ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

23. Электропроводность сплавовъ магнія со свинцомъ.

Н. И. Степанова. [1])

(Доложено 28 Мая 1908 г).

Изученіе электропроводности металлическихъ сплавовъ даетъ возможность, на ряду съ другими физическими методами изслѣдованія, судить о ихъ химической природѣ.

Матиссенъ, которому принадлежатъ классическія изслѣдованія въ этой области, первый пытался найти зависимость между составомъ и электропроводностью сплавовъ. Но въ то время (60-е и 70-е годы прошлаго столѣтія) представленія о природѣ сплавовъ и свѣдѣнія о ихъ строеніи были такъ несовершенны, что не всегда можно согласиться съ выводами автора по этому вопросу.

Въ новѣйшее время Ле-Шателье [2]) обратился къ разсмотрѣнію изслѣдованій электропроводности сплавовъ въ связи съ ихъ химическимъ строеніемъ. Для случая простого соположенія двухъ родовъ кристалловъ Ле-Шателье принимаетъ a priori, что электропроводность сплавовъ въ функціи объемнаго состава должна выразиться прямой, соединяющей точки, соотвѣтствующія электропроводности компонентовъ. Сильное пониженіе электропроводности, въ нѣкоторыхъ случаяхъ наблюденное Матиссеномъ, онъ приписываетъ образованію изоморфнаго смѣшенія. Случаи же угловатыхъ максимумовъ кривыхъ проводимости Ле-Шателье связываетъ съ опредѣленными химическими соединеніями.

Лордъ Рэлэй [3]) далъ теорію, объясняющую значительное паденіе электропроводности сплавовъ термоэлектрическими свойствами смѣси изъ двухъ металловъ.

Либеновъ [4]) опубликовалъ въ слѣдующемъ году свою теорію электрическаго сопротивленія сплавовъ, которая съ физической точки зрѣнія идентична теоріи лорда Рэлэя. Либеновъ представляетъ металлъ состоящимъ изъ мельчайшихъ самостоятельныхъ „молекулъ“, которыя въ свою очередь составлены изъ недѣлимыхъ далѣе „атомовъ“. Если въ сплавѣ существуютъ разнородныя молекулы, то при прохожденіи тока черезъ границы ихъ происходитъ извѣстное явленіе Пельтье, обусловливающее разность температуръ на границахъ и обратную термоэлектродвижущую силу; она обнаруживается появленіемъ „кажущагося“ сопротивленія, которое нужно прибавить къ истинному сопротивленію сплава, расчитанному аддитивно по объемному его составу. Далѣе, онъ разсматриваетъ 6 возможныхъ комбинацій при условіи существованія не болѣе двухъ родовъ атомовъ и молекулъ; эти 6 группъ онъ раздѣляетъ на 2 класса: къ первому принадлежатъ чистые металлы и чистыя металлическія соединенія, ко второму всѣ остальныя группы подъ общимъ названіемъ сплавовъ. Слѣдовательно, сплавы эти, по воззрѣнію Либенова, составлены изъ самыхъ молекулъ, а не представляютъ собою соположенія хотя бы и очень малыхъ, но все же видимыхъ частицъ металловъ, образующихъ сплавъ. Этимъ предполагается возможность непрерывнаго измѣненія состава, а это есть свойство твердыхъ растворовъ. Такимъ образомъ, „сплавы“ Либенова представляютъ, въ сущности, твердые растворы. Къ нимъ и должна относиться данная имъ теорія. Случая механическаго соположенія онъ не разсматриваетъ вовсе. Для объясненія же системъ сплавовъ, гдѣ нѣтъ „кажущагося“ сопротивленія (напр. олово-свинецъ, цинкъ-олово), онъ предполагаетъ одноатомность образующихъ ихъ металловъ въ твердомъ состояніи. Теорія Либенова предсказываетъ на мѣстѣ химическихъ соединеній максимумы, образованные пересѣченіемъ подъ острымъ угломъ кривыхъ температурнаго коэффиціента, и соотвѣтственные

---

[1]) Доложено Отдѣленію Химіи Р. Ф.-Х. Об-ва въ засѣданіи 13 сентября 1907 года. Ж. Р. Ф.-Х. О., *39*, 1151; 1907.

[2]) Le Chatelier. Revue Génér. d. Sciences, *6*, 529; 1895. Contribution à l'étude des alliages, 414, 445; 1901.

[3]) Lord Rayleigh. Nature, *54*, 151. 1896.

[4]) C. Liebenow. Zeitschr. f. Elektrochemie, *IV*, 201. 1897. Encyklopädie der Elektrochemie, Bd. 10. 1898.

минимумы для кривыхъ удѣльнаго сопротивленія; кривыя отнесены къ объемному составу сплава.

Попытка доказательства прямымъ путемъ существованія этого „кажущагося“ сопротивленія, произведенная въ послѣднее время Уиллоусомъ [1]), оказалась безуспѣшной.

Бенедиксъ [2]), изучая физическія свойства стали, изслѣдовалъ также и ея электросопротивленіе. Основываясь на своихъ опредѣленіяхъ и сопоставляя ихъ съ данными, добытыми Веддингомъ, Джонсономъ, Ле-Шателье, Бенедиксъ, пришелъ къ слѣдующему простому выводу о зависимости между концентраціей различныхъ веществъ въ желѣзѣ и производимымъ ими увеличеніемъ сопротивленія: эквивалентныя количества различныхъ веществъ, растворенныя въ желѣзѣ, увеличиваютъ его электросопротивленіе на одну и ту же величину; это непосредственно доказано для C, S*i* и *Mn*, также, по опредѣленіямъ Веддинга, для *P*.

Бакгуисъ Розебомъ [3]), разсматривая методы, пригодные для изученія природы твердыхъ фазъ, указываетъ также на электропроводность. Но, по причинѣ не выясненныхъ еще, по его мнѣнію, затрудняющихъ побочныхъ обстоятельствъ, онъ приходитъ къ заключенію, что существующія изслѣдованія лишь весьма не точно могутъ отвѣчать на вопросъ о природѣ твердыхъ фазъ. Однако, для объясненія изгиба въ кривыхъ электропроводности системъ *Sn*+*Bi* и *Pb*+*Bi* со стороны *Bi* онъ находитъ возможнымъ предположить [4]), что *Bi* даетъ твердый растворъ съ *Sn* и *Pb* приблизительно до 1%.

Въ 1906 году проф. Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный [5]), изслѣдуя случаи образованія твердыхъ металлическихъ растворовъ въ связи съ данными электропроводности, пришли къ заключенію, что „наблюденія надъ электропроводностью представляютъ новое средство для изученія природы твердыхъ металлическихъ растворовъ“. Разсмотрѣніе существующаго фактическаго матеріала приводитъ авторовъ къ выводу, что:

1) при образованіи твердыхъ металлическихъ растворовъ происходитъ пониженіе электропроводности;

2) измѣненіе электропроводности непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ (изоморфныхъ смѣсей) выражается непрерывной кривой, обладающей минимумомъ.

На этомъ основаніи авторами изображены три типическія діаграммы простѣйшихъ случаевъ двойныхъ системъ, въ составъ которыхъ входятъ металлы, способные давать твердые растворы.

Нѣсколько позже Гюртлеръ [1]) опубликовалъ работу о зависимости между электропроводностью и конституціей сплавовъ, въ которой собралъ и разсмотрѣлъ всѣ имѣющіяся по этому вопросу экспериментальныя данныя. Заключенія о составѣ химическихъ соединеній, основанныя на свойствахъ кривыхъ электропроводности, совпадаютъ съ данными, которыя получаются методомъ плавкости.

Окончательные выводы Гюртлеръ формулировалъ въ слѣдующихъ положеніяхъ [2]).

1) Сплавы, электропроводность которыхъ представляется линейной функціей объемнаго состава веществъ, образующихъ сплавъ, не обладаютъ способностью замѣтно (0,05%) смѣшиваться въ твердомъ состояніи.

2) Кривыя электропроводности сплавовъ, образующихъ непрерывный рядъ смѣшенныхъ кристалловъ, идутъ также непрерывно отъ одного компонента до другого, имѣютъ однако глубокій минимумъ и достигаютъ электропроводности чистыхъ компонентовъ, весьма круто подымаясь, такъ что въ области малыхъ концентрацій какого-либо компонента въ смѣшенныхъ кристаллахъ дальнѣйшее его прибавленіе вызываетъ несравненно большее пониженіе, нежели при болѣе сильныхъ концентраціяхъ, и обратно.

3) Въ случаѣ ограниченной способности смѣшенія компонентовъ въ кристаллическомъ состояніи въ области насыщенныхъ смѣшенныхъ кристалловъ примѣнимъ законъ 1-й, какъ для чистыхъ компонентовъ, для чистаго же металла и насыщенныхъ смѣшенныхъ кристалловъ примѣнимъ законъ 2-й.

4) Если въ системѣ сплавовъ двухъ металловъ существуетъ m соединеній, то діаграмма состоянія распадается на $m+1$ отдѣльныхъ діаграммъ. Въ каждой отдѣльной діаграммѣ электропроводность подчиняется законамъ 1—3, какъ для случая чистыхъ компонентовъ.

Выводы Гюртлера, какъ видно изъ предыдущаго, согласуются съ положеніями, высказанными

---

[1]) R. S. Willows. Physikalische Zeitschr. *8*, 173; 1907.
[2]) Carl Benedicks. Zeitschr. f. phys. Chem. *40*, 545; 1902.
[3]) Bakhuis Roozeboom. Heterogene Gleichgewichte; II, 186; 1904.
[4]) L. c. стр. 188.
[5]) Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Ф.-Х. О. *38*, 1048, засѣданіе 7 сентября 1906 года; Извѣстія Спб. Политехн. Инст. *VI*, 559; 1906; Ж. Р. Ф.-Х. О. *39*, 211; 1907.

[1]) W. Guertler. Zeitschr. anorg. Chem. *51*, 397; 1906.
[2]) l. c. стр. 430.

Ле-Шателье и Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ.

Изученіе температурнаго коэффиціента электропроводности (или электросопротивленія) на ряду съ самой электропроводностью даетъ возможность судить о химической природѣ сплавовъ.

Матиссенъ и Фогтъ [1]) установили слѣдующую зависимость между электропроводностью и ея температурнымъ коэффиціентомъ: процентное уменьшеніе электропроводности сплава отъ 0° до 100° (P_g), найденное измѣреніемъ, такъ относится къ расчитанному отъ 0° до 100° (P_b, именно 29,307%), какъ наблюденная электропроводность сплава при 100° (λ_{100}) къ расчитанной при 100° (λ'_{100}), т. е. [2]):

$$P_g : P_b = \lambda_{100} : \lambda'_{100}$$

Подъ „расчитанной“ электропроводностью даннаго сплава подразумѣвается та, которая получится, если сплавъ представить состоящимъ изъ двухъ параллельныхъ проволокъ металловъ, образующихъ его, взятыхъ въ томъ же объемѣ и отношеніи.

Того же вопроса касается работа Баруса [3]).

Далѣе Либеновъ [4]) занимался теоретическимъ разсмотрѣніемъ зависимости температурнаго коэффиціента и электропроводности.

Наконецъ, въ послѣднее время опубликована работа Гюртлера [5]), въ которой собранъ существующій экспериментальной матеріалъ по данному вопросу. Авторъ приходитъ къ заключенію, что „за немногими исключеніями существуетъ пропорціональность между электропроводностью различныхъ сплавовъ двухъ компонентовъ и соотвѣтствующимъ температурнымъ коэффиціентомъ, также и въ томъ случаѣ, если образуются смѣшенные кристаллы на любомъ протяженіи и химическія соединенія въ любомъ числѣ; безъ всякихъ исключеній видъ кривыхъ температурнаго коэффиціента точно соотвѣтствуетъ виду кривыхъ электропроводности“ [6]). Кажущіяся отклоненія отъ закона Матиссена и Фогта для сплавовъ, которые ими собраны въ отдѣльную таблицу [7]), объясняются присутствіемъ химическихъ соединеній, о которыхъ авторы въ то время ничего не знали. Исключеніе изъ закона представляютъ сплавы съ отрицательнымъ температурнымъ коэффиціентомъ.

Таково современное положеніе вопроса о зависимости между электропроводностью различныхъ сплавовъ двухъ компонентовъ и ихъ химической природой.

Опытныя данныя относятся главнымъ образомъ къ случаямъ или механическаго соположенія, или твердыхъ растворовъ; что же касается опредѣленныхъ интерметаллическихъ химическихъ соединеній, то можно указать лишь на системы золото—олово (отчасти и золото—свинецъ), мѣдь—сурьма, мѣдь—олово и мѣдь—цинкъ, электропроводность которыхъ изслѣдована болѣе или менѣе полно (и то не всѣхъ), а химическая природа установлена съ достаточной точностью другими металлографическими методами. Эта скудость опытнаго матеріала объ электропроводности опредѣленныхъ соединеній объясняется большими экспериментальными трудностями, съ которыми приходится имѣть дѣло, приготовляя препараты для измѣренія изъ сплавовъ твердыхъ и хрупкихъ, а этими именно свойствами и отличаются, въ высшей степени, характерныя интерметаллическія соединенія. Изслѣдователямъ приходилось или ограничиваться областями концентрацій, позволяющихъ приготовлять проволоки, или же пользоваться для опредѣленія электропроводности непрямыми методами.

Для системъ *Au*+Sn и *Au*+*Pb* Матиссенъ [1]) пользовался своимъ обычнымъ методомъ: приготовлялъ проволоки сплава, продавливая его черезъ круглое отверстіе въ стальной матицѣ. Сплавы *Au*+*Pb* оказались весьма хрупкими („значительно хрупче стекла“, замѣчаетъ Матиссенъ) и продавливались очень медленно: для нѣкоторыхъ проволокъ въ 30 сант. длины потребовалось больше часу времени. Въ области преобладающаго содержанія золота твердость и хрупкость возрасли настолько, что вовсе не удалось приготовить проволокъ, и измѣренія оканчиваются для максимальной концентраціи *Au*—33,33% ат. Проволоки сплавовъ *Au*+Sn удалось приготовить въ большихъ предѣлахъ концентрацій, но съ такими же трудностями.

На кривой плавкости плумбиды золота Au_2Pb и $AuPb_2$ [2]) выражаются переходными точками; для $AuPb_2$ дѣло осложняется еще модификаціей въ твердомъ состояніи. Изъ станнидовъ олова *Au*Sn, $AuSn_2$ и $AuSn_3$ [3]) лишь первый обладаетъ максимумомъ въ кривой плавкости, остальные характеризуются переходными точками.

Каменскій [4]), изучившій электропроводность системы *Cu*+*Sb*, указываетъ, что „къ сожалѣнію

1) Matthiessen u. Vogt. Pogg. Ann. *122*, 19; 1864.
2) l. c. стр. 47.
3) Barus. Sill. Amer. Journ. Science, (3), *36*, 427; 1888.
4) C. Liebenow. Encykl. d. Elektroch. Bd. *10*, стр. 28.
5) W. Guertler. Zeitschr. anorg. Chem. *54*, 58; 1907.
6) l. c. стр. 85.
7) Pogg. Ann. *122*, стр. 45, XII таб..

1) A. Matthiessen, Pogg. Ann. *110*, 190; 1860.
2) R. Vogt. Zeitschr. anorg. Chem. *45*, 11; 1905.
3) R. Vogt, Zeitschr. anorg. Chem. *46*, 60; 1905.
4) G. Kamensky. Phil. Mag. (5). *17*, 270; 1884.

вся серія мѣдно-сурьмяныхъ сплавовъ весьма хрупка, поэтому о приготовленіи проволоки не можетъ быть и рѣчи, а опредѣленіе электросопротивленія отлитыхъ палочекъ металла сопряжено, какъ извѣстно, съ многими трудностями". Авторъ воспользовался поэтому непрямымъ методомъ индукціонныхъ вѣсовъ. Видъ кривой электропроводности приводитъ его къ заключенію о существованіи опредѣленныхъ соединеній $SbCu_2$ („королекъ Венеры") и $SbCu_4$. А. А. Байковъ [1]), изслѣдовавшій ту же систему по методу плавкости и микрографически, нашелъ соединенія $SbCu_2$ и $SbCu_3$. Сопоставленіе данныхъ А. А. Байкова и Каменскаго, сдѣланное Гюртлеромъ [2]) показываетъ, что по кривой электропроводности второму соединенію можно придать и формулу А. А. Байкова—$SbCu_3$. Система эта съ химической стороны усложняется твердыми растворами соединенія $SbCu_2$ (оно характеризуется переходной точкой на кривой плавкости) и Cu въ $SbCu_3$ и модефикаціей $SbCu_3$ въ твердомъ состояніи.

Мѣдно-оловянные сплавы, кромѣ Матиссена [3]), изслѣдовали Иле [4]), Робертсъ [5]), Лоджъ [6]).

Робертсъ пользовался непрямымъ методомъ индукціонныхъ вѣсовъ проф. Юза [7]). Лоджъ изслѣдовалъ электропроводность шести образцовъ (изъ нихъ одинъ—чистое олово) непосредственнымъ измѣреніемъ по потенціометрическому методу помощью мостика [8]). Образцы получены имъ отъ Робертса; три изъ нихъ были весьма хрупки и приготовлены „съ нѣкоторыми трудностями" отливкой (изъ нихъ одинъ отвѣчалъ формулѣ $SnCu_3$—наиболѣе хрупкое соединеніе мѣди съ оловомъ, другой — формулѣ $SnCu_4$); три остальные образца были прочны и могли быть приготовлены протягиваніемъ въ проволоку.

Данныя по электропроводности различныхъ латунныхъ сплавовъ мы имѣемъ у Г. Видемана [9]), Матиссена [10]), Гааза [11]) и Р. Вебера [12]).

Г. Видеманъ, въ связи съ теплопроводностью, опредѣлилъ также электропроводность четырехъ сплавовъ $Cu+Zn$ въ формѣ палочекъ 4,7—4,9 мм. діаметромъ и 35—45 сант. длиною. Наиболѣе богатый цинкомъ сплавъ содержалъ его около 33% вѣсов.

Изслѣдованія Матиссена и Фогта сдѣланы съ проволоками и захватываютъ область сплавовъ отъ чистой мѣди всего до 47,6% вѣсов. Zn. До той же концентраціи (46,85% вѣс.) могъ дойти и Гаазъ, который также измѣрялъ сплавы въ формѣ проволокъ. Способъ приготовленія ихъ былъ довольно мѣшкотный. Сплавы отливались сначала въ желѣзныя или песчаныя формы; получалась палочка около 4 мм. діаметромъ и 5—10 сант. длиною; затѣмъ палочка протягивалась черезъ 50 отверстій волочильной машиной и далѣе черезъ 30 отъ руки, до діаметра 0,4 мм. Послѣ 4—6 протягиваній нужно было отжигать сплавъ. Всѣ попытки обработать сплавы въ области 50—99% вѣс. Zn оказались неудачными; около 60% они такъ тверды, что царапаютъ незакаленную сталь, около 80% столь хрупки, что растираются безъ труда въ порошокъ. Въ области концентрацій произведенныхъ изслѣдованій электропроводности существуетъ лишь одно химическое соединеніе—Cu_2Zn (33,96% вѣс. Zn); всѣ остальныя ($CuZn$, $CuZn_2$, $CuZn_4$?) находятся за предѣлами этой области.

Р. Веберъ пытался избѣжать трудностей приготовленія препаратовъ для измѣренія электропроводности, примѣнивъ методъ, который позволялъ бы пользоваться металломъ въ формѣ, болѣе легкой для приготовленія, нежели проволока или длинная палочка. Его непрямой методъ основанъ на затуханіи колебаній подъ вліяніемъ индукціонныхъ токовъ. Методъ примѣненъ двоякимъ образомъ: или магнитъ колеблется подъ вліяніемъ направляющей силы надъ металлической пластинкой, или же колеблется цилиндръ испытуемаго металла, помѣщенный въ магнитномъ полѣ. Такимъ способомъ онъ опредѣлилъ электропроводность нѣсколькихъ латунныхъ сплавовъ и въ области богатой цинкомъ.

Двѣ послѣднія системы—бронза и латунь, принадлежатъ, какъ извѣстно, къ наиболѣе сложнымъ въ химическомъ отношеніи сплавамъ, для которыхъ даже методъ плавкости не даетъ ясныхъ указаній.

Изъ этого краткаго обзора видно, что имѣющіяся опытныя данныя объ электропроводности сплавовъ съ химическими соединеніями, весьма не полны, часто произведены непрямыми методами и относятся къ сложнымъ системамъ.

Настоящая работа и имѣла цѣлью изслѣдованіе электропроводности простѣйшей системы съ характернымъ химическимъ соединеніемъ, природа кото-

---

1) А. А. Байковъ, Ж. Р. Ф.—Х. О. *36*, 111, 1904.
2) W. Guertler, Zeitsch. anorg. Chem. *51*, стр. 418; 1906.
3) A. Mathiessen u. C. Vogt. Pogg. Ann. *122*, 19; 1864.
4) Ihle. Jahresber. d. Kgl. Gymn. Dresden-Neustadt. *22*, 3; 1896.
5) W. C. Roberts. Phil. Mag. (5), *8*, 57 и 557; 1879.
6) O. J. Lodge. Phil. Mag. (5), *8*, 554; 1879.
7) D. E. Hughes. Phil. Mag. (5), *8*, 50; 1879.
8) Foster and Lodge. Phil. Mag. December 1875.
9) D. Wiedemann. Pogg. Ann. *108*, 393; 1859.
10) A. Mathiessen u. C. Vogt. Pogg. Ann. *122*, 19; 1864. Сплавы Cu + Zn — стр. 30—32.
A. Matthiessen. British Association Report. 1863, 127.
11) R. Haas. Wied. Ann. *52*, 673; 1894.
12) Rudolf Weber. Wied. Ann. *68*, 705; 1899.

рой несомнѣнно установлена посредствомъ различныхъ металлографическихъ методовъ.

Наиболѣе пригодными въ этомъ отношеніи слѣдуетъ считать сплавы магнія съ оловомъ и свинцомъ, изслѣдованные проф. Н. С. Курнаковымъ и мною [1]); въ нашей работѣ мы указывали, что они „несомнѣнно являются простѣйшими и типическими представителями системъ изъ двухъ компонентовъ, образующихъ между собою одно химическое соединеніе". Составъ этихъ соединеній Mg_2Sn и Mg_2Pb соотвѣтствуетъ типу водородистыхъ соединеній 4-й группы періодической системы. Изученіемъ тѣхъ же сплавовъ занимался затѣмъ Грубе [2]) въ лабораторіи проф. Таммана и пришелъ къ тѣмъ же результатамъ.

Въ настоящее время изъ этихъ паръ закончено изслѣдованіе электропроводности сплавовъ магнія со свинцомъ.

И здѣсь вся трудность заключается въ приготовленіи препаратовъ для измѣренія. Сплавы эти, главнымъ образомъ въ области богатой химическимъ соединеніемъ, весьма хрупки; о протягиваніи проволоки не можетъ быть и рѣчи; при обработкѣ напильникомъ крошатся. Мало того, соединенія Mg_2Pb и Mg_2Sn, въ особенности плумбидъ, обладаютъ свойствомъ, которое еще болѣе усложняетъ дѣло: они реагируютъ съ влагою воздуха; будучи оставлены внѣ экссикатора, они черезъ небольшой промежутокъ времени разсыпаются въ черный порошокъ свинца и окисловъ магнія. Все это исключаетъ возможность механической обработки палочекъ, полученныхъ хотя бы отливкой. Нужно было найти способъ, который давалъ бы препараты въ формѣ, непосредственно пригодной для измѣренія.

Послѣ различныхъ попытокъ, занявшихъ довольно много времени, мнѣ удалось выработать методъ, который въ достаточной степени удовлетворяетъ предъявленнымъ ему требованіямъ.

Сплавы, приготовленные въ графитовомъ тиглѣ подъ предохраняющимъ слоемъ расплавленной смѣси солей хлористаго калія и литія, насасываются помощью ртутнаго насоса въ тугоплавкія стеклянныя трубочки, покрытыя изнутри слоемъ сажи. Трубочки подогрѣваются въ маленькой электрической печи, помѣщенной надъ тиглемъ. Насосъ конструированъ такъ, что во время подогрѣванія трубочки черезъ нее можно пропускать струю сухого свѣтильнаго газа, который просушиваетъ слой сажи и предохраняетъ его отъ сгоранія. Этотъ слой настолько хорошо защищаетъ стекло, что при насасываніи даже чистаго магнія не замѣтно слѣдовъ возстановленія стекла. Весьма существенно дѣлать всасывающее отверстіе параллельно оси трубочки, а не перпендикулярно: расплавленная предохраняющая смѣсь солей не попадаетъ внутрь трубочки при ея погруженіи и не пачкаетъ стѣнокъ. Трубочки охлаждались при одинаковыхъ условіяхъ (въ пескѣ), затѣмъ вынимались изъ печи, и разбивались весьма осторожно на наковальнѣ. Получается палочка сплава 3—4 мм. діаметромъ и нѣсколькихъ сантиметровъ длиною. Передъ измѣреніемъ поверхность палочки слегка чистится тонкою шкуркой.

Правильность геометрической формы ея вполнѣ зависитъ, конечно, отъ правильности трубочки. Измѣреніе діаметра палочекъ показываетъ, что онъ остается достаточно постояннымъ. Для измѣренія служилъ микрометръ, раздѣленный до 0,001 сант. Палочка, помѣщенная вертикально въ особомъ приборѣ, обыкновенно измѣрялась въ пяти мѣстахъ по длинѣ, въ каждомъ мѣстѣ по діаметрамъ черезъ 45^0, такъ что получалось 20 значеній ея діаметра; средній изъ нихъ принимался за истинный при вычисленіи абсолютныхъ размѣровъ палочки. Двѣ серіи независимыхъ измѣреній давали или тождественныя или весьма близкія значенія средняго діаметра. Для примѣра въ табл. I приведены двѣ серіи, относящіяся къ палочкѣ чистаго магнія. Въ вертикальныхъ столбцахъ каждой серіи помѣщены діаметры одного сѣченія палочки.

Таблица I.

Измѣреніе діаметра палочки.

Первая серія измѣреній.

0,3750	0,3750	0,3762	0,3735	0,3710
0,3750	0,3745	0,3715	0,3730	0,3712
0,3770	0,3770	0,3745	0,3753	0,3750
0,3770	0,3765	0,3740	0,3763	0,3750

Средній діаметръ $7{,}4845 : 20 = 0{,}3742$

Вторая серія измѣреній.

0,3765	0,3762	0,3732	0,3760	0,3757
0,3761	0,3752	0,3740	0,3745	0,3752
0,3743	0,3735	0,3705	0,3715	0,3705
0,3763	0,3751	0,3735	0,3745	0,3732

Средній діаметръ $7{,}4855 : 20 = 0{,}3742$

[1]) Н. Курнаковъ и Н. Степановъ. Ж. Р. Ф.—Х. О. *34*, 520, 1902; *37*, 668; 1905. Zeitschr. anorg. Chem. *46*, 177; 1905.

[2]) Grube. Zeitschr. anorg. Chem. *44*, 117; 1905.

Для опредѣленія длины полочки между зажимными ножами прибора я пользовался штангенъ-циркулемъ съ ноніусомъ до 0,01 сант.

Измѣреніе самой электропроводности производилось двойнымъ мостомъ В. Томсона фирмы Гартманъ и Браунъ. Палочка, зажатая въ особомъ приборѣ, мною конструированномъ, погружалась въ масляную ванну. Электрическій нагрѣватель служитъ для полученія требуемой температуры ванны; она опредѣляется ртутнымъ термометромъ; токъ въ отвѣтвленіи позволяетъ поддерживать ее съ точностью до 0,1°. Измѣренія дѣлались при 25° и при 100°. Нулевое положеніе устанавливалось помощью зеркальнаго гальванометра. Отчеты по шкалѣ прибора брались по четыре раза для каждаго измѣренія. Они оказывались почти тождественными. Изъ четырехъ выводилось среднее значеніе. Будучи помножены на коэффиціентъ, равный отношенію реостатовъ прибора, отчеты прямо даютъ сопротивленіе палочки въ омахъ.

Сопротивленіе каждой палочки измѣрялось по два раза, причемъ и геометрическіе размѣры ея находились каждый разъ независимо. Для примѣра въ табл. II привожу всѣ данныя измѣренія, относящіяся къ одной изъ палочекъ магнія.

Полученныя данныя служили для вычисленія электросопротивленія ρ при 25° и при 100° (сопротивленіе 1 куб. сант. сплава въ омахъ; въ дальнѣйшемъ эти числа для удобства умножены на 10^6), электропроводности $\lambda = {}^1/\rho . 10,^{-4}$ температурнаго коэффиціента электросопротивленія α и процентнаго уменьшенія P электропроводности сплава отъ 0° до 100° (соотвѣтствуетъ P_g Матиссена и Фогта).

Таблица II.

Измѣреніе электросопротивленія.

	1-е измѣреніе.		2-е измѣреніе.	
Діаметръ	0,4078		0,4070	
Длина	4,92		4,585	
Отношеніе реост.	10 : 1000 = 0,01		10 : 1000 = 0,01	
Температура . .	25°	100°	25°	100°
Отчеты 1. . . .	0,01656	0,02119	0,01550	0,01992
2. . . .	0,01655	0,02112	0,01555	0,01995
3. . . .	0,01660	0,02115	0,01553	0,01990
4. . . .	0,01655	0,02115	0,01553	0,01990
Средній .	0,01657	0,02115	0,01553	0,01992

Температурный коэффиціентъ α вычисленъ въ предположеніи прямолинейной зависимости сопротивленія отъ температуры:

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \alpha t).$$

Имѣя изъ опыта ρ_{25} и ρ_{100}, легко получить, исключая ρ_0 изъ двухъ уравненій, слѣдующую формулу для вычисленія α:

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{\rho_{25} . 100 - \rho_{100} . 25}$$

Для P имѣемъ по опредѣленію:

$$P = 100. \frac{\lambda_0 - \lambda_{100}}{\lambda_0} = 100. \frac{\rho_{100} - \rho_0}{\rho_{100}},$$

Выражая ρ_{100} черезъ ρ_0 и α, получимъ для вычисленія до P:

$$P = 100. \frac{100\,\alpha}{1 + 100\,\alpha}.$$

Въ таблицѣ III приведены указанныя величины для чистаго магнія и свинца.

Магній получался сначала Гемелингена, (палочка № 1-й), затѣмъ отъ Кальбаума (остальныя три). Свинецъ полученъ отъ Кальбаума. Въ виду мягкости чистаго свинца каждая палочка измѣрена лишь разъ.

Въ графѣ „отдѣльныя наблюденія“ даны независимыя измѣренія каждой палочки; средняя величина изъ нихъ приведена въ слѣдующемъ рядомъ столбцѣ противъ номера соотвѣтствующей палочки. Разсматривая различныя значенія электросопротивленія и электропроводности, видимъ, что за исключеніемъ палочки № 3 магнія (№ ея заключенъ въ скобки), они незначительно отличаются другъ отъ друга. Палочка № 3 имѣла недостатки отливки, поэтому дала слишкомъ большія величины ρ; она была измѣрена лишь для опредѣленія α; при вычисленіи же среднихъ значеній другихъ величинъ для Mg, она въ расчетъ не принималась.

Таблица IV содержитъ эти среднія изъ помѣщенныхъ въ таб. III значенія для магнія и свинца

Таблица III.

Отдѣльныя измѣренія электросопротивленія, электропроводности и темпер. коэфф. для Mg и Pb.

Вещество и № палочки.		Электросопр. въ микром. $\rho . 10^6$ при 25°		Электросопр. въ микром. $\rho . 10^6$ при 100°		Электропроводн. $\lambda = 1/\rho . 10^{-4}$ при 25°		Электропроводн. $\lambda = 1/\rho . 10^{-4}$ при 100°		Темпер. коэфф. сопротивл. α		Процент. уменьш. эл.-пр. P	
		отдѣльн. набл.	средн.	отдѣльн. набл.	средн.	отдѣльн. набл.	средн.	отдѣльн. набл.	средн.	отдѣльн. набл.	средн.	отдѣльн. набл.	средн.
Магній	1	4,399	4,410	5,615	5,634	22,73	22,67	17,81	17,75	0,00406	0,00408	28,88	28,98
		4,424		5,634		22,60		17,75		0,00402		28,67	
		4,407		5,653		22,69		17,69		0,00416		29,38	
	2	4,393	4,393	5,655	5,633	22,77	22,77	17,68	17,75	0,00423	0,00411	29,77	29,37
		4,392		5,611		22,78		17,82		0,00408		28,98	
	[3]	4,451	4,479	5,695	5,720	22,47	22,33	17,57	17,49	0,00410	0,00407	29,21	28,99
		4,507		5,745		22,19		17,41		0,00404		28,78	
	4	4,381	4,392	5,580	5,611	22,83	22,77	17,92	17,82	0,00401	0,00407	28,61	28,98
		4,403		5,641		22,72		17,73		0,00413		29,26	
Свинецъ	1	21,19		27,33		4,720		3,659		0,00430		30,04	
	2	20,99		27,12		4,764		3,687		0,00431		30,15	
	3	21,04		27,11		4,753		3,689		0,00425		29,86	

Пользуясь температурнымъ коэффиціентомъ, расчитана и приведена электропроводность при $0°$. Для сравненія въ таблицѣ приведены числа, добытыя другими наблюдателями.

Изслѣдованный мною магній является наиболѣе легко проводящимъ изъ всѣхъ остальныхъ образцовъ (см. таб. IV); онъ обладаетъ также и наибольшимъ температурнымъ коэффиціентомъ. Мои результаты ближе всего согласуются съ цифрами Л. Лоренца. Электропроводность и температурный коэффиціентъ свинца почти буквально повторяютъ цифры Егера и Диссельгорста.

Таблица IV.

Электросопротивл. электропроводн. и ихъ температ. коэфф. для Mg и Pb

	$\rho \cdot 10^6$		$\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$			α	P	НАБЛЮДАТЕЛЬ.
	25°	100°	0°	25°	100°			
Магній	4,400	5,627	25,06	22,73	17,77	0,00410	29,07	Степановъ.
			24,47		17,50		28,50	Л. Лоренцъ [1]).
			23,60			0,00387		Бенуа [2]) [7]).
			23,00			0,00381		Дъюаръ и Флемингъ [3]).
						0,00390		Кайете и Бути [4]).
Свинецъ	21,07	27,19	5,255	4,746	3,678	0,00429	30,01	Степановъ.
			5,04					Бенуа [2]).
			5,18					Бергманнъ [5]).
			5,14		3,60		29,96	Л. Лоренцъ [1]).
			4,91			0,00411		Дъюаръ и Флемингъ [3]).
					3,64	0,00428		Егеръ и Диссельгорстъ [6])

[1]) L. Lorenz. Wied. Ann. *13*, 422, 582; 1881.
[2]) J. R. Benoit. C. R. *76*, 342; 1873. Phil. Mag. (4) *45*, 314; 1873.
[3]) Dewar and Fleming. Phil Mag. (5), *36*, 273; 1893.
[4]) Cailletet et Bouty. C. R. *100*, 1188; 1885.
[5]) J. Bergmann. Wied. Ann. *42*, 90; 1891.
[6]) W. Jaeger u. Disselhorst. Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt. *3*, 269; 1900.
[7]) Коэффиціентъ при 2-й степени t, даваемый Бенуа, въ этой таблицѣ опущенъ.

Чтобы имѣть возможность судить о точности измѣреній образцовъ, полученныхъ моимъ способомъ, вычислены отклоненія отдѣльныхъ измѣреній электросопротивленія и температурнаго коэффиціента, помѣщенныхъ въ таб. III, отъ ихъ средняго значенія; эти отклоненія выражены въ процентахъ средняго значенія и обозначены въ таблицѣ V знакомъ +, когда отдѣльное измѣреніе больше средняго, и знакомъ — въ обратномъ случаѣ.

Таблица V.

Отклоненія отдѣльныхъ измѣреній отъ средняго значенія.

		% ρ_{25}	% ρ_{100}	% α
Магній.		— 0,02	— 0.21	— 0,97
		+ 0,54	+ 0,12	— 1,95
		+ 0,16	+ 0,46	+ 1,46
		— 0,16	+ 0,49	+ 3,17
		— 0,18	— 0,28	— 0,48
		— 0,43	— 0,83	— 2,19
		+ 0,16	+ 0,25	+ 0,73
		—	—	0,00
		—	—	— 1,46
Свинецъ.		+ 0,57	+ 0,51	+ 0,23
		— 0,38	— 0,25	+ 0,47
		— 0,14	— 0,29	— 0,94

Мы видимъ, что максимальное отклоненіе отъ средняго значенія достигаетъ у магнія приблизительно 0,5% для сопротивленія и 2—3% для температурнаго коэффиціента. У свинца результаты въ отношеніи температурнаго коэффиціента болѣе благопріятны: наибольшее отклоненіе составляетъ менѣе 1% средней величины.

Въ таблицѣ VI сведены измѣренія электросопротивленія ρ и электропроводности λ при 25° и при 100°, температурнаго коэффиціента сопротивленія α и процентнаго уменьшенія электропроводности P отъ 0° до 100° различныхъ сплавовъ магнія со свинцомъ. Таблица содержитъ среднія значенія изъ двухъ измѣреній каждой палочки. Составъ каждой палочки провѣренъ анализомъ; нерѣдко онъ довольно сильно уклонялся отъ синтетическаго.

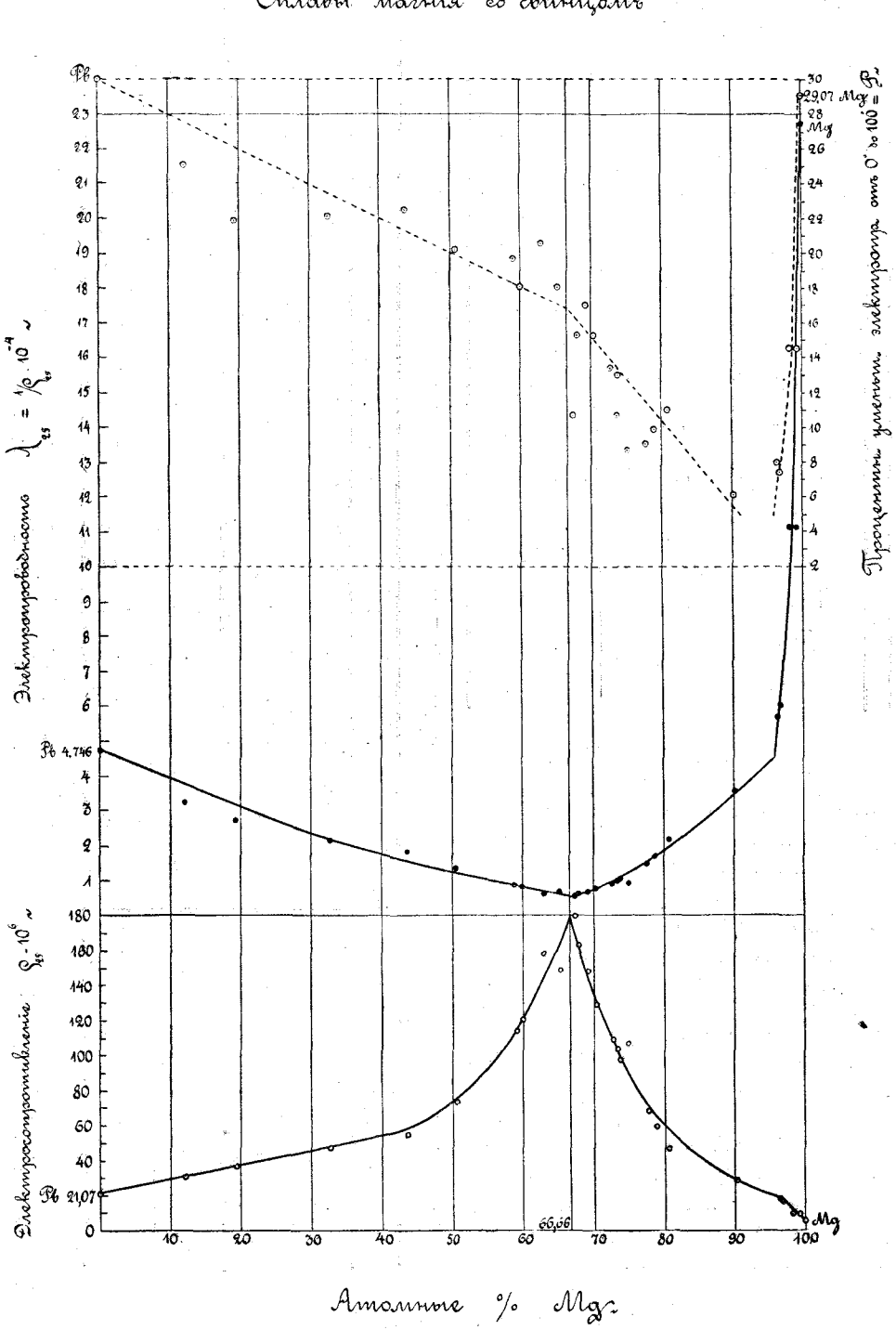
Таблица VI.

Сплавы магнія со свинцомъ.

№№	Вѣсовые % Mg	Атомные % Mg	Электросопр. $\rho \cdot 10^6$ 25°	Электросопр. $\rho \cdot 10^6$ 100°	Эл.-пр. $\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$ 25°	Эл.-пр. $\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$ 100°	Темпер. коэфф. сопротивл. α	Процентн. уменьш. эл.-пр. P
Pb	0,00	0,00	21,07	27,19	4,746	3,678	0,00429	30,01
1	1,60	12,13	30,70	37,80	3,257	2,645	0,00335	25,10
2	2,75	19,37	36,70	43,97	2,725	2,274	0,00280	21,88
3	5,40	32,65	46,50	55,85	2,150	1,790	0,00284	22,12
4	8,34	43,59	55,00	66,15	1,820	1,512	0,00290	22,48
5	10,73	50,52	73,50	86,55	1,361	1,156	0,00253	20,20
6	14,50	59,03	114,0	133,3	0,877	0,750	0,00245	19,68
7	15,00	60,00	121,0	140,3	0,826	0,713	0,00220	18,03
8	16,70	63,00	159,0	188,0	0,625	0,532	0,00259	20,57
9	18,20	65,40	149,0	172,0	0,671	0,581	0,00220	18,03
10	19,70	67,50	180,0	196,0	0,555	0,510	0,00120	10,71
11	19,90	67,84	163,0	183,7	0,613	0,544	0,00180	15,26
12	21,00	69,30	148,5	170,5	0,673	0,586	0,00205	17,01
13	21,89	70,42	129,0	144,5	0,775	0,692	0,00180	15,26
14	24,00	72,84	109,0	121,0	0,917	0,826	0,00155	13,42
15	24,50	73,38	103,5	113,0	0,966	0,885	0,00120	10,71
16	24,83	73,73	97,0	107,3	1,031	0,932	0,00150	13,04
17	26,23	75,13	107,0	115,0	0,934	0,869	0,00095	8,68
18	29,10	77,70	68,00	73,10	1,470	1,368	0,00100	9,09
19	30,32	78,70	59,00	63,92	1,695	1,564	0,00110	9,91
20	33,00	80,71	46,00	50,00	2,174	2,000	0,00123	10,95
21	52,63	90,42	28,00	29,45	3,57	3,396	0,00065	6,10
22	76,80	96,57	17,70	18,88	5,65	5,297	0,00087	8,00
23	79,00	96,97	16,60	17,60	6,024	5,682	0,00080	7,40
24	86,80	98,24	9,00	9,86	11,11	10,14	0,00170	14,53
25	94,00	99,25	9,00	9,86	11,11	10,14	0,00170	14,53
Mg	100,0	100,0	4,40	5,627	22,73	17,77	0,00410	29,07

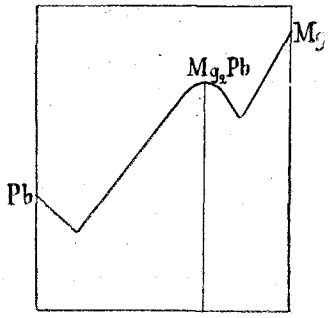
1923 ЛЕНИНГРАДСКІЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКІЙ ИНСТИТУТ

По даннымъ этой таблицы вычерчена діаграмма (см. фиг. 1) кривыхъ электросопротивленія $\rho_{25} \cdot 10^6$, электропроводности $\lambda_{25} = {}^1/_{\rho_{25}}\ 10^{-4}$ для 25° и процентнаго уменьшенія электропроводности отъ 0° до 100° P; кривыя отнесены къ атомнымъ процентамъ компонентовъ.



Фиг. 1.

Кривая температуръ плавленія сплавовъ магнія со свинцомъ (см. фиг. 2) характеризуется максимумомъ, отвѣчающимъ соединенію $Mg_2\ Pb$, и двумя



Фиг. 2.

эвтектическими точками по бокамъ. Присутствіе твердыхъ растворовъ не обнаружено ни методомъ плавкости, ни изученіемъ микроструктуры. Такимъ образомъ, въ области Pb—$Mg_2\ Pb$ сплавы представляютъ соположеніе кристалловъ свинца и плумбида, въ области $Mg_2\ Pb$—Mg—плумбида и магнія. Соотвѣтственно этому, кривыя электросопротивленія и электропроводности должны состоять изъ двухъ приближающихся къ прямымъ вѣтвей, пересѣкающихся на ординатѣ соединенія въ точкѣ его специфическаго электросопротивленія и электропроводности.

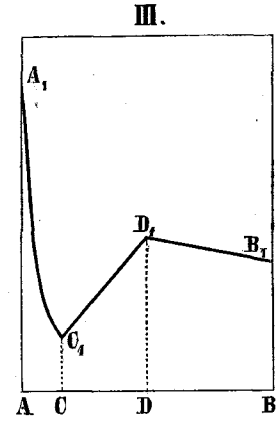
Кривая электросопротивленія до нѣкоторой степени отвѣчаетъ ожиданію; вѣтви кривой имѣютъ однако, во-первыхъ, выпуклость въ сторону оси абсциссъ; онѣ пересѣкаются подъ острымъ угломъ, образуя рѣзкій шпицъ вверхъ на ординатѣ соединенія 66,66% ат. Mg; во-вторыхъ, вѣтвь Mg—$Mg_2\ Pb$, начиная отъ чистаго Mg идетъ сначала круто вверхъ, затѣмъ около 4—5% ат. Pb дѣлаетъ перегибъ и, выгибаясь болѣе отлого, достигаетъ ординаты плумбида.

Кривая электропроводности отъ 0 до 66,66% Mg идетъ приблизительно прямолинейно, какъ этого требуютъ приведенныя выше заключенія; въ области же отъ 66,66% до 100% ат. Mg отклоненія отъ ожидаемаго, замѣтныя уже для кривой электросопротивленія, сказываются весьма сильно; кривая ясно состоитъ изъ двухъ отрѣзковъ: одинъ характеризуетъ рѣзкое паденіе электропроводности Mg отъ прибавленія Pb съ 22,73 до 5,65 при 4,5% ат. Pb, другой отрѣзокъ соединяетъ эту точку съ плумбидомъ.

Расположеніе точекъ вѣтви Pb—$Mg_2\ Pb$ не исключаетъ возможности болѣе рѣзкаго паденія электропроводности около самаго свинца, чѣмъ въ остальной части этой вѣтви, но существующихъ точекъ въ этой области не достаточно, чтобы утверждать это опредѣленно.

На основаніи положеній, высказанныхъ Ле-Шателье, проф. Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ и Гюртлеромъ, слѣдуетъ заключить, что свинецъ въ магніѣ даетъ твердые растворы. Методъ электропроводности оказывается чувствительнѣе другихъ: ни методомъ плавкости, ни изученіемъ микроструктуры, какъ было указано, твердые растворы не обнаружены. Подобный случай мы имѣемъ въ системахъ $Sn+Bi$ и $Pb+Bi$, гдѣ для объясненія паденія электропроводности со стороны Bi Розебомъ предположилъ существованіе твердыхъ растворовъ незначительной концентраціи, что отчасти и подтвердилъ Гюртлеръ [1]) изученіемъ микроструктуры.

Кривая электропроводности представляетъ, такимъ образомъ, иллюстрацію типической діаграммы № III (см. фиг. 3), приведенной проф. Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ въ ихъ статьѣ [2])



Фиг. 3.

для простѣйшаго случая двойныхъ системъ, въ составъ которыхъ входятъ металлы, способные давать твердые растворы.

Опредѣленіе процентнаго уменьшенія электропроводности отъ 0° до 100° P довольно сильно колеблется какъ для одной палочки, такъ и для разныхъ. На діаграммѣ общій характеръ измѣненія P съ концентраціей изображенъ пунктирной линіей. Начиная отъ Pb, P понижается съ 30% прибли-

1) W. Guertler. Zeitschr. anorg. Chem. *51*, стр. 411; 1906.
2) Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Изв. Спб. Политехн. Инст. *VI*, 579; 1906. Ж. Р. Ф.-Х. О. *39*, стр. 228; 1907.

зительно до 17% ($\alpha = 0{,}00200$ прибл.) для соединенія; далѣе P уменьшается еще сильнѣе, достигая для сплава въ 90% ат. Mg всего 6 %; затѣмъ кривая круто подымается вверхъ, слѣдуя кривой электропроводности.

Приготовить палочку, составъ которой точно отвѣчалъ бы формулѣ Mg_2Pb, не удалось; ближе всего къ ней подходитъ палочка №10 (см. таб. VI). отличающаяся отъ теоретической формулы всего на 0,61% вѣс. или 0, 83% ат. Электросопротивленіе ея $\rho_{25} \cdot 10^6 = 180$ и электропроводность $\lambda_{25} = 0{,}555$, и принята за соотвѣтствующія величины для соединенія Mg_2Pb; этой же величины требуетъ и направленіе кривыхъ электросопротивленія и электропроводности.

При образованіи химическаго соединенія происходитъ въ данномъ случаѣ громадное паденіе электропроводности (0,555 для соединенія Mg_2Pb, 22, 73 для Mg и 4,746 для Pb); оно проводитъ токъ въ 8,55 разъ хуже, чѣмъ наиболѣе трудно проводящій изъ компонентовъ.

Результаты.

Выработанъ методъ приготовленія препаратовъ, непосредственно пригодныхъ для измѣренія электропроводности безъ механической обработки; это особенно важно для сплавовъ хрупкихъ и легко окисляющихся.

Измѣрена электропроводность и процентное уменьшеніе ея отъ 0° до 100° сплавовъ $Mg + Pb$. Выводы о химической природѣ сплавовъ на основаніи свойствъ этой кривой согласуются съ данными метода плавкости и изученія микроструктуры; методъ электропроводности является болѣе чувствительнымъ и указываетъ еще на существованіе твердыхъ растворовъ Pb въ Mg, чего не обнаружено другими металлографическими методами.

При образованіи соединенія Mg_2Pb происходитъ громадное пониженіе электропроводности; оно проводитъ токъ въ 8,55 разъ хуже, нежели Pb, наиболѣе трудно проводящій изъ компонентовъ.

Выражаю сердечную благодарность проф. Н. С. Курнакову за интересъ къ моей работѣ и любезное содѣйствіе при ея выполненіи.

С.-Петербургъ.
1908 г. Май.

Химическая Лабораторія Горнаго Института Императрицы Екатерины II.