г	Температура °С	Истинная теплоемкость кал/град.г
35,4	0,083 <sub>7</sub>	87,7	0,098 <sub>4</sub>
37,8	0,085 <sub>7</sub>	88,8	0,094 <sub>1</sub>
40,2	0,086 <sub>8</sub>	92,1	0,083 <sub>4</sub>
42,7	0,087 <sub>9</sub>	95,3	0,078 <sub>6</sub>
43,9	0,089 <sub>2</sub>	98,6	0,075 <sub>1</sub>
46,3	0,090 <sub>8</sub>	101,9	0,074 <sub>8</sub>
47,5	0,091 <sub>6</sub>	102,9	0,075 <sub>5</sub>
49,9	0,093 <sub>5</sub>	105,0	0,075 <sub>0</sub>
52,3	0,095 <sub>0</sub>	108,2	0,074 <sub>5</sub>
54,7	0,097 <sub>2</sub>	110,3	0,074 <sub>9</sub>
56,0	0,101 <sub>2</sub>	111,4	0,075 <sub>8</sub>
59,4	0,106 <sub>1</sub>	113,5	0,075 <sub>3</sub>
61,7	0,110 <sub>5</sub>	116,6	0,075 <sub>8</sub>
64,0	0,117 <sub>1</sub>	121,7	0,075 <sub>4</sub>
66,3	0,123 <sub>8</sub>	124,8	0,075 <sub>1</sub>
67,5	0,125 <sub>2</sub>	128,9	0,076 <sub>1</sub>
68,6	0,133 <sub>2</sub>	145,8	0,078 <sub>5</sub>
70,9	0,144 <sub>5</sub>	147,7	0,073 <sub>4</sub>
73,2	0,161 <sub>0</sub>	150,6	0,076 <sub>3</sub>
75,5	0,181 <sub>9</sub>	159,3	0,075 <sub>6</sub>
77,7	0,191 <sub>3</sub>		
81,1	0,151 <sub>1</sub>		
85,5	0,108 <sub>5</sub>		

вую, которая получалась при непрерывном нагреве. Превращение в этом сплаве как без отжига, так и после отжига заканчивалось при одной и той же температуре, а именно, при 250,2°С.

Этот же сплав подвергался и другой термической обработке. Образец выдерживался сначала около 2 часов при температуре выше температуры превращения (около 300°С), а затем закаливался один раз в ледяной воде и другой раз в смеси спирта и сухого льда при температуре—17°С. Результаты этих измерений приведены в таблице 3 и представлены графически на рис. 2.

Как видно из кривых рис. 2, эффект закалки вы-

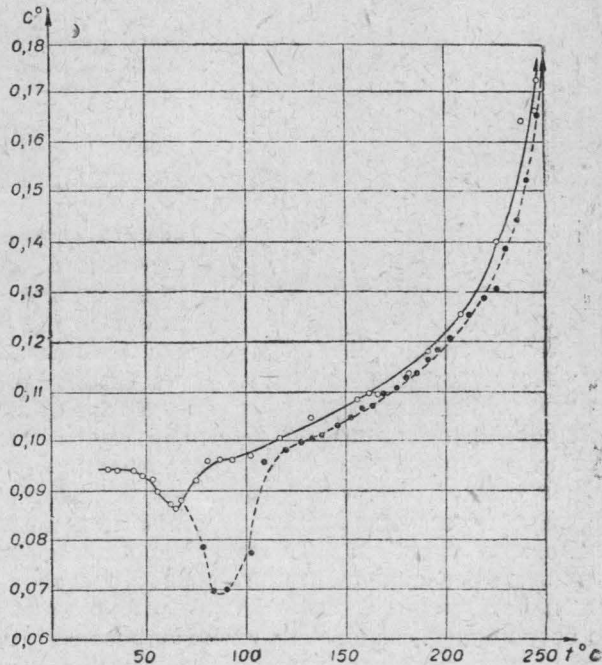


Рис. 2

ражается в уменьшении теплоемкости с ростом температуры в начальной части кривой, причем, чем сильнее этот эффект, тем при более высокой температуре он уничтожается. Вместе с тем ясно видно, что в обоих случаях закалка не была полной, о чем можно судить по величине площадей, ограниченных кривыми истинной теплоемкости закаленного и нормального образца, и площади, образованной пиком и аддитивной кривой.

Результаты измерения истинной теплоемкости сплава, соответствующего соединению  $MgCd_3$ , представлены на таблице 4 и графически на рис. 3.

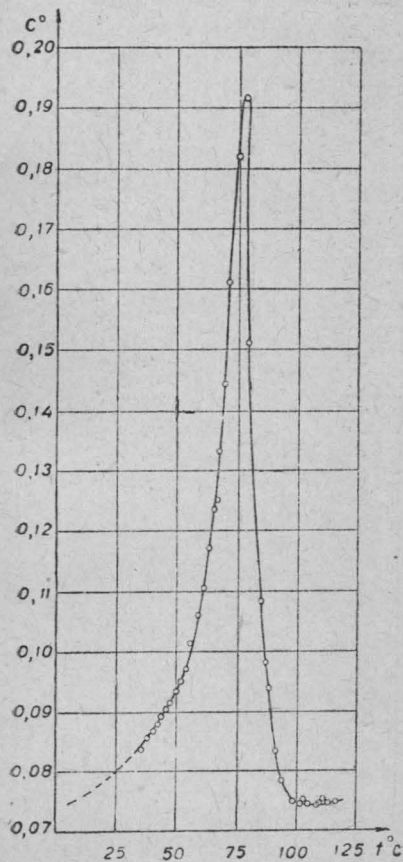


Рис. 3

Уже при  $35^\circ C$  теплоемкость сплава превышает аддитивное значение, равное при этой температуре 0,072, причем теплоемкость быстро растет с температурой и достигает максимального значения 0,191 при  $77,7^\circ C$ ; далее в интервале  $22^\circ$  падает до значения, близкого к аддитивному.

Скрытая теплота превращения равна нулю; интегральная теплота превращения  $= 0,24$  ккал/г-атом.

Интересно отметить, что сплав, содержащий несколько меньшее количество кадмия (72,41 атом.%), не показал никаких превращений, и теплоемкость его оставалась близкой аддитивному значению во всем исследованном интервале температур от  $35^\circ$  до  $158^\circ C$ .

Превращения всех трех соединений магния с кадмием в твердом состоянии ряд исследователей относят к превращениям второго рода. Так, Грубе и Шидт считают превращение химического соединения  $MgCd$  аналогичным превращению  $\beta \rightleftharpoons \beta'$  латуни или образованию соединения  $Cu_3Au$ , хотя на диаграмме состояний и представляют это превращение происходящим через гетерогенное равновесие. Иенеке, наоборот, не относит его к фазовым гетерогенным превращениям и в соответствии с этим на диаграмме состояний представляет это превращение единственной кривой.

Измеренная нами истинная теплоемкость двух сплавов, одного — точно соответствующего по составу соединению  $MgCd$ , другого — близкого к нему, указывает, прежде всего, на то, что превращение этого соединения сопровождается при  $251^\circ C$  поглощением скрытой теплоты, и следовательно, по этому признаку его следует отнести к превращениям первого рода. Однако, в отличие от обычных фазовых гетерогенных превращений, ему предшествует аномалия теплоемкости в широком температурном интервале, и кривая истинной теплоемкости в целом весьма близко напоминает кривую превращений второго рода. Но не только наличие скрытой теплоты отличает превращение сплава  $MgCd$  от обычного перехода от порядка к беспорядку. Измерения электропроводности сплавов при высоких температурах, проведенные Грубе и Шидтом [4], показывают, что при  $250^\circ C$ , т. е. при температуре превращения для сплава состава  $MgCd$ , наблю-

дается резкий пик электропроводности такого же типа, как и при низких температурах. Мало того, даже при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  электропроводность проходит через пологий максимум или даже дает две ветви кривых, пересекающиеся при составе, отвечающем соединению  $\text{MgCd}$ . Этот факт явно противоречит представлению о том, что выше  $250^{\circ}\text{C}$  не существует состояния, характеризующего химическое соединение. Помимо этого, как уже указывалось, теплота образования сплава выше температуры превращения вычисляется равной  $3,97 \text{ ккал/г-атом}$ , что также скорее соответствует образованию химического соединения, а не твердого раствора. Таким образом, при  $251^{\circ}\text{C}$  происходит не распад химического соединения в твердый раствор, а, повидимому, полиморфное его превращение, как это утверждают Степанов и Корнилов [5] на основании своих исследований. Если отнести аномалию теплоемкости, наблюдаемую до температуры превращения, за счет диссоциации соединения  $\text{MgCd}$  и принять теплоту образования твердого раствора равной  $1,5 \text{ ккал/г-атом}$ , то при температуре  $250^{\circ}\text{C}$  соединение  $\text{MgCd}$  должно быть диссоциировано не более, чем на 10%.

Иной характер имеет превращение  $\text{MgCd}_3$ . Как мы видели, теплоемкость аномальна уже при комнатной температуре. Максимальное значение ее достигается при  $77,7^{\circ}$ , причем скрытая теплота превращения отсутствует.

После максимума теплоемкость падает до нормального значения в довольно большом температурном интервале, именно  $22^{\circ}\text{C}$ , что отличает это превращение от типичного превращения второго рода. Повидимому, его нужно отнести к диффузному типу превращений 2-го рода [14].

## ВЫВОДЫ

1. Описан калориметр и метод измерения истинной теплоемкости сплавов в зависимости от температуры.

2. Изучена теплоемкость сплава состава  $\text{MgCd}$  в интервале температур от  $50^{\circ}$  до  $275^{\circ}\text{C}$ . Показано, что кривая истинной теплоемкости имеет вид «лямбдакривой». При  $251^{\circ}\text{C}$  превращение сопровождается скрытой теплотой, равной  $0,362 \text{ ккал/г-атом}$ . Интегральная теплота превращения с учетом скрытой теплоты вычислена равной  $0,63 \text{ ккал/г-атом}$ .

3. Наличие при превращении  $\text{MgCd}$  скрытой теплоты, величина теплоты образования сплава и скрытой теплоты превращения, а также ряд других фактов приводят к выводу, что выше температуры превращения сплава  $\text{MgCd}$  существует не твердый раствор, а химическое, возможно, частично диссоциированное соединение.

4. Изучена истинная теплоемкость сплава  $\text{MgCd}_3$  в интервале от  $35^{\circ}$  до  $120^{\circ}\text{C}$ . Кривая истинной теплоемкости, возрастая с температурой, имеет максимум при  $77,7^{\circ}\text{C}$ . Превращение протекает без скрытой теплоты. Интегральная теплота превращения вычислена равной  $0,24 \text{ ккал/г-атом}$ .

Поступила в редакцию  
11.1.1950 г.

Кафедра  
общей химии

## ЛИТЕРАТУРА

1. Boudouard. Compt. rend., 134, 1431, 1902.
2. Грубе G. Z. anorg. Chem., 49, 72, 1906.
3. Уразов Г. Z. anorg. Chem., 73, 43, 1911.
4. Grube G. und Schiedt. E. Z. anorg. Chem., 194, 190, 1930.

5. Степанов Н. И. и Корнилов И. И. Известия сектора Физико-химич. анализа, том X, 67, 1938.
6. J ä n e s k e E. Z. Metallkunde. 30, 424, 1938.
7. Степанов Н. И. и Булах С. А. Доклады Академии наук СССР. Новая сер. 4, 139, 1935.
8. Степанов Н. И. и Корнилов И. И. Изв. сектора Физико-химич. анализа, том X, 79, 97, 1938.
9. Корнилов И. И. Скорость превращения в твердых растворах сплавов магний—кадмий. Кандидатская диссерт., 1935.
10. Moser H. Phys. Zeit. 37, 737, 1936.
11. Sykes C. Proc. Royal Soc. A. 148, 422, 1935.
12. J ä g e r, Rosenbohm und Bottema. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas. 52, 61, 1933.
13. Biltz W. und Hohorst G. Z. anorg. Chem. 121, 1, 1922.
14. Jaffray J. Annales de Physique. T. 3; 5—135, 1948. Обзорная статья.