20. Объ электропроводности металлическихъ сплавовъ въ связи съ электронной теоріей.

Н. И. Степанова.

(Доложено 23 мая 1911 года).

ГЛАВА I.

Историческій обзоръ.

Природа металлическихъ сплавовъ со введеніемъ въ эту область физикохимическихъ методовъ изслѣдованія вообще выяснена.

Сплавы образованы исключительно изъ веществъ кристаллическихъ.

При переходѣ жидкаго раствора двухъ металловъ въ твердое состояніе, т. е. при образованіи сплава, могутъ происходить, въ зависимости отъ взаимодѣйствія сплавленныхъ металловъ, три главнѣйшіе типическіе случая: 1) жидкій растворъ разлагается при затвердѣваніи съ выдѣленіемъ составныхъ частей въ чистомъ видѣ; сплавъ представитъ тогда простое соположеніе кристалловъ компонентовъ; 2) можетъ образоваться опредѣленное химическое соединеніе; и наконецъ—3) изоморфная смѣсь, или твердый растворъ, по терминологіи вантъ Гоффа.

Въ дѣйствительности чаще встрѣчаются сочетанія этихъ типическихъ случаевъ; иногда сюда присоединяются превращенія въ твердомъ состояніи, и подчасъ мы имѣемъ чрезвычайно сложную картину соотношеній, напримѣръ, въ латуни, бронзѣ, сплавахъ желѣза съ углеродомъ.

Особенно важную роль сыграли въ области сплавовъ методъ плавкости, связанный съ правиломъ фазъ Гиббса, и изученіе микроструктуры; они являются основными способами изслѣдованія этихъ веществъ.

Но и другіе физикохимическіе методы, какъ-то: изученіе электродвижущихъ силъ, термоэлектрическихъ свойствъ, твердости, электропроводности были примѣняемы для характеристики природы сплавовъ.

Послѣдній, т. е. методъ электропроводности, и представляетъ предметъ нашего разсмотрѣнія.

Изученіе электропроводности сплавовъ является наиболѣе ранней попыткой отвѣтить на вопросъ о химической ихъ природѣ, и эта заслуга принадлежитъ Матиссену. Въ концѣ шестидесятыхъ и началѣ семидесятыхъ годовъ истекшаго столѣтія онъ опубликовалъ цѣлую серію систематическихъ изслѣдованій, ставшихъ классическими въ этой области [1]). Они опубликованы въ Анналахъ Поггендорфа.

Обширный экспериментальный матеріалъ, добытый Матиссеномъ, привелъ его къ заключенію [2]), что металлы, по отношенію къ ихъ сплавамъ, могутъ быть раздѣлены на два класса, именно:

Классъ А: тѣ металлы, которые при взаимномъ сплавленіи проводятъ электричество въ отношеніи ихъ объемовъ;

Классъ В: тѣ металлы, которые, если ихъ сплавить съ металломъ класса А, или другъ съ другомъ, проводятъ электричество не въ отношеніи ихъ объемовъ, а всегда хуже.

Къ классу А принадлежитъ свинецъ, олово, кадмій и цинкъ.

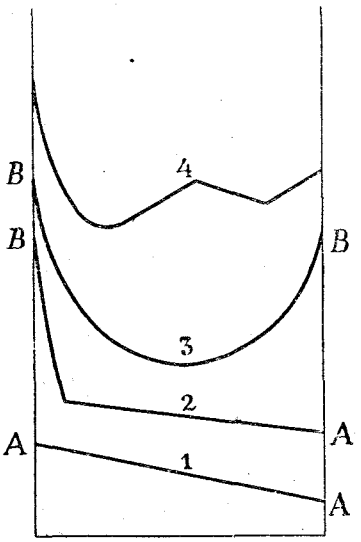
Къ классу В должны быть причислены: висмутъ, ртуть, сурьма, платина, палладій, желѣзо, алюминій, натрій, золото, мѣдь, серебро и, весьма вѣроятно, большая часть остальныхъ металловъ.

На фиг. 1 изображены типы кривыхъ электропроводности различныхъ группъ сплавовъ по Ма-

---

[1]) Исчерпывающій хронологическій перечень работъ по электропроводности сплавовъ за время 1827—1910 годъ помѣщенъ въ только что появившемся обзорѣ Броньевскаго (Witold Broniewski; Revue de Métallurgie, **8**, 320, 1911, Avril, № 4).

[2]) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 190, 1860.



Фиг. 1.

тиссену. На оси абсциссъ отложенъ составъ сплавовъ въ объемныхъ процентахъ, на оси ординатъ—электропроводность. Прямая линія (1) принадлежитъ сплавамъ металловъ класса A другъ съ другомъ; ломаная (2) получается при сплавленіи B и A, и характеризуется паденіемъ со стороны B; при сочетаніи B и B паденіе происходитъ съ обѣихъ сторонъ (3); наконецъ, типъ (4)—кривая неправильной формы.

Неправильности эти Матиссенъ связываетъ съ образованіемъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, напр., въ сплавахъ олова и свинца съ золотомъ, что и подтверждено позднѣйшими изслѣдованіями.

Различныя соображенія о формѣ кривыхъ электропроводности приводятъ Матиссена къ заключенію, что большинство сплавовъ представляетъ собою просто растворы одного металла въ другомъ.

Такими растворами Матиссенъ считаетъ представителей первой группы сплавовъ, у которыхъ кривая электропроводности имѣетъ видъ прямой (типъ (1)). И подтвержденіе этого взгляда онъ видитъ въ томъ фактѣ, что для нихъ температура плавленія лежитъ вообще ниже расчитанной по составу, какъ это не должно-бы быть, по его мнѣнію, для простой механической смѣси. Однако, мы знаемъ теперь, что сплавы эти образованы именно механическими смѣсями кристалловъ компонентовъ.

Если твердый сплавъ представляетъ механическую смѣсь, то и при переходѣ въ жидкое состояніе компоненты должны, по его мнѣнію, образовать два не смѣшивающіеся слоя. Такой случай былъ въ то время извѣстенъ для нѣкоторыхъ сплавовъ цинка съ висмутомъ; ихъ онъ и принималъ за механическія смѣси. Сюда же онъ относитъ и нѣкоторые сплавы серебра съ мѣдью.

Для объясненія быстраго паденія проводимости Матиссенъ создалъ гипотезу [1]), что нѣкоторые металлы могутъ существовать въ двухъ аллотропическихъ модификаціяхъ; одна изъ нихъ устойчива для чистаго металла, другая—для нечистаго. Уменьшеніе электропроводности и происходитъ вслѣдствіе аллотропическаго измѣненія, вызываемаго малымъ количествомъ другого металла.

Однако этотъ выводъ находится въ противорѣчіи съ данными, полученными при изученіи другихъ свойствъ.

Мы видимъ, такимъ образомъ, что Матиссенъ уже въ то время имѣлъ правильныя представленія о возможныхъ видахъ взаимодѣйствія въ сплавахъ, однако одинъ методъ электропроводности оказался не въ силахъ рѣшить вопросъ о химической природѣ сплава въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, и заключенія Матиссена, большею частью, ошибочны.

Это не уменьшаетъ экспериментальнаго значенія его работъ, и когда, 35 лѣтъ спустя, Ле-Шателье обратился къ разсмотрѣнію зависимости между формою кривыхъ электропроводности сплава и его химическимъ строеніемъ, то въ области электропроводности ему пришлось пользоваться почти исключительно измѣреніями Матиссена.

Ле-Шателье [1]) полагаетъ, что въ случаяхъ сплавовъ, образованныхъ соположеніемъ кристалловъ компонентовъ, электропроводность должна бы à priori равняться суммѣ проводимостей, соотвѣтствующихъ количествамъ двухъ металловъ, входящихъ въ сплавъ.

Кривая проводимости, отнесенная къ объемному составу, выразится тогда прямой, соединяющей точки компонентовъ, что и подтверждается измѣреніями Матиссена (типъ (1)).

Быстрое возрастаніе сопротивленія, объясняемое по Матиссену модификаціями, Ле-Шателье склоненъ скорѣе приписать образованію твердыхъ растворовъ.

Случаи угловатыхъ максимумовъ на кривыхъ проводимости Ле-Шателье связываетъ съ опредѣленными химическими соединеніями и находитъ подтвержденіе этому въ совпаденіи формулы Cu_3Sn, отвѣчающей максимуму, съ результатами, полученными иными методами.

---

[1]) Matthissen, British Ass. Rep. 1863, 37.

[1]) H. Le Chatelier, Revue génér. des Sciences, **6**, 529, 1895, Contribution à l'étude des alliages, 414, 44, 1901.

Бакгуисъ Розебумъ [1]), разсматривая электропроводность, какъ методъ для изученія природы твердыхъ фазъ, указываетъ на обстоятельства, которыя ограничиваютъ точность перваго заключенія Ле-Шателье о прямолинейности кривой.

Именно, оно было бы справедливо, если положеніе частицъ обоихъ металловъ въ измѣряемой палочкѣ таково, что послѣднюю можно разсматривать какъ бы состоящей изъ двухъ палочекъ обоихъ металловъ одинаковой длины. Если же расположеніе частицъ таково, что палочка какъ бы состоитъ изъ двухъ палочекъ одинаковаго поперечнаго сѣченія, то тогда сопротивленіе, а не электропроводность, можно будетъ вычислить по правилу смѣшенія изъ объемнаго состава [2]).

Въ дѣйствительности не происходитъ ни того, ни другого, а твердыя частицы обоихъ металловъ располагаются всевозможнымъ образомъ, такъ что въ общемъ ни проводимость, ни сопротивленіе не могутъ быть представлены линейной функціей объемнаго состава.

Гюртлеръ [3]) указываетъ также на то, что расчетъ сопротивленія конгломерата кубиковъ двухъ металловъ, расположенныхъ въ шахматномъ порядкѣ, приводитъ къ различнымъ результатамъ, если разсматривать тѣло состоящимъ изъ продольныхъ столбиковъ, параллельныхъ току, а не изъ поперечныхъ слоевъ. Въ первомъ случаѣ дѣлается, по его словамъ, молчаливое предположеніе, что каждый столбикъ окруженъ тонкой изолирующей стѣнкой, во-второмъ—что между каждымъ слоемъ находится хорошо проводящая пленка. Въ дѣйствительности же поверхности равнаго потенціала, вслѣдствіе явленій на границахъ разнородныхъ веществъ, не будутъ совпадать съ разграничивающими поверхностями. Лихтенекеръ [1]) вывелъ, принимая во вниманіе это несовпаденіе эквипотенціальныхъ поверхностей съ поверхностями раздѣла, формулу для расчета сопротивленія сплавовъ, образованныхъ соположеніемъ кристалловъ.

Соображенія эти совершенно правильны. Однако, факты показываютъ, что если кривыя электропроводности смѣсей и не вполнѣ точно изображаются прямыми, то онѣ къ нимъ приближаются, и заключеніе Ле-Шателье имѣетъ характеръ предѣльнаго закона.

Розебумъ приходитъ къ выводу, что по причинѣ еще не выясненныхъ затрудняющихъ обстоятельствъ, вліяющихъ на форму кривыхъ проводимости, существующія изслѣдованія электропроводности двойныхъ сплавовъ лишь въ весьма ограниченной мѣрѣ могутъ дать отвѣтъ на вопросъ о природѣ твердыхъ фазъ. Однако, для объясненія изгиба на кривыхъ электропроводности системъ $Sn+Bi$ и $Pb+Bi$ со стороны Bi онъ находитъ возможнымъ предположить, что Bi даетъ твердый растворъ съ Sn и Pb приблизительно до 1%.

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, Si и Mn, также, по опредѣленіямъ Веддинга, для P.

Въ 1906 году проф. Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный [3]), изслѣдуя случаи образованія твердыхъ металлическихъ растворовъ въ связи съ данными электропроводности, пришли къ заключенію,

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, Die heterogene Gleichgewichte, II, 186—189, Braunschweig, 1904.

[2]) Это ясно изъ слѣдующихъ выкладокъ. Представимъ себѣ палочку, поперечное сѣченіе и длина которой равны единицѣ. Пусть она образована двумя параллельными палочками сѣченія x и $(1-x)$ металловъ, электропроводности которыхъ λ_1 и λ_2; электропроводность λ всей палочки выразится тогда формулой:

$$\lambda = \lambda_1 x + \lambda_2 (1-x),$$

т. е. представляетъ линейную функцію концентрацій, ибо x и $(1-x)$ суть объемныя концентраціи обоихъ металловъ. Сопротивленіе ρ на основаніи этой формулы представится, въ зависимости отъ концентраціи, функціей второго порядка,

$$\rho = \frac{\rho_1\rho_2}{\rho_1 x + \rho_2(1-x)},$$

гдѣ ρ_1 и ρ_2 удѣльныя сопротивленія обоихъ металловъ.

Если же палочка образована двумя послѣдовательно расположенными палочками длины y и $1-y$ и поперечнаго сѣченія 1, то въ такомъ случаѣ сопротивленіе выразится линейно черезъ концентрацію

$$\rho = \rho_1 y + \rho_2(1-y),$$

а электропроводность кривою второго порядка:

$$\lambda = \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 y + \lambda_2(1-y)}.$$

[3]) W. Guertler, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, **5**, 36, 1908.

[1]) K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **10**, 1005, 1909.

[2]) Carl Benedicks. Zeitschr. phys. Chem. **40**, 545; 1902

[3]) Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. **38**, 1048, засѣданіе 7 сентября 1906 года; Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **6**, 559; 1906; Ж. Р. Х. О. **39**, 211 1907. Zeitschr. anorg. Chem. **54**, 149, 1907.

что „наблюденія надъ электропроводностью представляютъ новое средство для изученія природы твердыхъ металлическихъ растворовъ“. Разсмотрѣніе существующаго фактическаго матеріала приводитъ авторовъ къ выводу, что:

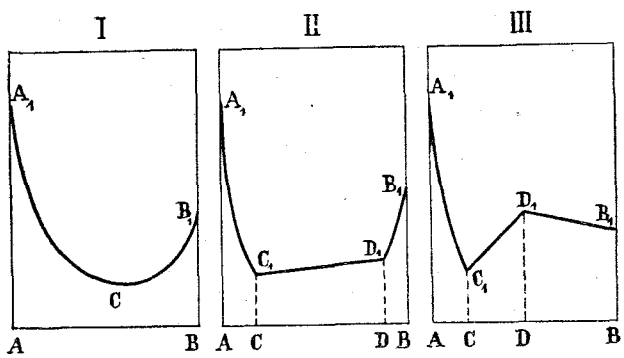
1) при образованіи твердыхъ металлическихъ растворовъ происходитъ пониженіе электропроводности;

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.

Діаграмма I (фиг. 2) отвѣчаетъ случаямъ, когда компоненты A и B образуютъ непрерывную изоморфную смѣсь.

При наличности разрыва CD въ концентраціи твердыхъ растворовъ (изоморфной смѣси) діаграмма электропроводности составлена изъ трехъ вѣтвей



Фиг. 2.

A_1C_1, C_1D_1 и D_1B_1 (фиг. 2—II). Двѣ нисходящія боковыя кривыя A_1C_1 B_1D_1 опредѣляютъ пониженіе электропроводности обоихъ металловъ A и B въ зависимости отъ концентраціи AC и BD образующихся твердыхъ растворовъ. Средній участокъ C_1D_1 представляется въ видѣ прямой линіи, изображающей измѣненія электропроводности механической смѣси двухъ твердыхъ растворовъ предѣльныхъ концентрацій AC и BD, изъ которыхъ состоитъ затвердѣвшій сплавъ въ области разрыва CD.

Діаграмма III—фиг. 2 соотвѣтствуетъ нахожденію въ сплавѣ твердаго раствора AC и опредѣленнаго соединенія D_1, причемъ составъ твердой фазы послѣдняго принятъ постояннымъ для всей области его существованія (CB). Понижающаяся кривая A_1C_1 принадлежитъ твердому раствору съ предѣльной концентраціей AC. Два прямолинейныхъ участка C_1D_1 и D_1B_1 опредѣляютъ измѣненія проводимости механическихъ конгломератовъ соединенія D съ твердымъ растворомъ AC въ области CD и съ металломъ B въ области DB.

Литературныя данныя заключали первоначально нѣкоторыя несогласія съ выводами Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго. Напримѣръ, для системы золото-мѣдь Матиссенъ [1]) нашелъ кривую, характерную для непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ, между тѣмъ, изслѣдованія Робертсъ-Остена и Кирке-Розе [2]) указывали на разрывъ сплошности изоморфнаго смѣшенія. Тщательное изученіе кривыхъ плавкости и микроструктуры, произведенное авторами, доказало существованіе непрерывнаго смѣшенія въ полномъ согласіи съ кривой электропроводности. Въ томъ же смыслѣ были разрѣшены авторами и противорѣчія въ наблюденіяхъ Готье и Гиллье для мѣдноникелевыхъ сплавовъ.

Въ послѣднее время Н. Курнаковъ, Н. Пушинъ и М. Сенковскій [3]) изслѣдованіемъ электропроводности мѣдносеребряныхъ сплавовъ въ связи съ твердостью устранили затрудненія, возникавшія при объясненіи существовавшихъ ранѣе данныхъ по электропроводности этой системы.

Почти одновременно съ Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ Гюртлеръ [4]) 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 [5]).

1) Сплавы, электропроводность которыхъ представляется линейной функціей объемнаго состава

---

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 190, 1860.

[2]) Roberts — Austen a. Kirke — Rose, Proceed. of the Royal Society of London. **67**, 105, 1901.

[3]) Н. Курнаковъ, Н. Пушинъ и М. Сенковскій, Извѣстія СПБ. Политехническаго Института, **13**, 347, 1910; Zeitschr, anorg. Chem. **68**, 123, 1910.

[4]) W. Guertler, Zeitschr. anorg. Chem. **51**, 397, 1906 Jahrbuch der Rad. u. Elektronik, **5**, 17, 1908.

[5]) l. c. стр. 430.

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

Выводы эти, выражающіе собою результаты опыта, даютъ возможность по виду кривой электропроводности судить о химической природѣ системы сплавовъ.

Бенедиксъ [1]) высказалъ мнѣніе, что лишь для характеристики ряда аггрегатовъ („конгломератa“) смѣшанныхъ кристалловъ (типа $x\,AB^p + y\,A^q\,B$, гдѣ p и q постоянны) слѣдуетъ примѣнять кривыя электропроводности. Ибо въ такомъ случаѣ электропроводность представляетъ приблизительно линейную зависимость отъ объемной концентраціи.

Если же мы имѣемъ рядъ смѣшанныхъ кристалловъ типа AB^{o-n}, гдѣ n перемѣнно, то тогда сопротивленіе является линейной функціей концентраціи n компонента B до значительныхъ предѣловъ n. Электропроводность же обнаруживаетъ простую пропорціональность концентраціи только въ незначительной части указаннаго предѣла. Поэтому, въ данномъ случаѣ, по его мнѣнію, слѣдуетъ пользоваться кривыми сопротивленія, такъ какъ отрѣзки прямыхъ обладаютъ многими преимуществами по сравненію съ гиперболическими отрѣзками кривыхъ проводимости.

Весьма важнымъ признакомъ для характеристики сплавовъ является измѣненіе сопротивленія съ температурой.

Сопротивленіе всѣхъ чистыхъ металловъ возрастаетъ съ температурой [1]). Для интервала отъ 0°—до 100° сопротивленіе можетъ быть выражено линейной формулой:

$$W = W_0\,(1 + \alpha t).$$

Уже давно обращено вниманіе (впервые Арндтсеномъ, 1858 г.) на замѣчательный фактъ, что коэффиціентъ α приблизительно одинаковъ для различныхъ металловъ, и въ среднемъ равенъ коэффиціенту расширенія идеальныхъ газовъ 0,00367 (Клаузіусъ, 1858 г.); послѣднее заключеніе иногда называется въ литературѣ закономъ Клаузіуса.

Дальнѣйшія изслѣдованія, въ особенности Дьюара и Флеминга и Егера и Диссельгорста, показали, что абсолютная величина α превышаетъ газовый коэффиціентъ расширенія и представляетъ болѣе замѣтныя индивидуальныя различія, нежели думали раньше. Однако, въ общемъ, заключеніе о приблизительномъ равенствѣ α подтвердилось. Среднія значенія α отъ 0°—до 100° (за выключеніемъ желѣза и никкеля, у которыхъ α слишкомъ велико) для чистыхъ металловъ равняется по измѣреніямъ:

Матиссена и фонъ-Бозе	0,00372
Дьюара и Флеминга	0,00412
Егера и Диссельгорста	0,00411

Эти простыя соотношенія до извѣстной степени приближенія справедливы и для значительно высшихъ температуръ. Поэтому, слѣдовало бы ожидать, что при очень низкихъ температурахъ электропроводность металловъ чрезвычайно сильно возрастаетъ, и вблизи абсолютнаго нуля безконечно велика.

Изъ работъ Дьюара и Флеминга при весьма низкихъ температурахъ (до—197° и даже—217°), измѣрявшихся платиновымъ термометромъ сопротивленія, вытекаетъ, что всѣ кривыя электросопротивленія для чистыхъ металловъ сходятся вблизи—273°.

Однако, изслѣдованія позднѣйшаго времени [1]),

[1]) Carl Benedicks, Zeitschr. anorg. Chem. **61**, 181, 1909.

[1]) Подробности и литературу до 1902 см. въ статьѣ L. Graetz'a: Winkelmann's Handbuch d. Physik, 2 A. 1905, IV, 347 и дальше.

[1]) См. обзоръ. Joh. Koenigsberger'a «Stand der Forschung über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und ihre Beziehung zur Elektronentheorie», Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik, **4**, 177—183, 1907; а также K. Baedeker, «Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern», Die Wissenschaft, Heft 35, Braunschweig 1911, 24—27. Въ этихъ статьяхъ указана новѣйшая литература вопроса.

особенно Мейлинка и Клей, произведенныя въ лабораторіи низкихъ температуръ Кемерлингъ—Оннесъ въ Лейденѣ, заставляютъ отказаться отъ этого заключенія.

Выяснилось, что при очень низкихъ температурахъ (достигнуто—259°) коэффиціентъ сопротивленія нѣкоторыхъ чистыхъ металловъ, въ томъ числѣ и платины, служившей Дьюару и Флемингу термометромъ, начинаетъ уменьшаться, достигая, наконецъ, значенія меньшаго, нежели коэффиціентъ расширенія идеальныхъ газовъ, такъ что, повидимому, въ концѣ концовъ онъ долженъ обратиться въ ноль. Точка эта, правда, еще не достигнута ни въ одномъ случаѣ.

Обращаемся къ температурному коэффиціенту электропроводности сплавовъ.

Для характеристики измѣненія электропроводности съ температурой Матиссенъ вводитъ величину P—процентное уменьшеніе ея при нагрѣваніи отъ 0° до 100°, т. е.

$$P = 100\ \frac{\lambda_0 - \lambda_{100}}{\lambda_0}$$

гдѣ λ_0 и λ_{100} соотвѣтственно значенія электропроводности при 0° и 100°. У чистыхъ металловъ (за исключеніемъ желѣза и таллія), по Матиссену P въ среднемъ равняется 29,307.

Обширный экспериментальный матеріалъ, собранный Матиссеномъ и Фогтомъ [1]), позволилъ имъ установить для большаго количества сплавовъ слѣдующій законъ:

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})

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

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

Выражая электропроводность λ_0, λ'_0, λ_{100} и λ'_{100} черезъ соотвѣтствующія сопротивленія W_0, W'_0, W_{100} и W'_{100}, Матиссенъ и Фоггъ придали своему закону иную форму:

$$W_{100} - W_0 = W'_{100} - W'_0,$$

т. е. абсолютная величина разности между наблюденными сопротивленіями сплава при 0° и 100° и расчитанными для тѣхъ же температуръ одинакова

Перестановкой членовъ этой формулы получается:

$$W_{100} - W'_{100} = W_0 - W'_0$$

или беря произвольную температуру t:

$$W_t - W'_t = W_0 - W'_0,$$

т. е. абсолютная разность между наблюдаемымъ и расчитаннымъ сопротивленіемъ при любой температурѣ равняется абсолютной разности наблюдаемаго и расчитаннаго сопротивленія при 0°; или иными словами:

$$W_t - W'_t = \text{const.}$$

Если это соотношеніе справедливо для большихъ интерваловъ температуры, то сплавы при абсолютномъ нулѣ должны, въ противоположность чистымъ металламъ, обладать значительнымъ сопротивленіемъ, что и подтверждается изслѣдованіями Дьюара и Флеминга.

На основаніи предыдущаго ясно, что все это относится лишь къ твердымъ растворамъ.

Барусъ [1]) находитъ иную зависимость между температурнымъ коэффиціентомъ сопротивленія γ и электропроводностью λ_0 сплава.

Именно, если разсматривать сплавы металла A съ небольшими количествами другихъ металловъ, то имѣетъ мѣсто слѣдующее равенство:

$$\gamma + m = n\lambda_0$$

гдѣ m и n — постоянныя, зависящія лишь отъ свойствъ металла A. Если вмѣсто проводимости разсматривать сопротивленіе ρ, то линейная зависимость обращается въ параболическую

$$\rho(\gamma + m) = n.$$

Формула Баруса приложима, такимъ образомъ, не во всѣхъ случаяхъ, а лишь при незначительномъ количествѣ примѣси.

Либеновъ [2]) даетъ для сопротивленія сплавовъ основное уравненіе (подробнѣе см. главу IV) вида,

$$C_0(1 + \gamma t) = A_0(1 + \alpha t) + B_0(1 + \beta t),$$

гдѣ C_0 наблюдаемое сопротивленіе сплава при 0°, A_0 — расчитанное по правилу смѣшенія изъ компонентовъ; B_0 — добавочное сопротивленіе, появляющееся въ сплавахъ, α, β и γ температурные коэффиціенты этихъ величинъ.

---

[1]) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **122**, 19, 1864.

[1]) C. Barus. Amer. Journ. of Science, (3) **36**, 427, 1888.

[2]) C. Liebenow, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 201, 1897: Encyklopädie der Elektrochemie, **10**, 1898.

Законъ Матиссена и Фогта выразится тогда соотношеніемъ:

$$\beta = 0.$$

Рудольфи [1]) показалъ, что если законъ Матиссена и Фогта понимать такъ, что β весьма малая величина, то изъ формулы Либенова вытекаетъ для малыхъ концентрацій примѣшаннаго металла формула Баруса; и послѣдняя сохраняетъ справедливость тѣмъ для бо́льшихъ концентрацій, чѣмъ ближе другъ къ другу значенія электропроводности обоихъ металловъ.

Въ 1907 году Гюртлеръ [2]) опубликовалъ работу о соотношеніи между строеніемъ сплава и температурнымъ коэффиціентомъ электропроводности, въ которой собранъ весь экспериментальный матеріалъ по данному вопросу. Онъ находитъ подтвержденіе закона Матиссена и Фогта въ результатахъ, добытыхъ послѣдующими наблюденіями. Кажущіяся отступленія отъ закона для сплавовъ, собранныхъ Матиссеномъ и Фогтомъ въ отдѣльную таблицу [3]), объясняются присутствіемъ химическихъ соединеній, о которыхъ авторы въ то время ничего не знали. Въ этомъ случаѣ діаграмму электропроводности слѣдуетъ разбить на отдѣльные участки и въ вычисленіяхъ по формулѣ Матиссена и Фогта принимать величины электропроводности и температурнаго коэффиціента опредѣленныхъ соединеній. Гюртлеръ придаетъ закону Матиссена и Фогта общее значеніе. Исключеніями являются лишь сплавы съ отрицательнымъ температурнымъ коэффиціентомъ, Гюртлеръ 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 смѣшанные кристаллы на любомъ протяженіи и химическія соединенія въ любомъ числѣ; безъ всякихъ исключеній видъ кривыхъ температурнаго коэффиціента точно соотвѣтствуетъ виду кривыхъ электропроводности“ [4]).

На этомъ основаніи Гюртлеръ предлагаетъ при изслѣдованіяхъ сплавовъ изученіе самыхъ кривыхъ электропроводности замѣнить изученіемъ ея температурнаго коэффиціента, что представляло бы большія практическія преимущества.

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 [1]). 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 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 [2]) 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 $AuPb_2$ [3]) выражаются переходными точками; для $AuPb_2$ дѣло осложняется еще модификаціей въ твердомъ состояніи. Изъ станнидовъ олова AuSn, $AuSn_2$ и $AuSn_3$ [4]) лишь первый обладаетъ максимумомъ въ кривой плавкости, остальные характеризуются переходными точками.

---

[1]) E. Rudolfi, Physik. Zeitschr. **9**, 198, 1908.

[2]) W. Guertler, Zeitschr. anorg. Chem. **54**, 58, 1907.

[3]) Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. **122**, стр. 45, табл. XII.

[4]) l. c. стр. 47.

[1]) Работы по электропроводности системъ съ опредѣленными химическими соединеніями, появившіяся послѣ опубликованія перваго моего изслѣдованія, будутъ приведены въ дальнѣйшемъ изложеніи.

[2]) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 190; 1860.

[3]) R. Vogt. Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 11; 1905.

[4]) R. Vogt. Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 60; 1905.

Каменскій [1]), изучившій электропроводность системы Cu + Sb, указываетъ, что „къ сожалѣнію 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 [2]), 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 [3]) 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 модификаціей $SbCu_3$ въ твердомъ состояніи.

Мѣдно-оловянные сплавы, кромѣ Матиссена [4]), изслѣдовали Иле [5]), Робертсъ [6]), Лоджъ [7]).

Робертсъ пользовался непрямымъ методомъ индукціонныхъ вѣсовъ проф. Юза [8]). Лоджъ изслѣдовалъ электропроводность шести образцовъ (изъ нихъ одинъ — чистое олово) непосредственнымъ измѣреніемъ по потенціометрическому методу помощью мостика [9]). 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 [10]), Матиссена [11]), Гааза [12]) и Р. Вебера [13]).

[1]) G. Kamensky. Phil. Mag. (5), **17**, 270; 1884.
[2]) А. А. Байковъ, Ж. Р. Х. О. **36**, 111, 1904.
[3]) W. Guertler, Zeitschr. anorg. Chem. **51**, стр. 418; 1906.
[4]) A. Mathiessen u. C. Vogt. Pogg. Ann. **122**, 19; 1864.
[5]) Ihle. Jahresber, d. Kgl. Gymn. Dresden-Neustadt. **22**, 3; 1896.
[6]) W. C. Roberts. Phil. Mag. (5), **8**, 57 и 551; 1879,
[7]) O. J. Lodge. Phil. Mag. (5), **8**, 554; 1879.
[8]) D. E. Hughes. Phil. Mag. (5), **8**, 50, 1879.
[9]) Foster and Lodge. Phlil. Mag. December 1875.
[10]) G. Wiedemann. Pogg. Ann. **108**, 393; 1859.
[11]) A. Matthiessen u. C. Vogt. Pogg. Ann. **122**, 19; 1864. Сплавы Cu + Zn — стр. 30 — 32. A. Matthiessen. British Association Report. 1863, 127.
[12]) R. Haas. Wied. Ann. **52**, 673; 1894.
[13]) Rudolf Weber. Wied. Ann. **68**, 705; 1899.

Г. Видеманъ, въ связи съ теплопроводностью, опредѣлилъ также электропроводность четырехъ сплавовъ Cu + Zn въ формѣ палочекъ 4,7—4,9 м.м. 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 ($CuZn$, $CnZu_2$, $CuZn_4$?) 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 восполнить

этотъ пробѣлъ. При этомъ я обратился прежде всего къ простѣйшимъ парамъ съ опредѣленными, рѣзко выраженными, соединеніями, природа которыхъ несомнѣнно установлена посредствомъ различныхъ металлографическихъ методовъ. Изслѣдованіе электропроводности и температурнаго коэффиціента такихъ паръ, помимо указаній на приложимость этого метода для химической характеристики ихъ, раскрываетъ намъ электрическія свойства опредѣленныхъ интерметаллическихъ соединеній, до сихъ поръ совершенно, можно сказать, неизвѣстныя.

Весьма благодарными въ этомъ отношеніи представляются сплавы магнія съ тяжелыми металлами. Сильный электроположительный характеръ магнія сказывается въ его необыкновенно развитой способности къ образованію различныхъ „металлидовъ“. Магній вызываетъ въ соединяющихся съ нимъ элементахъ скрытыя сродства, которыя не проявляются въ другихъ случаяхъ [1]).

ГЛАВА II.

Методъ работы и экспериментальныя данныя.

Методъ приготовленія препаратовъ.

При осуществленіи работы мнѣ пришлось, какъ и предшествовавшимъ изслѣдователямъ, бороться съ экспериментальными трудностями, сопряженными, съ приготовленіемъ препаратовъ для измѣренія изъ весьма хрупкихъ веществъ, какими и являются почти всегда опредѣленныя интерметаллическія соединенія. Въ частности, для нѣкоторыхъ сплавовъ магнія дѣло осложняется еще ихъ непостоянствомъ: они реагируютъ съ влагою воздуха и быстро разсыпаются въ порошокъ смѣси металловъ и окисловъ. О приготовленіи проволокъ не можетъ быть и рѣчи. Указанныя свойства исключаютъ также возможность механической обработки палочекъ, полученныхъ хотя бы отливкой. Нужно было найти способъ, который давалъ бы препараты непосредственно, безъ дальнѣйшей обработки, пригодные для измѣренія.

Послѣ различныхъ попытокъ, занявшихъ довольно много времени, мнѣ удалось выработать методъ, который въ достаточной степени удовлетворяетъ предъявленнымъ ему требованіямъ. Онъ былъ кратко описанъ въ работѣ объ электропроводности сплавовъ магнія со свинцомъ [2]).

Сущность метода весьма проста и заключается въ томъ, что сплавъ насасывается въ подогрѣтыя предварительно трубочки. Если, по охлажденіи, осторожно разбить трубочку, получается палочка сплава непосредственно пригодная для измѣренія электропроводности. Удача выполненія зависитъ отъ соблюденія многихъ, на первый взглядъ весьма мелочныхъ, условій.

Для насасыванія сплавовъ до 750° я пользовался обыкновенно тугоплавкими трубочками Іенскаго стекла внутренняго діаметра 3—4 мм. Всасывающее отверстіе въ трубочкѣ дѣлается параллельно оси ея (см. фиг. 3.) Это весьма существенно, такъ какъ при погруженіи трубочки въ сплавъ предохраняющая отъ окисленія смѣсь солей (обыкновенно KCl + LiCl) не попадаетъ внутрь и не пачкаетъ ея стѣнокъ; послѣднее нерѣдко случается и служитъ причиной неудачи, если всасывающее отверстіе перпендикулярно оси. При болѣе высокихъ температурахъ примѣнялись фарфоровыя трубочки, изготовленныя для нашей Лабораторіи Берлинской Королевской фабрикой. У нихъ отверстіе перпендикулярно оси, и въ этомъ случаѣ приходилось особенно заботиться, чтобы при погруженіи въ сплавъ внутрь трубочки не попадала предохраняющая смѣсь солей.


Фиг. 3.

Внутренняя поверхность трубочки покрывалась слоемъ углерода (сажи). Это достигается слѣдующимъ образомъ. Въ пламя обыкновенной стеариновой свѣчи вводится металлическая пластинка; это вызываетъ появленіе струйки копоти, которая и засасывается въ трубочку при помощи водянаго насоса Альвернья. Трубочка укрѣплена горизонтально въ штативѣ; вращая ее время отъ времени вокругъ ея оси, можно достигнуть того, что она равномѣрно покроется изнутри слоемъ сажи, приставшей довольно прочно къ стѣнкамъ. Этотъ слой весьма хорошо предохраняетъ трубочки отъ дѣйствія насасываемыхъ расплавленныхъ металловъ и предотвращаетъ приставаніе получающихся палочекъ къ стѣнкамъ. При насасываніи магнія не замѣчается и слѣдовъ возстановленія стекла. Между тѣмъ, безъ предохраняющаго слоя реакція эта идетъ весьма легко, и стекло нельзя отдѣлить отъ палочки магнія.

При насасываніи сплава очень важно остановить столбикъ его на желаемой высотѣ. Особенно это необходимо при работѣ со стеклянными трубочками, ибо какъ только сплавъ попадетъ въ ненагрѣтую часть трубочки, выступающую изъ печки, трубочка лопается, и перегрѣтый сплавъ выливается обратно

[1]) Н. С. Курнаковъ и Н. И. Степановъ. Ж. Р. Х. О. **37**, 681—682, 1905. Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 191, 1905.

[2]) Н. И. Степановъ, Записки Горнаго Инст. **1**, 263, 1908. Ж. Р. Х. О. **40**, 1448, 1908. Zeitschr. anorg. Chem. **60**, 209, 1908.

въ тигель. Эта задержка производится помощью маленькой пробочки, свернутой изъ азбестовой бумаги такъ, чтобы она не препятствовала прохожденію газовъ.

Приготовленная такимъ образомъ трубочка подогрѣвается въ маленькой электрической печи сопротивленія. При этомъ черезъ трубочку протекаетъ струя сухого свѣтильнаго газа, высушивающая слой сажи и предохраняющая его отъ сгоранія, если предварительный нагрѣвъ приходится доводить до высокой температуры.

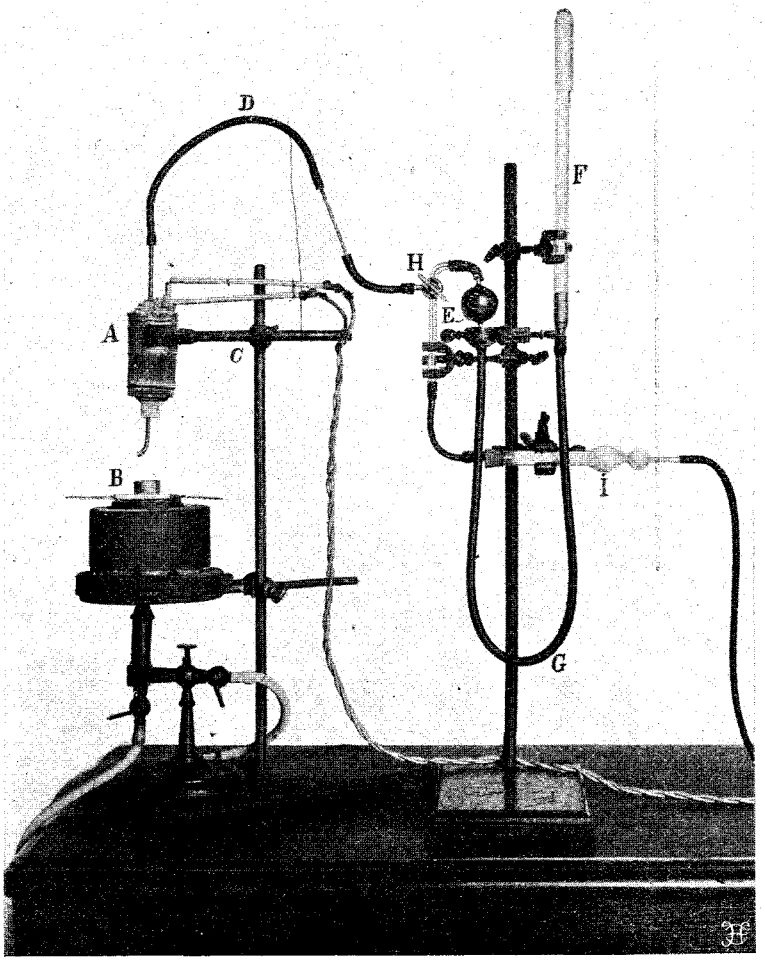
Насасываніе сплава въ трубочку производится помощью особаго ртутнаго насоса.

Расположеніе и конструкція приборовъ ясны изъ фиг. 4.

Печь для подогрѣва A помѣщается надъ тиглемъ B, въ которомъ приготовляется сплавъ. Печь A состоитъ изъ фарфоровой трубки 10 см. длиной и 1 см. діаметромъ, обмотанной по прокладкѣ изъ азбестовой бумаги никкелевой проволокой около 0,2 мм. діаметромъ; сопротивленіе ея около 5 омовъ. Никкелевая спираль защищена снаружи толстымъ слоемъ азбеста. Нагрѣвается печь перемѣннымъ токомъ въ 110 вольтъ черезъ посредство маленькаго трансформатора; послѣдній позволяетъ получать напряженіе отъ 4,5 до 35 вольтъ съ интервалами въ 4 вольта и тѣмъ самымъ регулировать температуру нагрѣва. Трубочка для всасыванія укрѣпляется въ печи снизу помощью азбестовой муфточки; пространство между нею и стѣнками печи засыпается пескомъ. Нажимной винтъ C позволяетъ закрѣплять печь въ любомъ положеніи. Верхній конецъ трубочки соединяется толстостѣнной каучуковой трубкой D съ ртутнымъ насосомъ, состоящимъ изъ стекляннаго шарика E, трубки F и толстостѣнной каучуковой трубки G. Кранъ H позволяетъ соединять всасывающую трубочку съ шарикомъ E или же съ хлоркальціевой трубкой J, черезъ которую пропускается струя свѣтильнаго газа. Передъ началомъ работы ртуть въ шарикѣ E доводятъ до высшей точки, передвигая трубку F при помощи зажима K; кранъ H соединяетъ при этомъ D и E. Затѣмъ кранъ H повертываютъ въ положеніе, соединяющее D и J, и пускаютъ черезъ хлоркальціеву трубку свѣтильный газъ, который и зажигаютъ по выходѣ изъ нижняго конца подогрѣваемой трубочки. Чтобы произвести всасываніе, нужно, погрузивъ конецъ трубочки въ сплавъ, соединить D съ E и опустить F. Если всасываніе желательно произвести быстро, то слѣдуетъ сначала опустить F и затѣмъ лишь соединить D съ съ E посредствомъ крана H. Опуская предварительно на большую или меньшую высоту трубку F, можно регулировать скорость всасыванія.

Послѣ охлажденія трубочка со сплавомъ весьма осторожно разбивается на наковальнѣ, и получается палочка сплава, діаметромъ 3—4 мм. и нѣсколькихъ сантиметровъ длиною, пригодная непосредственно, безъ дальнѣйшей механической обработки, для измѣренія электропроводности прямымъ путемъ. Поверхность палочки обыкновенно слегка чистилась тонкой шкуркой.

Для измѣренія діаметра палочекъ я пользовался микрометромъ отъ Женевскаго Общества физиче-



Фиг. 4.

скихъ приборовъ [1]), кругъ котораго имѣетъ дѣленія, отвѣчающія 0,0005 сант. Обыкновенно получалось 20 значеній діаметра (въ 5 мѣстахъ палочки по длинѣ, и въ каждомъ мѣстѣ по діаметру черезъ 45°) и бралось среднее значеніе. Палочка помѣщалась горизонтально въ особомъ станочкѣ, помощью котораго ее можно вращать около оси.

Правильность геометрической формы палочки вполнѣ зависитъ, конечно, отъ правильности трубочки. Измѣренія показываютъ, что діаметръ палочекъ остается довольно постояннымъ. 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

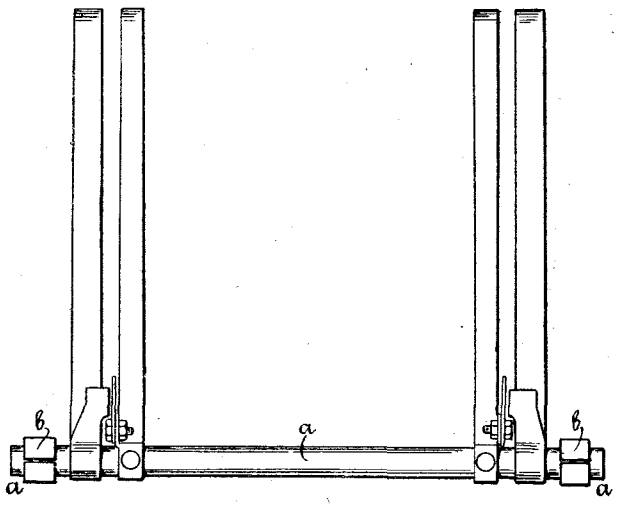
Средній діаметръ 7,4855 : 20 = 0,3742

Измѣреніе электропроводности.

Электрическое сопротивленіе палочекъ измѣрялось двойнымъ мостомъ Томсона [2]) (Лорда Кельвина), изготовленнымъ фирмою Гартманъ и Браунъ. Этотъ методъ пригоденъ, какъ извѣстно, для измѣренія весьма малыхъ сопротивленій, какими именно и представляются палочки металлическихъ сплавовъ. При немъ исключается вредное вліяніе контактовъ.

Измѣряемый проводникъ долженъ быть связанъ съ мостомъ Томсона двумя парами контактовъ: крайніе—служатъ для подвода тока—два внутреннихъ отграничиваютъ отрѣзокъ проводника, подлежащій измѣренію. Для полученія этихъ контактовъ мною былъ конструированъ особый приборъ, свободно погружаемый въ ванну для наблюденій при различныхъ температурахъ.

Фиг. 5 представляетъ видъ на приборъ спереди, фиг, 6 — крайній зажимъ и фиг. 7 — средній. Двѣ стеклянныя палочки *aa*, длиною 20 см., укрѣплены параллельно другъ другу помощью латунныхъ колодокъ *bb*, и образуютъ родъ салазокъ, по которымъ свободно скользятъ обѣ пары зажимовъ. Крайніе зажимы состоятъ изъ полоски красной мѣди cde (1 мм. толщиною, 10 мм. шириною), изогнутой, какъ показано на чертежѣ, и опирающейся на салазки *aa;* къ ней приклепана пластинка fgh, охватывающая салазки; между концами *e* и *h* этихъ двухъ пластинокъ, образующими родъ вилки, и зажимается помощью маленькой струбцинки *i* изслѣдуемая палочка *x*. Пластинки *e* и *h* снабжены выступами *kk*, направленными въ сторону внутреннихъ зажимовъ, такъ что внѣшніе зажимы придвигаются почти вплотную къ внутреннимъ, и контактъ можетъ быть образованъ съ коротенькимъ кончикомъ палочки, выступающимъ изъ за внутренняго зажима. Винтомъ *y* зажимъ закрѣпляется въ любомъ мѣстѣ салазокъ.



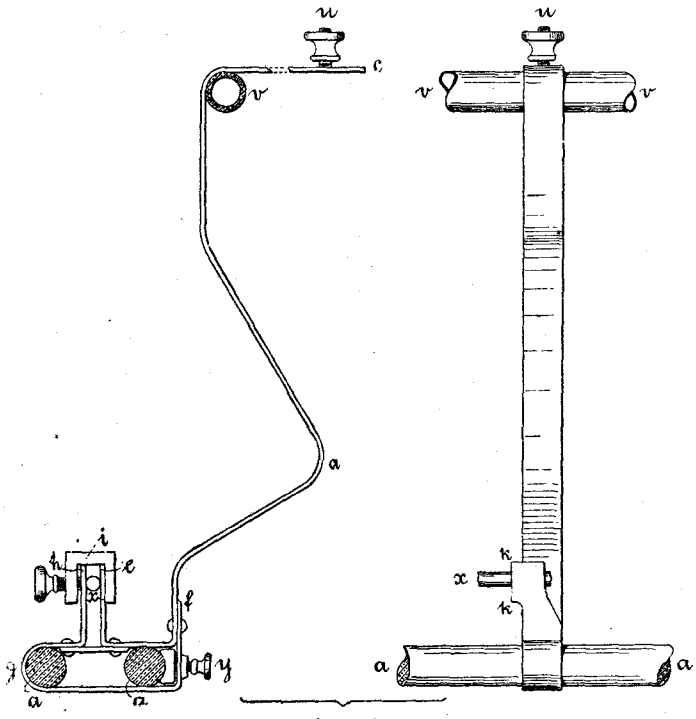
Фиг. 5.

Внутренніе зажимы (фиг. 7) имѣютъ пластинку *ll*, вырѣзанную заодно съ подводящей токъ пластинкой красной мѣди и отогнутую подъ прямымъ угломъ

[1]) Société Genevoise d'instruments de plysique.

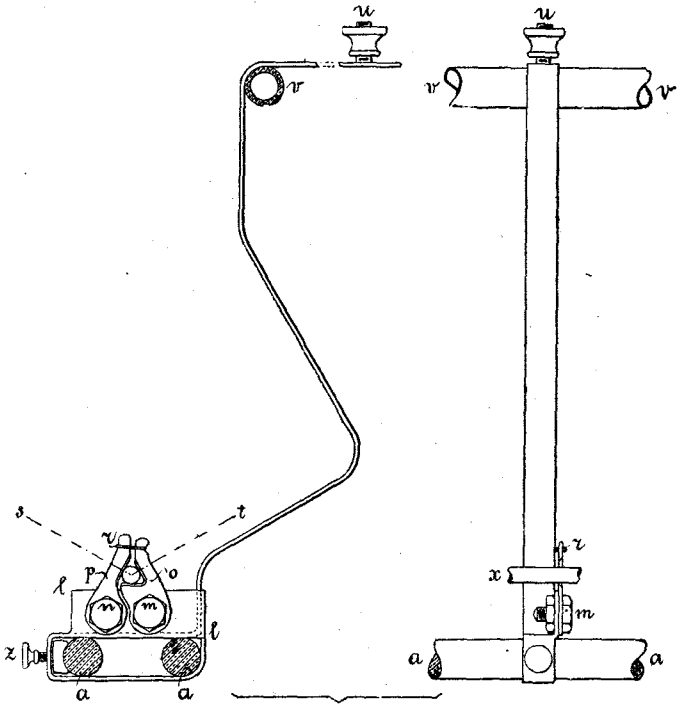
[2]) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. A. Bd. IV. 327, 995.

вверхъ. Къ *ll* привинчивается болтиками красной мѣди *m* и *n* никкелевые ножи *o* и *p*; первый изъ



Фиг. 6.

нихъ укрѣпленъ неподвижно, второй можетъ вращаться около оси *n*.



Фиг. 7.

Ножи эти и образуютъ контактъ съ палочкой *x* въ трехъ точкахъ, лежащихъ въ одной вертикальной плоскости. Они заточены съ внѣшней стороны, и разстояніе между внутренними плоскостями ножей двухъ зажимовъ отвѣчаетъ, такимъ образомъ, длинѣ измѣряемаго отрѣзка палочки. Ножи стягиваются сверху хомутикомъ *r* изъ мѣдной проволоки.

Винтомъ z внутренній зажимъ можетъ также закрѣпляться на стеклянныхъ салазкахъ.

Разстояніе между ножами измѣряется штангенциркулемъ, который прикладывается къ зажатой палочкѣ и раздвигается, пока губки его не коснутся внутренней поверхности ножей.

Это измѣреніе производится по плоскостямъ обоихъ верхнихъ контактовъ, обозначеннымъ на фиг. 7 линіями *s* и *t*. Изгибъ мѣдныхъ пластинокъ всѣхъ зажимовъ и сдѣланъ для того, чтобы дать возможность приложить штангенциркуль по плоскости *t*.

Штангенциркуль снабженъ ноніусомъ, раздѣленнымъ до 0,01.

Всѣ четыре зажима снабжены на концахъ пластинокъ винтами *u* красной мѣди, которые соединяютъ ихъ съ наконечниками (тоже красной мѣди) гибкихъ проводовъ, идущихъ къ мосту Томсона, защищенному азбестовой ширмой отъ нагрѣвающейся ванны.

Зажимной приборъ подвѣшивается на стеклянной трубкѣ vv, помощью которой его можно погружать и вынимать изъ ванны.

Ванна наполнена вазелиновымъ масломъ и подогрѣвается до требуемой температуры никкелиновой спиралью, по которой идетъ перемѣнный 110 вольтовый токъ отъ освѣтительной цѣпи.

Устройство ванны и регулированіе температуры тѣ же, что и въ работѣ Н. А. Пушина и М. С. Максименко [1]). Схема изображена на фиг. 8.

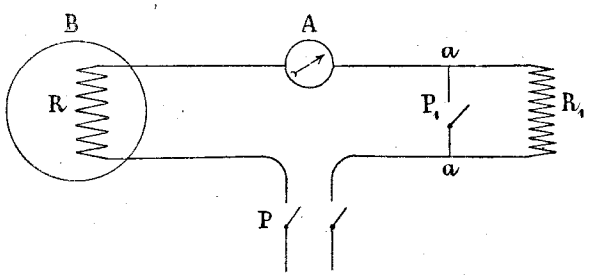
R—никкелиновая спираль; она надѣта на изогнутую зигзагообразно стеклянную палочку и помѣщается на днѣ ванны B.

R_1—ламповый реостатъ; если его шунтировать помощью отвѣтвленія *aa*, снабженнаго выключателемъ P_1, то почти весь токъ пойдетъ въ нагрѣватель R (около 15 амперъ), если же *aa* выключить, реостатъ R_1 включается послѣдовательно и позволяетъ регулировать силу тока, необходимую для поддержанія ванны при опредѣленной температурѣ. Опытъ показываетъ, что такимъ способомъ можно легко регулировать температуру съ точностью до 0,1°.

A—амперметръ.

[1]) Н. А. Пушинъ и М. С. Максименко. Извѣст. СПБ. Политехническаго Инст. **10**, 407, 1908.

P—двухполюсный выключатель для нагрѣвающаго тока.



Фиг. 8.

На днѣ ванны помѣщается плоская спираль изъ латунной трубки, снаружи никкелированной. Черезъ нее можно пускать сильную струю воды и, въ случаѣ надобности, быстро охлаждать ванну. Это приспособленіе значительно сокращаетъ время работы, когда производится подрядъ нѣсколько измѣреній съ различными палочками.

Ванна B снабжена мѣшалкой; она приводится въ дѣйствіе маленькой турбиной Рабе.

Сопротивленіе сплава наблюдалось при 25° и 100°. Температура ванны опредѣляется ртутнымъ термометромъ.

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 обыкновенно 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).

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:

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

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

Для P имѣемъ по опредѣленію:

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

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

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

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

Магній получался сначала отъ Aluminium—Magnesium Fabrik, Hemelingén около Бремена (палочка

Таблица III.

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

Вещество и № палочки		Электросопр. въ микром. $\rho \cdot 10^6$ при 25°		Электросопр. въ микром. $\rho \cdot 10^6$ при 100°		Электропровод. $\lambda = 1/\rho$. 10^{-4} при 25°		Электропровод. $\lambda = 1/\rho$. 10^{-4} при 100°		Темпер. коэфф. сопротивл. α		Проценти. уменьш. эл.-пр. Р.	
		отдѣльныя наблюд.	средн.	отдѣльныя наблюд.	средн.	отдѣльныя наблюд.	средн.	отдѣльныя наблюд.	средн.	отдѣльн. набл.	средн.	отдѣльныя наблюд.	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	
	2	4,407		5,653		22,69		17,69		0,00416		29,38	
		4,393	4,393	5,655	5,633	22,77	22,77	17,68	17,75	0,00423	0,00411	29,77	29,37
	[3]	4,392		5,611		22,78		17,82		0,00408		28,98	
		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	4,507		5,745		22,19		17,41		0,00404		28,78	
		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	

№ 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 табл. III значенія для магнія и свинца. 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. табл. 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.

	$\rho \cdot 10^6$ 25°	$\rho \cdot 10^6$ 100°	$\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$ 0°	$\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$ 25°	$\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$ 100°	α	P	Наблюдатель.
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		Дьюаръ 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		Дьюаръ 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; 189?.
[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 табл. III, отъ ихъ средняго значенія; эти отклоненія выражены въ процентахъ средняго значенія и обозначены въ таблицѣ V зна-

Таблица V.

Отклоненія отдѣльныхъ измѣреній отъ средняго значенія.

	$^0/_0\ \rho_{25}$	$^0/_0\ \rho_{100}$	$^0/_0\ \alpha$
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

комъ +, когда отдѣльное измѣреніе больше средняго, и знакомъ — въ обратномъ случаѣ.

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 сплавахъ появляются еще причины, которыя должны уменьшить точность результатовъ по сравненію съ чистыми металлами. Это, во-первыхъ, погрѣшности въ опредѣленіи состава, во-вторыхъ — случайности расположенія кристалловъ, когда сплавъ представляетъ агрегатъ неоднородныхъ кристалловъ. Послѣднее обстоятельство можетъ, впрочемъ, обусловить непостоянство результатовъ и для нѣкоторыхъ чистыхъ металловъ. Извѣстно, что для кристалла висмута, напримѣръ, проводимости по направленіямъ параллельному и перпендикулярному грани (001) относятся, по наблюденіямъ Маттеуччи [1]), какъ 1:1,16. Говорить о проводимости такой неоднородной смѣси, какъ о чемъ то вполнѣ неизмѣнномъ, едва-ли можно. Поэтому неудивительно, что отклоненія отдѣльныхъ точекъ на кривой отъ средняго побѣга ея иногда довольно значительны. Однако, эти отклоненія нисколько не затемняютъ общаго характера явленій, вызываемыхъ причинами химическими.

Электропроводность сплавовъ магнія со свинцомъ [2]).

Химическая природа сплавовъ магнія со свинцомъ и оловомъ была установлена Н. С. Курнаковымъ и мною [3]) методомъ плавкости и изученіемъ микроструктуры.

Въ нашей работѣ мы указывали, что эти пары „несомнѣнно являются простѣйшими и типическими представителями системъ изъ двухъ компонентовъ, образующихъ между собою одно химическое соединеніе". Составъ этихъ соединеній Mg_2Pb и Mg_2Sn соотвѣтствуетъ типу водородистыхъ соединеній элементовъ 4-й группы періодической системы. Изученіемъ тѣхъ же сплавовъ занимался Грубе [4]) въ лабораторіи проф. Таммана и пришелъ къ тѣмъ же результатамъ.

Оба металлида, въ особенности плумбидъ, чрезвычайно легко реагируютъ съ влагою воздуха. Оставленные внѣ экссиккатора, они довольно скоро разсыпаются въ черный порошокъ смѣси водныхъ окисловъ магнія и тяжелаго металла.

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.

---

[1]) Matteucci, C. R. **40**, 541, 1855; **42**, 1133, 1856.

[2]) Результаты изслѣдованія электропроводности этой пары мною были опубликованы; Ж. Р. Х. О. **39**, 1151, 1907. **40**, 1448, 1908. Записки Горн. Инст. **1**, 263, 1908. Zsteichr. anorg. Chem. **60**, 209, 1908.

[3]) Н. С. Курнаковъ и Н. И. Степановъ, Ж. Р. Х. О. **34**, 520, 1902. **37**, 668, 1905. Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 177, 1905.

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

Таблица VI.

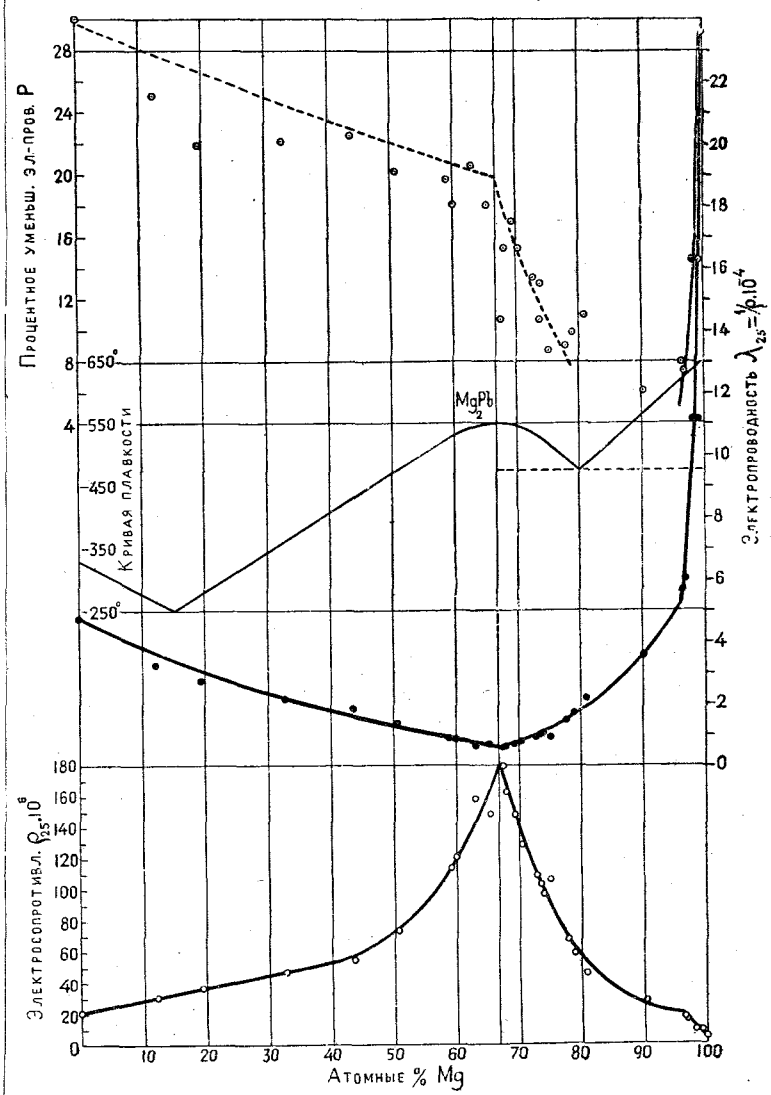
Сплавы магнія со свинцомъ.

№№	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	5,4	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	4,4	5,627	22,73	17,77	0,0 410	29,07

По даннымъ этой таблицы вычерчена діаграмма (см. фиг. 9) 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. На діаграммѣ приведена также кривая температуръ плавленія.

Кривая плавкости сплавовъ характеризуется максимумомъ, отвѣчающимъ соединенію Mg_2Pb, и двумя эвтектическими точками по бокамъ. Присутствіе твердыхъ растворовъ не обнаружено ни методомъ плавкости, ни изученіемъ микроструктуры. Такимъ образомъ, въ области $Pb—Mg_2Pb$ сплавы представляютъ соположеніе кристалловъ свинца и плумбида,

Сплавы магнія со свинцомъ.



Фиг. 9.

въ области $Mg_2Pb—Mg$ плумбида и магнія. Соотвѣтственно этому, кривая электропроводности должна состоять изъ двухъ приближающихся къ пря-

мымъ вѣтвей, пересѣкающихся на ординатѣ соединенія въ точкѣ его специфической 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 $Mg—Mg_2Pb$, 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 $Pb—Mg_2Pb$ 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 Розебумъ 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. 2), приведенной проф. Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ въ ихъ статьѣ [2]) для простѣйшаго случая двойныхъ системъ, въ составъ которыхъ входятъ металлы, способные давать твердые растворы.

Опредѣленія процентнаго уменьшенія электропроводности P представляютъ довольно большія колебанія для одной и той же палочки, и не укладываются хорошо по кривой для различныхъ палочекъ. Величина эта представляетъ разность двухъ наблюденій, а потому вообще ошибки измѣренія скажутся на ней въ большей степени. Для даннаго случая причину колебаній P слѣдуетъ видѣть еще въ чрезвычайно легкой окисляемости сплавовъ, что должно повлечь за собою непостоянство контактовъ.

Общій характеръ измѣненія P съ концентраціей изображенъ на діаграммѣ пунктирной линіей. Начиная отъ Pb, P понижается съ 30% приблизительно до 20% [1]) ($\alpha = 0{,}00250$ приблизительно) 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 приняты 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.

По причинѣ колебаній въ опредѣленіи P эта пара сплавовъ не даетъ возможности сдѣлать категорическихъ заключеній о свойствахъ температурнаго коэффиціента, но все же совершенно ясно, что если паденіе проводимости вызывается образованіемъ опредѣленнаго соединенія, то оно не сопровождается большимъ уменьшеніемъ температурнаго коэффиціента; паденіе же, обусловленное твердымъ растворомъ, влечетъ за собою рѣзкое уменьшеніе температурнаго коэффиціента.

---

[1]) W. Guertler, Zeitschr. anorg. Chem. **51**, стр. 411; 1906.

[2]) Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Изв. Спб. Политехн. Инст. **6**, 579; 1906. Ж. Р. Х. О. **39**, стр. 228; 1907. Zeitschr. anorg. Chem. **54**, 167, 1907.

[1]) Въ опубликованной раньше статьѣ я проводилъ этотъ отрѣзокъ кривой круче, придерживаясь нижнихъ значеній P, и придавалъ меньшее значеніе $P = 17\%$ ($\alpha = 0{,}00200$) для соединенія; теперь я думаю, имѣя въ виду результаты, сообщаемые ниже, что правильнѣе проводить кривую, слѣдуя высшимъ значеніямъ P.

Электропроводность сплавовъ магнія съ оловомъ [1].

Химическая природа этихъ сплавовъ совершенно аналогична предыдущимъ.

Электропроводность чистаго олова (отъ Кальбаума), изслѣдованнаго въ формѣ насосанной палочки, представляла весьма значительныя колебанія, по сравненію съ опредѣленіями для магнія и свинца. На эти колебанія указываютъ и Егеръ и Диссельгорстъ [2], которые нашли, что олово электрически весьма „не однородно". Быть можетъ, это находится въ связи съ аллотропическимъ превращеніемъ, свойственнымъ олову.

Въ таблицѣ VII приведены результаты измѣреній четырехъ палочекъ олова. Среднее изъ этихъ величинъ почти совпадаетъ съ числами Егера и Диссельгорста, которыя приведены въ послѣдней строкѣ таблицы.

Таблица VII.

Электропроводность олова.

№№	$\varrho_{25} \cdot 10^6$	$\varrho_{100} \cdot 10^6$	$\lambda_{25} \cdot 10^4$	$\lambda_{100} \cdot 10^4$	α	P
1	10,45	13,72	9,57	7,29	0,00465	31,74
	10,31	13,67	9,70	7,32	0,00487	32,74
2	12,71	16, 7	7,87	5,99	0,00468	31,88
	12, 8	16,86	7,81	5,93	0,00472	32,09
3	12,55	16,54	7,97	6,07	0,00473	32,13
	11,91	15,34	8,40	6,52	0,00426	29,87
4	10,97	14, 5	9,11	6, 9	0,00479	32,40
	11,21	14, 9	8,72	6, 7	0,00449	30,94
Средн. изъ 8 набл.	11,61	15,28	8,65	6,59	0,00465	31,72
Егер. и Дисс.				6,53	0,00465	

[1]) Доложено Отдѣленію Химіи Р. Ф. Х. О. въ засѣданіи 8 октября 1909 г., Ж. Р. Х. О. **41**, 1383, 1909.

[2]) W. Jaeger und H. Disselhorst, Wissensch. Abhandl. Phys.—Techn. Reichsanstalt, **3**, 269, 1900.

Составъ каждой палочки сплава былъ провѣренъ анализомъ, причемъ опредѣлялось количество олова въ формѣ SnO_2.

Результаты измѣреній сведены въ табл. VIII. Нѣкоторыя палочки измѣрялись по два раза, причемъ и геометрическіе размѣры ихъ опредѣлялись независимо; эти отдѣльныя измѣренія также приведены въ таблицѣ; среднее изъ нихъ помѣщено подъ чертою.

На основаніи данныхъ таблицы построена діаграмма фиг. 10 совершенно аналогично предыдущему случаю.

Для области концентрацій отъ 0 до 66,66% ат. Mg кривая электропроводности идетъ почти прямолинейно, какъ это и слѣдовало ожидать. Въ осталь-

Таблица VIII.

Сплавы магнія съ оловомъ.

№№	Вѣсовые % Sn.	Вѣсовые % Mg.	Атомные % Mg.	Электро-сопротивл. $\rho \cdot 10^6$. 25°	100°	Электро-проводн. $\lambda = 1/\rho \cdot 10^4$. 25°.	100°.	Температ. коэфф. сопрот. α.	Процентное умен. электро-пр. P.
Sn	100,00	0,00	0,00	11,61	15,28	8,65	6,59	0,00465	31,72
1	97,9	2,1	9,0	16,04	20,88	6,23	4,79	0,00447	30,90
				15,89	20,61	6,29	4,85	0,00440	30,55
				15,96	20,75	6,26	4,82	0,00443	30,75
2	95,1	4,9	20,00	21,18	27,36	4,72	3,66	0,00431	30,14
3	91,4	8,6	31,2	30,01	39,02	3,33	2,56	0,00445	30,78
4	89,9	10,1	35,25	37,26	48,51	2,68	2,06	0,00449	30,92
5	88,2	11,8	39,42	35,68	46,42	2,80	2,15	0,00446	30,86
6	77,9	22,1	58	161,4	208,3	0,62	0,48	0,00428	29,30
7	74,0	26,0	63,2	280,0	364,0	0,357	0,275	0,00443	30,70
				287,0	370,0	0,348	0,270	0,00429	30,00
				283	267	0,353	0,272	0,00436	30,35
8	72,9	27,1	64,4	260	336	0,384	0,298	0,00427	29,95
9	72,6	27,4	64,75	447	574	0,224	0,174	0,00418	29,51
				443	576	0,226	0,174	0,00443	30,71
				445	575	0,225	0,174	0,00430	30,10
10	77,08	28,92	66,43	1090	1417	0,0918	0,0706	0,00444	30,78
				1102	1434	0,0907	0,0697	0,00447	30,91
				1096	1430	0,0912	0,0701	0,00445	30,85

№№	Вѣсовые % Sn.	Вѣсовые % Mg.	Атомные % Mg.	Электросопротивл. $\rho \cdot 10^6$. 25°.	100°.	Электропроводн. $\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$. 25°.	100°.	Температ. коэфф. сопрот. α.	Процентное умен. электропр. P.
11	70,37	29,63	67,15	461	550	0,216	0,182	0,00272	21,40
				465	554	0,215	0,184	0,00278	21,77
				463	552	0,216	0,183	0,00275	21,60
12	69,39	30,61	68,71	430	521	0,366	0,192	0,00301	23,12
13	68,86	31,14	68,75	413	493	0,242	0,202	0,00276	21,63
14	68,83	31,17	68,78	226	262	0,442	0,381	0,00224	18,33
				225	262	0,443	0,381	0,00224	18,33
				225	262	0,443	0,381	0,00224	18,33
15	55,28	44,72	79,74	42,06	47,90	2,378	2,087	0,00194	16,27
				42,3	48,36	2,364	2,068	0,00201	16,72
				42,18	48,13	2,371	2,08	0,00198	16,50
16	35,14	64,86	90,0	17,59	20,15	5,686	4,964	0,00204	16,92
				17,63	20,18	5,673	4,956	0,00203	16,85
				17,61	20,17	5,68	4,96	0,00204	16,90
17	20,04	89,96	95,1	15,69	17,25	6,373	5,797	0,00137	12,06
				15,61	17,16	6,409	5,83	0,00137	12,07
				15,65	17,20	6,391	5,813	0,00137	12,07
18	15,2	84,8	96,44	14,63	15,81	6,835	6,325	0,00110	9,95
19	11,1	88,9	97,5	11,9	13,2	8,41	7,58	0,00150	13,07
20	4,96	95,04	98,92	6,75	7,54	14,82	13,26	0,00163	14,01
Mg	0,00	100,0	100,0	4,40	5,627	22,73	17,77	0,00410	29,07

ной области діаграммы кривая состоитъ ясно изъ двухъ отрѣзковъ: одинъ характеризуетъ рѣзкое паденіе электропроводности отъ Mg съ 22,73 до 6—7 въ предѣлахъ концентрацій около трехъ атомныхъ процентовъ, другой идетъ болѣе полого и соединяетъ эту точку съ точкой станнида.

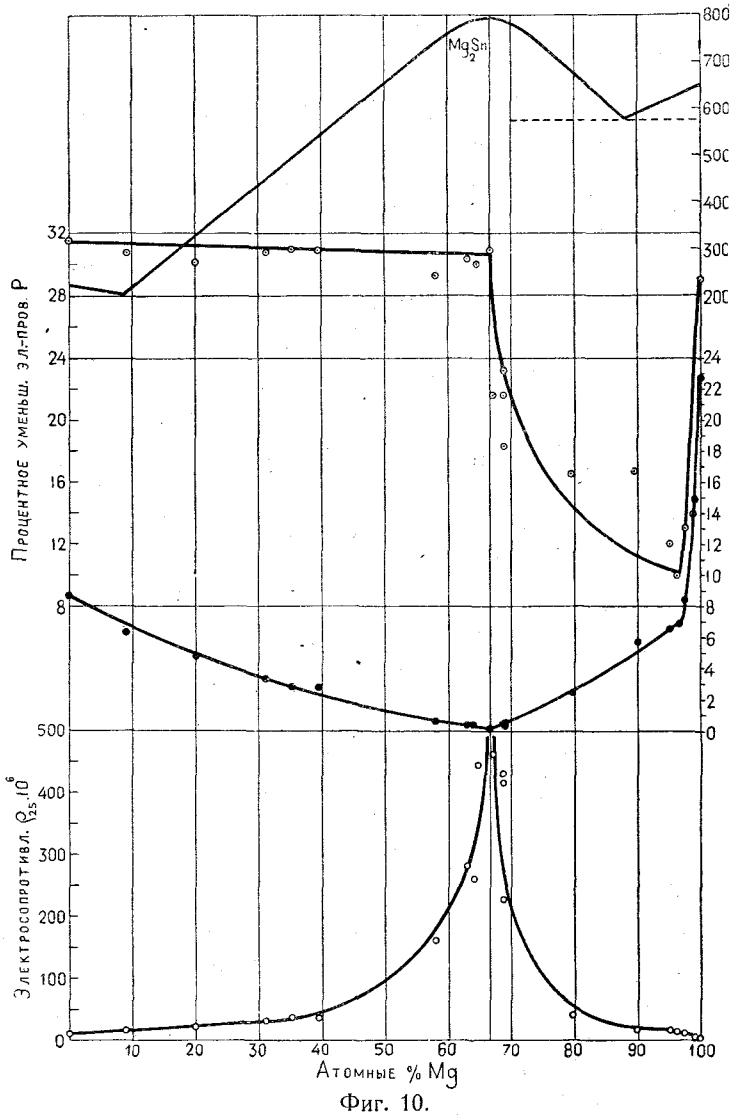
Это быстрое паденіе проводимости вызывается, по выводамъ Ле Шателье-Курнакова-Жемчужнаго-Гюртлера, образованіемъ твердыхъ растворовъ.

Кривая сопротивленія образуетъ на ординатѣ соединенія рѣзкій шпицъ вверхъ.

При образованіи опредѣленнаго соединенія происходитъ сильное паденіе электропроводности; съ 8,65 для чистаго олова она понижается до 0,1—0,2 для металлида Mg_2Sn, т. е. уменьшается въ нѣсколько десятковъ разъ.

Діаграмма сопротивленія и проводимости этой пары вполнѣ аналогична, такимъ образомъ, предыдущей. И въ данномъ случаѣ методъ электропроводности оказался весьма чувствительнымъ къ твердымъ растворамъ, и обнаружилъ незначительную растворимость олова въ магніѣ въ твердомъ состояніи, что не было замѣчено при работѣ другими методами.

Сплавы магнія съ оловомъ.



Фиг. 10.

Измѣненіе процентнаго уменьшенія проводимости съ концентраціей представляетъ весьма интересную картину. Въ области отъ 0 до 66,66% ат. магнія кривая температурнаго коэффиціента проводимости идетъ почти параллельно оси концентрацій, измѣняясь съ 31,72 для чистаго олова всего до 30,8 для соединенія Mg_2Sn. Электропроводность въ этомъ интервалѣ падаетъ, какъ мы видѣли, съ 8,65 до 0,1—0,2.

Совершенно иной характеръ кривой P по дру-

гую сторону соединенія, гдѣ въ строеніи сплава принимаютъ участіе насыщенные твердые растворы: температурный коэффиціентъ быстро падаетъ съ 29,07 до 9,95, слѣдуя паденію проводимости, вызванному образованіемъ твердаго раствора, и затѣмъ, нѣсколько колеблясь, достигаетъ опредѣленнаго соединенія.

Изслѣдованная система показываетъ, такимъ образомъ, что паденіе проводимости сопровождается паденіемъ температурнаго коэффиціента лишь тогда, когда первое связано съ образованіемъ твердаго раствора.

Для опредѣленнаго соединенія Mg_2Sn температурный коэффиціентъ равенъ таковому въ чистыхъ металлахъ. Сильное уменьшеніе проводимости въ соединеніи по сравненію съ компонентами не вліяетъ на величину температурнаго коэффиціента.

Электропроводность сплавовъ магнія съ мѣдью [1]).

Систематическое изученіе природы сплавовъ магнія съ мѣдью впервые произведено Будуаромъ [2]), который указываетъ на три опредѣленныя соединенія состава:

$$Mg_2Cu,\ MgCu,\ MgCu_2.$$

Въ области послѣднихъ двухъ соединеній кривая плавкости Будуара содержитъ весьма малое число наблюденій. Г. Г. Уразовъ [3]) въ лабораторіи СПБ. Политехническаго Института изслѣдовалъ съ большою подробностью и тщательностью кривую температуръ плавленія и микроструктуру этихъ сплавовъ, и доказалъ съ несомнѣнностью, что существуетъ всего два соединенія состава:

$$Mg_2Cu \text{ и } MgCu_2.$$

Къ тѣмъ же результатамъ пришелъ впослѣдствіи и Заменъ [4]) въ лабораторіи проф. Таммана.

Присутствіе твердыхъ растворовъ въ этой системѣ не было обнаружено.

Исходнымъ матеріаломъ для приготовленія палочекъ служили тотъ же магній, что и раньше, и гранулированная электролитическая мѣдь отъ Мерка. Послѣдняя предварительно была прокалена въ струѣ водорода для возстановленія тонкаго слоя окисловъ, кое-гдѣ покрывавшихъ поверхность зеренъ.

Обыкновенно къ расплавленному подъ предохраняющимъ слоемъ солей магнію присаживался эвтектическій сплавъ его съ мѣдью, предварительно анализированный.

Составъ каждой палочки провѣренъ анализомъ; опредѣлялось содержаніе мѣди электролизомъ изъ азотнокислаго раствора.

Приготовленіе сплавовъ богатыхъ мѣдью въ Фуркиньоновской печи представлялось затруднительнымъ, и въ этомъ случаѣ я пользовался коксовой электрической печью, построенной въ нашей лабораторіи А. Н. Кузнецовымъ [1]). Она представляетъ разновидность криптольныхъ печей, но криптолъ замѣненъ въ ней толченымъ коксомъ. Печь весьма просто конструируется изъ обыкновенныхъ огнеупорныхъ кирпичей и пластинчатыхъ ретортныхъ углей, и позволяетъ съ большимъ удобствомъ и быстротой плавить и насасывать чистую мѣдь.

Для насасыванія тугоплавкихъ сплавовъ служили фарфоровыя трубочки.

Въ таблицѣ IX приведены измѣренія одной палочки мѣди. Числа близко сходятся съ данными Егера и Диссельгорста.

Таблица X заключаетъ измѣренія проводимости и ея температурнаго коэффиціента для мѣдномагніевыхъ сплавовъ. Если палочка измѣрялась дважды, приведены оба измѣренія, и они отдѣляются чертой отъ средняго значенія.

Таблица IX.

Электропроводность мѣди.

	$\rho_{25}\ 10^6$.	$\rho_{100}\ 10^6$.	$\lambda_{25}^{-1}\ 10^4$	$\lambda_{100}^{-1}\ 10^4$	α	P
1-е измѣр. . .	1,85	2,357	54,02	42,44	0,00400	28,6
2-е » . .	1,857	2,367	53,84	42,25	0,00403	28,9
Средн.	1,853	2,362	53,98	42,35	0,00402	28,76
Егеръ и Дисс.				42,4	0,00428	

Опредѣленіе электропроводности въ области соединенія Mg_2Cu представляетъ большія затрудненія

[1]) Доложено Отдѣленію Химіи Р. Ф. Х. О. въ засѣданіи 8 октября 1909 года. Ж. Р. Х. О. **41**, 1383, 1909.

[2]) Boudouard, Bull. de la Soc. d'Encouragem. Août, 1903, стр. 209.

[3]) Г. Г. Уразовъ, Ж. Р. Х. О. **39**, 1566, 1907.

[4]) Sahmen, Zeitschr. anorg. Chem. **57**, 31, 1908.

[1]) А. Кузнецовъ, Горный Журналъ. 1906.

вслѣдствіе чрезвычайной хрупкости этого вещества. Нѣкоторыя точки отступаютъ отъ общаго направленія хода кривой въ сторону большаго сопротивленія. Это можно объяснить несовершенной плотностью этихъ палочекъ. Номера ихъ заключены на таблицѣ въ скобки, и измѣренія ихъ приведены, чтобы воспользоваться значеніемъ температурнаго коэффиціента электропроводности, на которое ошибки въ абсолютной величинѣ послѣдней не вліяютъ.

На основаніи таблицы X построена діаграмма фиг. 11. На ней нанесена пунктиромъ также кривая плавкости по даннымъ Г. Г. Уразова.

Кривая температуръ плавленія мѣдномагніевыхъ сплавовъ характеризуется двумя максимумами, отвѣчающими соединеніямъ Mg_2Cu и $MgCu_2$, и тремя эвтектическими точками.

Таблица X.

Сплавы магнія съ мѣдью.

№№	Вѣсовые % Cu.	Вѣсовые % Mg.	Атомные % Mg.	Электросопротивл. $\rho \cdot 10^6$. 25°	100°	Электропроводн. $\lambda = 1/\rho \cdot 10^{-4}$. 25°	100°	Температурн. коэффиціентъ сопротивл. α.	Процентное уменьшеніе эл—пр. P.
Cu	100,00	0,00	0,00	1,853	2,362	53,98	42,35	0,00402	28,76
1	99,44	0,56	1,45	2,115	2,630	47,29	38,02	0,00354	26,12
2	99,35	0,65	1,68	3,25	3,774	30,77	26,51	0,00227	18,5
3	99,23	0,77	1,98	3,339	3,839	29,95	26,05	0,00210	17,39
4	98,47	1,53	3,9	4,185	4,735	23,9	21,12	0,00183	15,5
5	97,03	2,97	7,4	4,784	5,347	20,9	18,70	0,00121	10,8
6	96,73	3,27	8,11	5,061	5,623	19,76	17,79	0,00122	10,88
7	93,25	6,75	15,9	6,214	6,92	15,73	14,45	0,00157	13,61
8	91,24	8,76	20,04	5,641	6,547	17,73	15,28	0,00226	18,44
9	89,95	10,05	22,58	5,952	6,907	16,80	14,48	0,00225	18,42
10	87,93	12,07	26,38	5,411	6,363	18,48	15,72	0,00250	19,94
11	85,48	14,52	30,73	5,803	6,855	17,23	14,59	0,00257	20,47
12	84,62	15,38	32,18	5,746	6,762	17,41	14,79	0,00251	20,05
13	84,54	15,46	32,32	5,717	6,756	17,49	14,81	0,00250	22,46
14	84,14	15,86	33,0	5,538	6,517	18,06	15,35	0,00290	20,04
15	83,65	16,35	33,79	5,16	6,285	19,38	15,91	0,00314	23,89
16	83,56	16,44	33,94	5,145	6,277	19,43	15,93	0,00316	24,14
17	82,28	17,72	35,99	5,509	6,685	18,15	14,96	0,00307	23,95
18	77,33	22,67	43,36	6,069	7,239	16,48	13,82	0,00275	21,55
19	76,86	23,14	44,01	6,371	7,818	15,7	12,5	0,00328	24,68
20	73,35	26,65	48,68	6,146	7,396	16,27	13,52	0,00291	22,55
21	72,47	27,53	49,79	6,83	8,195	14,64	12,2	0,00281	21,95
22	68,09	31,91	55,03	7,134	8,701	14,02	11,5	0,00316	24,02
23	65,64	34,36	57,75	7,155	8,763	13,98	11,41	0,00323	24,48
24	63,66	36,34	59,85	8,085	10,04	12,37	9,959	0,00350	25,98
				8,138	10,08	12,29	9,925	0,00345	25,64
				8,111	10,06	12,33	9,944	0,00348	25,82
25	63,20	36,8	60,32	7,937	9,872	12,6	10,13	0,00362	26,6
[26]	61,89	38,11	61,65	9,272	11,52	10,78	8,678	0,00352	25,71
27	58,87	41,13	64,59	8,265	—	12,1	—	—	—
[28]	58,83	41,17	64,63	10,31	12,99	9,7	7,7	0,00379	27,5
[29]	56,68	43,32	66,62	11,94	14,94	8,376	6,697	0,00365	26,74
30	55,53	44,47	67,65	8,529	10,65	11,72	9,607	0,00363	26,68
31	55,0	45,0	68,12	7,071	8,706	14,14	11,49	0,00334	25,04
				7,088	8,769	14,11	11,44	0,00343	25,58
				7,08	8,738	14,12	11,47	0,00339	25,36
32	52,02	47,98	70,66	6,614	8,239	15,12	12,14	0,00357	26,29
				6,581	8,236	15,2	12,14	0,00366	26,79
				6,598	8,238	15,16	12,14	0,00362	26,54
33	47,10	52,9	74,57	6,229	7,804	16,05	12,81	0,00368	26,91
				6,287	7,862	15,91	12,72	0,00364	26,72
				6,258	7,833	15,98	12,76	0,00366	26,82
34	46,95	53,05	74,69	6,061	7,62	16,5	13,13	0,00375	27,29
				6,084	7,63	16,44	13,11	0,00370	27,04
				6,072	7,63	16,47	13,12	0,00373	27,17
35	39,81	60,19	79,79	6,156	7,686	16,25	13,01	0,00369	26,53
				5,885	7,367	16,99	13,57	0,00366	26,82
				6,020	7,527	16,62	13,29	0,00364	26,68
36	31,23	68,77	85,18	5,826	7,223	17,16	13,85	0,00347	25,8
				5,747	7,113	17,4	14,06	0,00352	26,02
				5,786	7,168	17,23	13,95	0,00350	25,98
37	22,43	77,57	90,0	5,17	6,494	19,34	15,4	0,00373	27,18
				5,173	6,508	19,33	15,37	0,00378	27,45
				5,171	6,501	19,33	15,39	0,00376	27,33
38	12,27	87,73	94,92	4,923	6,154	20,31	16,25	0,00364	26,66
Mg	0,00	100,0	100,0	4,4	5,627	22,73	17,77	0,00410	29,07

Сплавы эти можно разбить, слѣдовательно, на три равныхъ категоріи: первая представляетъ соположеніе кристалловъ Cu и $MgCu_2$, вторая—обоихъ купридовъ $MgCu_2$ и Mg_2Cu, и третья—соположеніе куприда Mg_2Cu и Mg.

Кривая электропроводности должна состоять изъ трехъ прямолинейныхъ вѣтвей, соединяющихъ точки купридовъ между собою и съ компонентами.

Для двухъ послѣднихъ областей это такъ и есть въ дѣйствительности. Со стороны же мѣди опять происходитъ сильное паденіе электропроводности, и въ этой области опять кривая состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся подъ угломъ. Это показываетъ на раствореніе Mg въ Cu въ твердомъ состояніи. Абсцисса точки пересѣченія, около 10% ат., должна дать предѣльную концентрацію твердыхъ растворовъ. Между тѣмъ, на кривыхъ охлажденія эвтектическая остановка появляется около самой мѣди. Это можно объяснить большою медленностью диффузіи металловъ при остываніи; продолжительнымъ отжигомъ навѣрное удастся получить однородные сплавы, свойственные твердымъ растворамъ.

И въ данномъ случаѣ при образованіи опредѣлённаго соединенія происходитъ паденіе электропроводности: оба куприда проводятъ токъ хуже, нежели Mg—наиболѣе трудопроводящій изъ компонентовъ. Электропроводность $MgCu_2$ около 19,5; Mg_2Cu около 13; насыщеннаго твердаго раствора около 14,5.

Кривая температурнаго коэффиціента идетъ отъ чистаго Mg до куприда Mg_2Cu почти параллельно оси концентрацій. Съ 29,07% для Mg онъ уменьшается до 27% для куприда.

Далѣе P еще нѣсколько уменьшается, и купридъ $MgCu_2$ имѣетъ температурный коэффиціентъ въ 24%. Опять совершенно иного характера измѣненіе температурнаго коэффиціента въ той части діаграммы, гдѣ на лицо твердые растворы: рѣзкое пониженіе электропроводности отъ чистой мѣди сопровождается паденіемъ температурнаго коэффиціента съ 28,76 до 10 приблизительно.

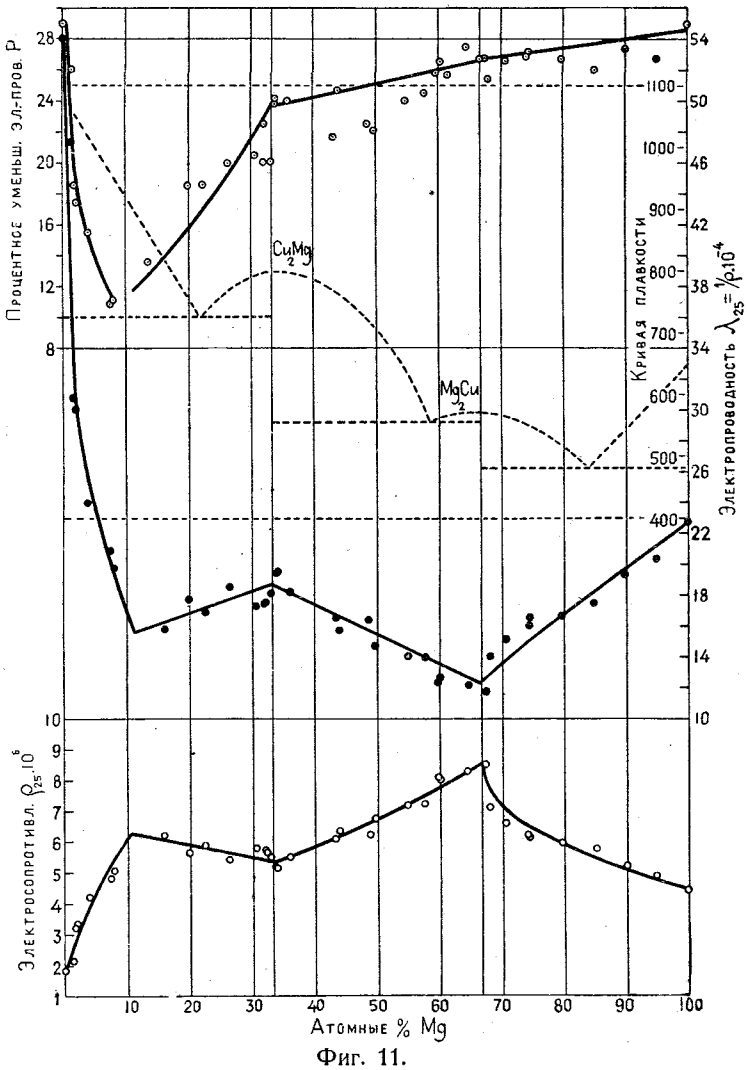
Температурный коэффиціентъ магніевыхъ купридовъ мало отличается отъ чистыхъ металловъ. Паденіе электропроводности въ опредѣленномъ соединеніи опять не вліяетъ на величину коэффиціента. Наоборотъ, въ твердыхъ растворахъ оно сопровождается рѣзкимъ уменьшеніемъ коэффиціента.

Электропроводность сплавовъ магнія съ цинкомъ.

Сплавы магнія съ цинкомъ являются представителемъ простѣйшихъ системъ съ однимъ опредѣленнымъ химическимъ соединеніемъ.

Природа ихъ окончательно установлена Грубе [1]; цинкадъ магнія имѣетъ составъ, выражаемый формулой $MgZn_2$. Соединеніе это было указано раньше Будуаромъ [2], которой предполагалъ (ошибочно) на основаніи микроструктурныхъ изслѣдованій существованіе еще и другого металлида Mg_4Zn. Работа Грубе показала, что за кристаллы этого металлида были приняты кристаллы магнія.

Сплавы магнія съ мѣдью.



Фиг. 11.

Твердые растворы обнаружены не были.

Цинкъ для приготовленія палочекъ былъ полученъ отъ Кальбаума. Въ таблицѣ XI приведены три измѣренія электропроводности одной изъ палочекъ цинка.

Числа довольно близко согласуются съ данными Егера и Диссельгорста, помѣщенными внизу таблички;

1) G. Grube, Zeitshr. anorg. Chem. **49**, 72, 1906.

2) Boudouard, Bull. de la Soc. d' Encouragem. **106**, 545.

первое изъ его значеній температурнаго коэффиціента относится къ палочкѣ, второе—къ проволокѣ цинка.

Составъ каждой палочки установленъ анализомъ. Цинкъ отдѣлялся отъ магнія сѣрнистымъ аммоніемъ и опредѣлялся въ видѣ сѣрнистаго цинка по способу Розе. Для палочекъ № 4 и № 5 опредѣленъ также

Таблица XI.

Электропроводность цинка.

	$\rho_{25}\cdot 10^6$	$\rho_{100}\cdot 10^6$	$\lambda_{25}\cdot 10^{-4}$	$\lambda_{100}\cdot 10^{-4}$	α	P
1-е измѣреніе.	6,453	8,127	15,5	12,31	0,00378	27,48
2-е »	6,435	8,106	15,54	12,34	0,00379	27,49
3-е »	6,417	8,088	15,58	12,37	0,00380	27,56
Средн.	6,435	8,107	15,54	12,34	000379	27,50
Егоръ и Дисс.				12,59	0,00402 0,00370	

и магній въ формѣ пирофосфорнокислой соли. Анализъ ихъ далъ слѣдующіе результататы:

	Палочка № 4.	Палочка № 5.
вѣсов. % Mg.	15, 34	15, 45
вѣсов. % Zn.	84, 67	84, 40

Таблица XII содержитъ результаты измѣреній для этой пары. На фиг. 12 они представлены графически.

Изъ діаграммы плавкости видно, что система сплавовъ по одну сторону максимума представляетъ соположеніе кристалловъ цинка и металлида $MgZn_2$, по другую—металлида и магнія.

Кривая электропроводности состоитъ, соотвѣтственно ожиданію, изъ двухъ приблизительно прямо линейныхъ вѣтвей, но только вѣтвь $MgZn_2$,—Mg какъ бы сброшена внизъ непосредственно за ординатой соединенія. Это указываетъ на способность дицинкида магнія растворять небольшія количества магнія въ твердомъ состояніи. И въ данномъ случаѣ методъ электропроводности оказался чувствительнѣе другихъ металлографическихъ методовъ по отношенію къ обнаруживанію твердыхъ растворовъ.

Еще рѣзче этотъ сбросъ выраженъ на кривой P процентнаго уменьшенія электропроводности; съ 22,4 для цинкида P падаетъ до 8,86 для сплава въ 40,15% ат. Mg, повидимому почти вертикально.

Всѣ соотношенія, замѣченныя на предыдущихъ системахъ, наблюдаются и на разсматриваемой.

Таблица XII.

Сплавы магнія съ цинкомъ.

№№	Вѣсовые % Zn.	Вѣсовые % Mg.	Атомные % Mg.	Электросопротивл. $\rho\cdot 10^6$. 25°	Электросопротивл. $\rho\cdot 10^6$. 100°	Электропроводн. $\lambda=1/\rho\cdot 10^{-4}$. 25°	Электропроводн. $\lambda=1/\rho\cdot 10^{-4}$. 100°	Температурн. коэффиціентъ сопротивл. α.	Процентное уменьшеніе эл—пр. P.
Zn	100,0	0,00	0,00	6,435	8,107	15,54	12,34	0,00379	27,50
1	96,03	3,97	10,0	7,8	10,08	12,51	9,926	0,00379	27,5
2	91,53	8,47	20,0	12,51	15,24	8,00	6,564	0,00313	23,87
3	86,34	13,66	29,81	14,2	17,77	6,88	5,628	0,00320	24,24
4	84,67	15,33	33,0	16,87	20,01	5,927	4,996	0,00265	20,94
				16,92	20,01	5,911	4,997	0,00260	20,60
				16,90	20,01	5,919	4,996	0,00263	20,78
5	84,4	15,6	33,33	15,96	19,23	6,267	5,198	0,00294	22,72
				15,8	18,93	6,33	5,283	0,00283	22,04
				15,88	19,08	6,30	5,24	0,00289	22,40
6	80,01	19,99	40,15	31,12	34,07	3,213	2,935	0,00097	8,86
7	70,05	29,95	53,44	26,78	29,48	3,73	3,39	0,00139	12,2
8	62,63	37,37	61,57	15,54	17,79	6,435	5,623	0,00202	16,45
9	56,38	43,62	67,50	15,13	17,75	6,457	5,636	0,00204	16,97
10	52,5	47,5	70,84	11,0	12,48	9,091	7,831	0,00227	18,48
11	14,37	85,63	94,12	7,175	8,514	13,94	11,74	0,00265	20,98
Mg	0,00	100,0	100,0	4,40	5,627	22,73	17,77	0,00410	29,07

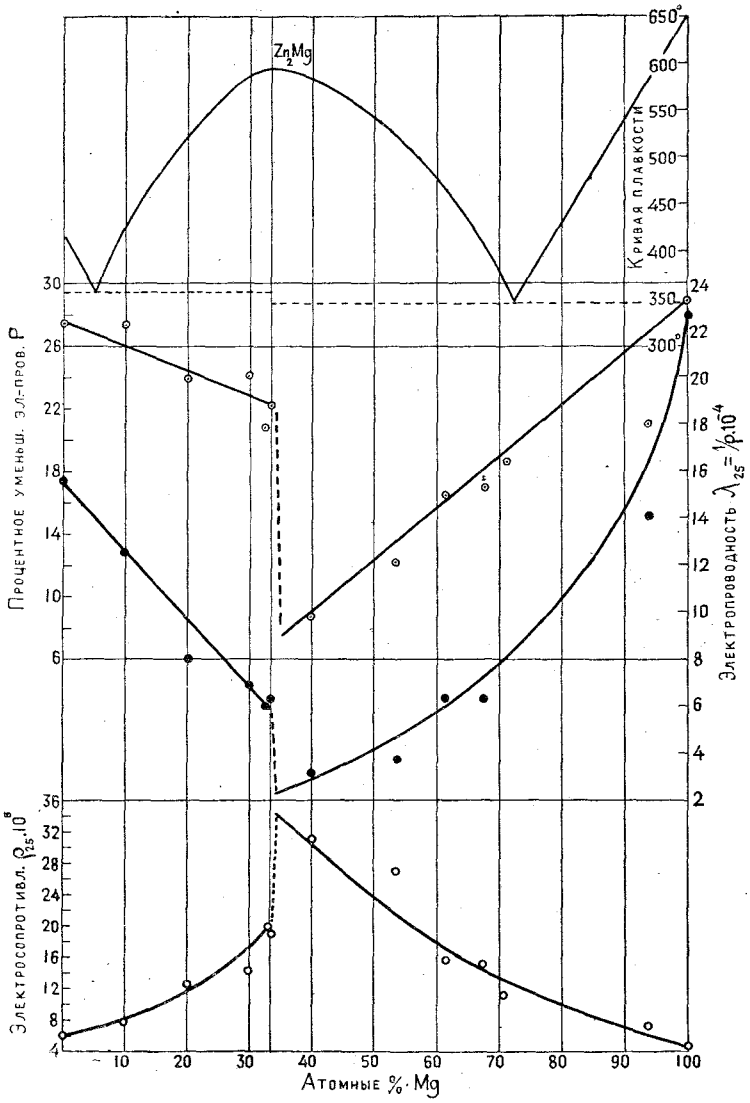
Цинкидъ $MgZn_2$ проводитъ токъ ($\lambda_{25}=6,3$) значительно хуже, нежели наиболѣе труднопроводящій изъ компонентовъ (Zn, $\lambda_{25}=15,54$). Температурный коэффиціентъ проводимости великъ (P=22,4),

и не особенно сильно отличается отъ чистыхъ металловъ. Паденіе проводимости, связанное съ образованіемъ твердаго раствора, вызываетъ сильное паденіе температурнаго коэффиціента (съ 22,4 до 8,86).

Электропроводность сплавовъ магнія съ висмутомъ.

Въ химическомъ отношеніи сплавы эти были впервые изслѣдованы мною [1]) по методу плавкости и изученіемъ микроструктуры. Магній съ висмутомъ

Сплавы магнія съ цинкомъ.



Фиг. 12.

[1]) Н. И. Степановъ. Ж. Р. Х. О. **37,** 1285, 1905.

даютъ одно опредѣленное соединеніе состава Mg_3Bi_2, построенное по типу водородистыхъ соединеній элементовъ пятой группы періодической системы, причемъ водородъ замѣщенъ двухатомнымъ магніемъ.

Физическія свойства полуторамагніеваго висмутида Mg_3Bi_2 напоминаютъ соединенія магнія съ оловомъ и свинцомъ. Онъ хрупокъ, хорошо кристаллизуется, замѣтно разлагаетъ воду на холоду, при нагрѣваніи сильнѣе. Оставаясь на воздухѣ, распадается подъ дѣйствіемъ влаги въ сѣровато-черный порошокъ, состоящій, вѣроятно, изъ гидрата окиси магнія и метиллическаго висмута. Распаденіе это происходитъ не столь быстро, какъ для плумбида и станнида. Безъ доступа влаги воздуха онъ сохраняется долго, не измѣняясь.

Кривая плавкости обладаетъ рѣзко выраженнымъ максимумомъ и двумя эвтектическими точками по сторонамъ. (См. діаграм. фиг. 13). Эвтектическія остановки на кривыхъ охлажденія весьма близко подходятъ къ максимуму съ обѣихъ сторонъ; это указываетъ на отсутствіе твердыхъ растворовъ.

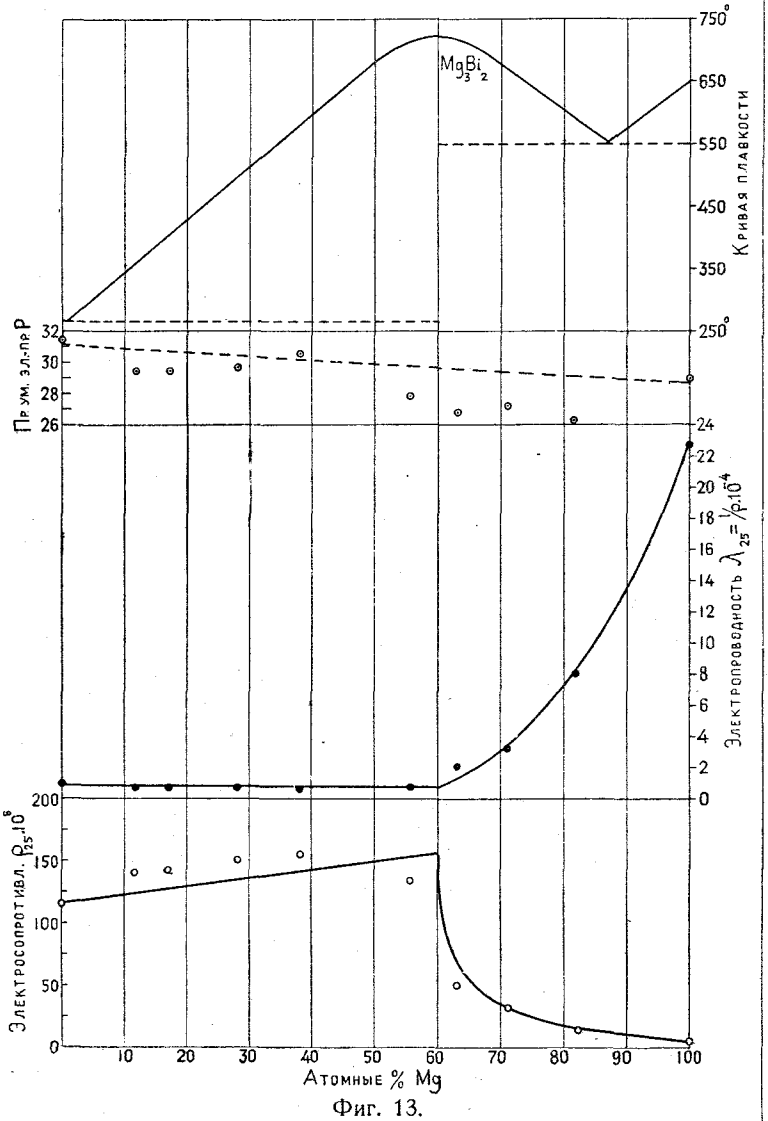
Изслѣдованіемъ этой же пары занимался затѣмъ Грубе [1]) и пришелъ къ аналогичнымъ выводамъ.

Результаты измѣренія электропроводности двухъ палочекъ кальбаумовскаго висмута, который шелъ на приготовленіе препаратовъ этой системы, мы видимъ въ таблицѣ XIII. Отдѣльныя измѣренія, въ особенности температурнаго коэффиціента, представляютъ довольно значительное отклоненіе отъ средняго значенія. Это отмѣчено и предыдущими изслѣдователями. Матиссенъ [2]) принужденъ былъ брать проволоки очень малаго діаметра (0,144—0,185 м.м.), ибо при экспериментированіи съ толстыми проволоками получались весьма колеблющіеся результаты зависящіе, вѣроятно, отъ положенія кристалловъ, какъ замѣтилъ Маттеуччи [3]).

Среднее значеніе моихъ измѣреній лишь немного превосходитъ числа Егера и Диссельгорста и Л. Лоренца, помѣщенныя въ концѣ таблички.

[1]) G. Grube, Zeitschr. anorg. Chem. **49,** 72, 1906.
[2]) Matthiessen. Pogg. Ann. **103,** 432, 1858.
[3]) Matteucci, C. R. **40,** 141, 1855.

Сплавы магнія съ висмутомъ.



Фиг. 13.

Каждая палочка подвергалась анализу; висмутъ отдѣлялся сѣроводородомъ въ кисломъ растворѣ, содержавшемъ уже осадокъ основныхъ солей; магній взвѣшивался въ формѣ пирофосфорнокислой соли.

Таблица XIV содержитъ данныя измѣренія серіи препаратовъ этой системы сплавовъ, которыя представлены графически на фиг. 13.

Кривая электропроводности образована, въ полномъ согласіи съ ожиданіемъ, двумя приблизительно прямыми вѣтвями, пересѣкающимися на ординатѣ соединенія Mg_3Bi_2.

Висмутомагніевые сплавы представляютъ, такимъ образомъ, первый типическій примѣръ электропроводности простѣйшей системы изъ двухъ компонентовъ съ однимъ опредѣленнымъ соединеніемъ, въ которой совершенно отсутствуютъ твердые растворы.

Таблица XIII.

Электропроводность висмута.

	$\rho_{25}.10^6$	$\rho_{100}.10^6$	$\lambda_{25}.10^{-4}$	$\lambda_{100}.10^{-4}$	α	P
1 палочка . .	114	146,7	0,877	0,682	0,00423	29,73
	116,4	153	0,859	0,654	0,00468	31,88
2 палочка . .	111,7	147,6	0,895	0,677	0,00486	32,48
	114,5	150	0,874	0,667	0,00461	31,59
Средн. велич.	114,1	149,4	0,876	0,670	0,00460	31,42
Егеръ и Дисс.				0,624	0,00454	
Л. Лоренцъ . .				0,630		

Таблица XIV.

Сплавы магнія съ висмутомъ.

№№	Вѣсовые % Bi.	Вѣсовые % Mg.	Атомные % Mg.	Электросопротивл. $\rho.10^6$. 25°	Электросопротивл. $\rho.10^6$. 100°	Электропроводн. $\lambda=1/\rho.10^{-4}$. 25°	Электропроводн. $\lambda=1/\rho.10^{-4}$. 100°	Температурн. коэффициентъ сопротивл. α.	Процентное уменьшеніе эл.—пр. P.
Bi	100,00	0,00	0,00	114,1	149,4	0,876	0,67	0,00460	31,42
1	98.47	1,53	11,74	141,6	181,8	0,706	0,55	0,00419	29,51
2	97,67	2,33	16,95	142,6	183	0,701	0,547	0,00417	29,40
3	95,64	4,36	28,06	149,3	192,1	0,67	0,52	0,00423	29,71
4	93,34	6,66	37,92	154	200	0,65	0,50	0,00439	30,50
5	87,35	12,65	55,35	131,2	166	0,762	0,603	0,00385	27,77
6	83,27	16,73	63,23	49	61,2	2,05	1,64	0,00365	26,77
7	77,55	22,45	71,25	31,1	39,1	3,22	2,56	0,00374	27,2
8	64,65	35,35	82,4	12,5	15,6	7,98	6,406	0,00357	26,3
Mg	0,00	100,0	100,0	4,40	5,627	22,73	17,77	0,00410	29,07

Температурный коэффиціентъ сплавовъ колеблется въ довольно узкихъ предѣлахъ около значеній его для компонентовъ; колебанія эти не превышаютъ отклоненій отдѣльныхъ измѣреній коэффиціента чистаго висмута; и если принять во вниманіе трудности измѣренія столь хрупкихъ и непостоянныхъ веществъ, какъ разсматриваемые сплавы, ихъ почти нацѣло можно отнести къ погрѣшностямъ наблюденій. Поэтому можно сказать, что измѣненіе температурнаго коэффиціента съ концентраціей выражается прямой линіей, соединяющей точки чистыхъ компонентовъ.

Разсматриваемая система представляетъ яркую иллюстрацію соотношеній, встрѣчавшихся въ системахъ, описанныхъ раньше.

Электропроводность падаетъ отъ Mg къ висмутиду съ 22,73 до 0,6—0,7; онъ проводитъ токъ немного хуже, нежели висмутъ. Благодаря отсутствію твердыхъ растворовъ, независимость температурнаго коэффиціента отъ паденія электропроводности, вызываемаго опредѣленнымъ соединеніемъ, выступаетъ особенно рельефно.

Выводы изъ экспериментальныхъ данныхъ.

Опытный матеріалъ, только что нами приведенный, даетъ возможность сдѣлать заключенія относительно примѣненія электропроводности для химической характеристики сплавовъ и выводы о свойствахъ опредѣленныхъ интерметаллическихъ соединеній.

Матеріалъ этотъ подтверждаетъ, что методъ электропроводности, при руководствѣ общими выводами Ле Шателье-Курнакова-Жемчужнаго-Гюртлера, даетъ возможность судить о химической природѣ твердыхъ сплавовъ. Онъ оказывается весьма чувствительнымъ способомъ для обнаруженія твердыхъ растворовъ. Въ четырехъ случаяхъ изъ пяти изслѣдованныхъ они были констатированы при его помощи, хотя другіе металлографическіе методы не давали указаній на нихъ. Весьма важно отмѣтить, что изученіе электропроводности системы сплавовъ характеризуетъ ее именно при той температурѣ, при которой происходятъ наблюденія. Примѣняя методъ плавкости, мы судимъ о настоящемъ состояніи системы на основаніи превращеній, испытанныхъ ею при иныхъ условіяхъ.

При образованіи опредѣленнаго химическаго соединенія происходитъ, какъ и при образованіи твердаго раствора, паденіе электропроводности.

Температурный коэффиціентъ электропроводности для химическихъ соединеній мало отличается отъ таковаго для чистыхъ металловъ; для твердыхъ растворовъ онъ значительно меньше [1]).

Выводы эти, чисто экспериментальные, указываютъ съ одной стороны на черты сходства между опредѣленными химическими соединеніями и твердыми металлическими растворами, съ другой даютъ намъ существенный признакъ различія въ обоихъ случаяхъ.

Химическое соединеніе относится къ измѣненію температуры, какъ элементъ; твердый растворъ инымъ образомъ.

Неодинаковое отношеніе къ измѣненію температуры свидѣтельствуетъ о различной природѣ паденія электропроводности въ обоихъ случаяхъ.

Въ химическомъ соединеніи природа сопротивленія электрическому току такова—же, что въ элементахъ; въ твердомъ растворѣ она, очевидно, иная, и возрастаніе сопротивленія вызывается совсѣмъ другими причинами. Выясненію этой природы сопротивленія, главнымъ образомъ въ твердыхъ растворахъ, будутъ посвящены слѣдующія главы.

Въ докладѣ отдѣленію Химіи 8 октября 1909 года объ электропроводности оловяномагніевыхъ и мѣдномагніевыхъ сплавовъ я, между прочимъ, говорилъ: „трудно предположить, чтобы эти первыя изученныя соединенія—до сихъ поръ въ литературѣ о температурномъ коэффиціентѣ электропроводности интерметаллическихъ соединеній категорическихъ данныхъ нѣтъ—трудно предположить, чтобы они представляли исключеніе. И я надѣюсь, что дальнѣйшія изслѣдованія въ этой незатронутой области подтвердятъ выводы, о которыхъ я имѣлъ честь Вамъ сообщить.“—

Подтвержденіе ихъ мы нашли выше въ системахъ сплавовъ магнія съ цинкомъ и висмутомъ.

За послѣднее время изслѣдована электропроводность ряда системъ сплавовъ съ опредѣленными химическими соединеніями въ Лабораторіяхъ СПБ. Политехническаго Института проф. Н. С. Курнакова и Электротехническаго Института проф. Н. А. Пушина. Авторы примѣняли, большею частью, выработанный мною методъ, иногда съ нѣкоторыми видоизмѣненіями.

---

[1]) Выводы эти были доложены мною отдѣленію Химіи Р. Ф. Х. О. въ засѣданіи 8 октября 1909 г. (Ж. Р. Х. О. **41**, 1383, 1909), и вошли въ докладъ «Электропроводность металлическихъ сплавовъ въ связи съ характеристикой опредѣленныхъ соединеній и твердыхъ растворовъ», сдѣланный мною на XII съѣздѣ Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей въ Москвѣ въ соединенномъ засѣданіи секціи химіи съ секціей физики 5 января 1910 г. (Ж. Р. Х. О. **42** [2] 77, 1910).

Добытые ими результаты подтверждаютъ приведенные здѣсь выводы. Въ таблицѣ XV вмѣстѣ съ своими наблюденіями я привожу и данныя этихъ новѣйшихъ изслѣдованій для температурнаго коэффиціента сопротивленія опредѣленныхъ соединеній. Для сравненія въ таблицѣ помѣщены температурные коэффиціенты сопротивленія нѣкоторыхъ твердыхъ растворовъ предѣльныхъ концентрацій, встрѣчающихся въ данной системѣ. Составъ этихъ растворовъ выраженъ въ атомныхъ процентахъ. Опредѣленныя соединенія обозначены химическими формулами. Численные результаты трехъ послѣднихъ паръ (Cu+Sn, Cu+Zn и Cu+As) еще не опубликованы въ печати, и они были любезно сообщены мнѣ авторами лично.

Таблица XV.

Температурные коэффиціенты сопротивленія металлидовъ и тверд. растворовъ.

Сплавъ.	Составъ сплава въ атомныхъ %.	Температ. коэффиц. сопротивл.	Авторъ.
Mg+Pb	Mg_2 Pb	0,00250	Н. И. Степановъ.
	около 95% Mg.	0,00065	
Mg+Sn	Mg_2 Sn	0,00445	
	около 96% Mg.	0,00110	
Mg+Cu	Mg Cu_2	0,00316	
	Mg_2 Cu	0,00365	
	около 8% Mg	0,00120	
Mg+Zn	Mg Zn_2	0,00290	
	около 35% Mg	0,00097	
Mg+Bi	Mg_3 Bi_2	0,00370	
Mg+Ag	Mg Ag	0,00310	В. И. Смирновъ и Н. С. Курнаковъ [1].
	Mg Ag_3	0,00309	
	30% Mg	0,00161	
	77,5% Mg	0,00159	
Mg+Cd	Mg Cd	0,00417	Г. Г. Уразовъ [2].
Sn+Sb	Sn_3 Sb_2	0,00361	Н. Константиновъ и В. Смирновъ [3].
	Sn Sb	0,00343	
Cu+Sn	Cu_3 Sn	0,00350	Н. А. Пушинъ и А. В. Басковъ [4].
	Cu Sn	0,03000	
	10% Sn	0,00043	
Cu+Zn	Zn Cu	0,00360	Н. А. Пушинъ и В. Н. Ряжскій [5].
	Zn_2 Cu	0,00408	
	Zn_6 Cu	0,00355	
	67% Zu	0,00160	
	41% Zn	0,00200	
	21% Zu	0,00240	
Cu+As	Cu_3 As	0,00250	Н. А. Пушинъ и Э. Г. Дишлеръ [6].
	6% As	0,00032	

[1]) Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **14**, 623, 1911.
[2]) Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **14**, 675, 1911.
[3]) Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **15**, 141, 1911.
[4]) Ж. Р. Х. О. **43**, 504, 1911.
[5]) Ж. Р. Х. О. **43**, 503, 1911.
[6]) Ж. Р. Х. О. **43**, 672, 1911.

На высказанное здѣсь эмпирическое правило о температурномъ коэффиціентѣ электропроводности опредѣленныхъ соединеній слѣдуетъ смотрѣть, какъ на приближенное, ибо и самое равенство коэффиціента чистыхъ металловъ является приблизительнымъ.

Однако, по моему мнѣнію, оно характеризуетъ общую картину явленія, и указываетъ на различіе химической природы опредѣленнаго соединенія и твердаго раствора.

Оно можетъ оказать практическую пользу въ лабораторныхъ изслѣдованіяхъ при рѣшеніи вопросовъ о химическомъ характерѣ сплавовъ.

Опытные результаты, добытые мною, показываютъ, что выводъ Гюртлера: „видъ кривыхъ температурнаго коэффиціента безъ исключенія точно соотвѣтствуетъ виду кривыхъ электропроводности“ [1]), нельзя считать правильнымъ, и что изученіе одного температурнаго коэффиціента, безъ соотвѣтствующаго изученія электропроводности, не всегда можетъ отвѣтить на вопросъ о природѣ данной системы сплавовъ.

Напримѣръ, для висмутомагніевыхъ сплавовъ по виду кривой температурнаго коэффиціента нельзя было бы заключить о существованіи соединенія Mg_3Bi_2, ибо совершенно аналогичная кривая характеризуетъ простое соположеніе кристалловъ компонентовъ.

Наоборотъ, въ системахъ съ твердыми растворами кривая температурнаго коэффиціента даетъ часто въ высшей степени характерныя указанія на природу сплава тамъ, гдѣ кривая электропроводности представляется мало опредѣленной. Примѣры эти можно найти въ новѣйшихъ изслѣдованіяхъ, только что мною цитированныхъ.

[1]) W. Guertler, Zeitschr. anorg. Chem. **54**, 85, 1907.

ГЛАВА III.

Объ электронной теоріи металловъ.

Теорія электролитической проводимости уже давно подробно разработана, и мы имѣемъ наглядную и детальную картину этого явленія. Совсѣмъ иное въ проводникахъ перваго класса—металлахъ. Механизмъ прохожденія тока черезъ металлы долго оставался невыясненнымъ. По Максвеллевской теоріи электрическій токъ въ проводникахъ разсматривался, какъ непрерывное уничтоженіе все возникающихъ вновь электрическихъ силъ посредствомъ силъ, подобныхъ тренію. Въ вопросѣ объ электролизѣ Максвеллевская теорія стояла, какъ извѣстно, совершенно въ сторонѣ, и, разсматривая это явленіе, о ней какъ бы забывали.

Приложеніе къ металлическимъ проводникамъ новой электронной теоріи, столь успѣшно развивающейся теперь въ физикѣ, и охватывающей все большій кругъ явленій, оказалось весьма плодотворнымъ и въ этой области. И если первыя попытки не смогли преодолѣть всѣхъ трудностей объясненія электрическихъ явленій въ металлахъ, то всеже и полученные до сего времени результаты слѣдуетъ признать весьма цѣнными.

Изложенію ихъ и посвящается настоящая глава. При этомъ я остановлюсь главнымъ образомъ на электропроводности и связанныхъ съ нею явленіяхъ, изъ которыхъ нѣкоторыхъ я коснусь весьма кратко, оптическихъ же свойствъ металловъ, гдѣ электронная теорія тоже много дала, я не буду затрагивать вовсе.

Предварительно я укажу, весьма кратко, на характерныя черты электронной теоріи и свойства самаго электрона [1]).

Для представленія всей совокупности электрическихъ явленій въ электронной теоріи примѣняются:

во-первыхъ эфиръ; онъ можетъ претерпѣвать электрическія и магнитныя смѣщенія, повинуясь уравненіямъ Максвелля, и обуславливаетъ дѣйствіе на разстояніи; принимаютъ, что эфиръ находится въ абсолютномъ покоѣ, всѣ движущіяся тѣла движутся относительно эфира;

во-вторыхъ электроны; подъ электронами разумѣютъ чрезвычайно малыя, заряженныя электричествомъ, частицы; они находятся повсюду въ тѣлахъ и движутся отчасти вмѣстѣ съ тѣлами, отчасти независимо отъ нихъ внутри этихъ тѣлъ;

въ-третьихъ связь между электронами и эфиромъ, въ силу которой электроны въ состояніи покоя или движенія вызываютъ смѣщенія въ эфирѣ, и обратно смѣщенія въ эфирѣ порождаютъ силы, дѣйствующія на электроны.

Электронная теорія принимаетъ въ полномъ объемѣ общія идеи теоріи Максвелля. Но въ противоположность ей она признаетъ, какъ мы видимъ, за электричествомъ матеріальную природу и представляетъ въ этомъ отношеніи возвращеніе къ стариннымъ взглядамъ, и въ особенности много общаго имѣетъ съ ученіемъ В. Вебера о двухъ электрическихъ жидкостяхъ. Она дополняетъ ихъ однако тѣмъ, что допускаетъ существованіе весьма малыхъ, неизмѣнныхъ, отдѣлимыхъ другъ отъ друга частичекъ, т. е. допускаетъ атомистическое строеніе электричества. Кромѣ того, мы имѣемъ возможность высказаться теперь гораздо опредѣленнѣе о свойствахъ и соотношеніяхъ электроновъ, ихъ зарядѣ, массѣ, размѣрахъ и скорости, нежели раньше относительно частичекъ электрическихъ жидкостей.

По представленіямъ электронной теоріи всякій токъ (кондукціонный и конвекціонный) въ вещественныхъ проводникахъ, лишь за исключеніемъ токовъ смѣщенія въ самомъ эфирѣ, разсматривается, какъ токъ конвекціонный, ибо представляетъ собою движеніе электроновъ, или однихъ, или вмѣстѣ съ матеріальными частицами (іоны). Поэтому, доказательство факта, что и конвекціонные токи образуютъ магнитное поле, имѣетъ для нея значеніе первостепенной важности. Если бы оказалось противное, то электронную теорію пришлось бы просто отвергнуть. Какъ извѣстно, Роулэндъ въ 1876 году первый доказалъ магнитное дѣйствіе движущагося заряженнаго тѣла, и это подтверждено рядомъ послѣдующихъ изслѣдователей.

Существованіе элементарныхъ количествъ отрицательнаго электричества въ свободномъ состояніи является реальнымъ фактомъ. Къ нимъ, главнымъ образомъ, и относится терминъ „электронъ“. Мѣстомъ, гдѣ они были впервые обнаружены, служитъ трубка съ весьма разрѣженнымъ газомъ, черезъ который происходитъ разрядъ электричества. Именно,

[1]) При составленіи этого введенія я пользовался, главнымъ образомъ, слѣдующими источниками: статья L. Graetz'a въ A. Winkelmann's Handubch d. Phys. 2 A. **5**, 897, 1908; J. J. Thomson, Elektrizität und Materie, переводъ съ англ. G. Siebert'a, Braunschweig, 1904; H. A. Lorentz, Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie, 2 A. Berlin, 1906, Ж. Р. Ф. О. **37**, (2), 35 и 51. 1905; Sir Oliver Lodge, Elektronen, oder die Natur und die Eigenschaften der negativen Elektrizität, переводъ съ англ. G. Sieber'a, Leipzig, 1907; Дж. Дж. Томсонъ, Корпускулярная теорія вещества, переводъ съ англ. І. Левинтова, 1910; нѣкоторыя другія ссылки будутъ сдѣланы далѣе.

катодные лучи Круксовой трубки представляютъ собою потокъ поступательно движущихся электроновъ. Попадая на тѣла, они сообщаютъ имъ отрицательный зарядъ; электрическое и магнитное поле дѣйствуетъ на нихъ такъ, какъ этого слѣдуетъ ожидать для тѣлъ, несущихъ отрицательный зарядъ. Наблюдая отклоненіе катодныхъ лучей въ магнитномъ и электрическомъ полѣ одновременно, Дж. Дж. Томсонъ впервые опредѣлилъ скорость v и отношеніе e/m заряда къ массѣ для частицъ, ихъ составляющихъ. Оказалось, что скорость ихъ измѣняется въ широкихъ предѣлахъ въ зависимости отъ давленія газа, и достигаетъ $^1/_3$ скорости свѣта при большомъ разрѣженіи, отношеніе e/m равняется $1{,}7.10^7$ электромагнитныхъ C.G.S. единицъ; и весьма замѣчательно, что оно не зависитъ отъ скорости частицъ (если только послѣдняя почти не равняется скорости свѣта, о чемъ далѣе) и отъ природы электродовъ и газа.

Симонъ нашелъ для катодныхъ лучей значеніе e/m равнымъ $1{,}885.10^7$.

Гальваксъ нашелъ, что заряженный отрицательно металлъ при паденіи на него ультрафіолетовыхъ лучей теряетъ свой зарядъ. Риги и Столѣтовъ изслѣдовали это явленіе. Гертцъ установилъ, что металлъ испускаетъ при этомъ отрицательныя частицы. Дж. Дж. Томсонъ нашелъ для этого явленія, называемаго явленіемъ Гертца, въ сильно разрѣженномъ газѣ ту же величину отношенія e/m, что и въ катодныхъ лучахъ. Ленаръ подтвердилъ этотъ результатъ.

В. Ф. Миткевичъ показалъ, что въ Вольтовой дугѣ съ отрицательнаго угля выдѣляются отрицательно наэлектризованныя частички, для которыхъ e/m тоже порядка 10^7.

Отрицательные электроны испускаютъ также нагрѣтые до-красна металлы; Венельтъ нашелъ, что накаленная известь извергаетъ обильный потокъ катодныхъ лучей. Эльстеръ и Гейтель доказали, что угольная нить, раскаленная прохожденіемъ тока, выбрасываетъ въ разрѣженное пространство большое количество отрицательно наэлектризованныхъ частицъ. Дж. Дж. Томсонъ получилъ для отношенія e/m этихъ частицъ то же значеніе, что и въ предыдущихъ случаяхъ.

Свободные электроны находятся также въ Беккерелевскихъ лучахъ радіоактивныхъ веществъ. Радій, какъ извѣстно, испускаетъ три рода лучей, которые обозначаютъ α, β и γ лучами. Изъ нихъ β-лучи представляютъ потокъ отрицательныхъ электроновъ, и дали возможность сдѣлать весьма важныя заключенія о природѣ послѣднихъ.

Весьма важное подтвержденіе электронной теоріи представляетъ явленіе Зеемана въ связи съ объясненіемъ его, даннымъ Г. Лоренцомъ. Зееманъ открылъ, что если газообразный источникъ свѣта помѣстить въ сильномъ магнитномъ полѣ, то многія спектральныя линіи, первоначально простыя, разлагаются на три или болѣе составляющихъ. Лоренцъ объяснилъ это тѣми измѣненіями, которыя возникаютъ въ колебаніяхъ электроновъ, вызывающихъ свѣтовые лучи, подъ вліяніемъ магнитныхъ силъ. Его теорія даетъ возможность опредѣлить изъ измѣреній явленія Зеемана величину e/m; это и сдѣлалъ Зееманъ, и нашелъ, что она порядка 10^7.

Отрицательные электроны распространены, такимъ образомъ, чрезвычайно широко, и при какихъ бы условіяхъ ихъ ни встрѣчали, они сохраняютъ свою индивидуальность, т. е. отношеніе e/m имѣетъ постоянно опредѣленное значеніе.

Дж. Дж. Томсонъ нашелъ далѣе абсолютную величину заряда e. Если газъ подвергнуть дѣйствію Рентгеновскихъ, или катодныхъ лучей, или частицъ, освобождающихся въ явленіи Гертца, или, наконецъ, лучей радія, то онъ получаетъ способность проводить электричество, въ немъ появляются заряженные положительно и отрицательно центры, газъ іонизируется. К. Вильсонъ открылъ, что заряженная частица дѣйствуетъ какъ ядро, около котораго водяной паръ сгущается и образуетъ капли воды. Въ отсутствіи пыли или заряженныхъ частицъ водяной паръ способенъ къ значительному пересыщенію; если же такой пересыщенный паръ іонизировать, то тотчасъ появляется облачко тумана, состоящее изъ капелекъ воды, и каждый заряженный центръ образуетъ такую капельку. Дж. Дж. Томсонъ и воспользовался этимъ явленіемъ для рѣшенія своей задачи. Вычисливъ объемъ каждой капли изъ скорости ея паденія, зная общее количество конденсированной воды по степени пересыщенія пара, а слѣдовательно и число капель, и опредѣливъ количество электричества, несомое всѣми каплями, онъ имѣлъ данныя для опредѣленія e. Первоначально іонизація производилась помощью соли радія. Можно было возразить, что въ этомъ опытѣ опредѣлялся зарядъ молекулы, или даже группы молекулъ водяного пара, а не электрона. Для устраненія этого возраженія Томсонъ произвелъ опытъ при другихъ условіяхъ. Онъ вызывалъ іонизацію, освѣщая ультрафіолетовыми лучами металлическую пластинку. Опыты, о которыхъ мы упоминали, показываютъ, что въ данномъ случаѣ заряды исключительно отрицательны, и обусловливаются электронами; зарядъ молекулы равенъ, слѣдовательно, заряду электрона. Величина его оказалась та же, что и при іонизаціи солями радія, именно $1{,}3.10^{-10}$ электростатическихъ C. G. S. единицъ, или 10^{-20} электромагнитныхъ. Зарядъ этотъ

равенъ заряду атома водорода при электролизѣ растворовъ, приблизительная величина котораго давно была извѣстна. Совпаденіе этихъ величинъ, полученныхъ столь различными путями, представляетъ весьма важный доводъ въ пользу электронной теоріи.

Мы видѣли, что $e/m = 1{,}7 \cdot 10^7$ эл. м. ед.; такъ какъ $e = 10^{-20}$, то отсюда масса электрона равняется $m = 6.10^{-23}$ граммъ. Извѣстно, что для водорода отношеніе $\frac{E}{M} = 10^4$ (точнѣе 9654); а такъ какъ $e = E$, то отсюда $m = \frac{1}{1700} M$, т. е. масса электрона составляетъ приблизительно $^1/_{1700}$ массы атома водорода.

Переходимъ теперь къ вопросу о природѣ массы электрона; она—„кажущаяся масса“, особаго, электромагнитнаго происхожденія, обусловленная явленіями, сопровождающими движеніе заряженнаго электрически тѣла.

Изученіе соотношеній при движеніи заряженнаго тѣла началъ Дж. Дж. Томсонъ своимъ трактатомъ [1]), открывшимъ новую эпоху въ физикѣ. Въ немъ онъ доказалъ, что такое тѣло должно вести себя по отношенію къ внѣшнимъ силамъ, какъ если бы масса его увеличилась на нѣкоторую величину. Ему же принадлежитъ и первое вычисленіе величины электромагнитной массы. Я остановлюсь нѣсколько подробнѣе на этомъ вопросѣ [2]).

Представимъ себѣ шаръ радіуса a и массы M, несущій на себѣ зарядъ e. Вокругъ наэлектризованнаго тѣла возникаетъ электрическое поле, характеризующееся Фарадэевскими трубками. Въ случаѣ шара онѣ имѣютъ направленіе радіусовъ и распредѣлены равномѣрно по его поверхности. Поверхности равнаго потенціала (эквипотенціальныя поверхности) изобразятся шарами, концентрическими съ нашимъ. Представимъ себѣ теперь, что шаръ движется прямолинейно и равномѣрно со скоростью v. Въ своемъ движеніи онъ будетъ увлекать съ собою и свое электрическое поле. Это слѣдуетъ понимать въ томъ смыслѣ, что натяженія въ эфирѣ будутъ уничтожаться въ одномъ мѣстѣ и возникать въ другомъ, эфиръ же находится въ покоѣ. Поле движется в м ѣ с т ѣ съ шаромъ, но ч е р е з ъ эфиръ. Если скорость v незначительна по сравненію со скоростью свѣта, то поле не подвергнется искаженію, взаимное расположеніе Фарадэевскихъ трубокъ и форма эквипотенціальныхъ поверхностей останутся такими же, что и въ случаѣ покоя.

Движеніе нашего шара представляетъ конвекціонный токъ, и должно сопровождаться, какъ мы уже видѣли, возникновеніемъ магнитнаго поля. Каждая Фарадэевская трубка, движущаяся въ нѣкоторой точкѣ со скоростью v и образующая уголъ ϑ съ направленіемъ движенія, даетъ начало магнитной силѣ въ этой точкѣ величиною $4\pi v \sin\vartheta$, причемъ сила эта перпендикулярна къ трубкѣ и направленію движенія. Выберемъ начало полярной системы координатъ въ центрѣ шара a, и примемъ за ось направленіе движенія. Возьмемъ нѣкоторую точку P въ полѣ нашего шара съ координатами r и ϑ. Плотность Фарадэевскихъ трубокъ въ P выразится черезъ $\frac{e}{4\pi r^2}$, а магнитная сила въ точкѣ P достигнетъ величины:

$$H = 4\pi v \sin\vartheta \frac{e}{4\pi r^2} = \frac{ev \sin\vartheta}{r^2}$$

Она перпендикулярна къ плоскости, проходящей черезъ точку P и ось координатъ. Магнитныя линіи силъ представятся въ видѣ круговъ, центры которыхъ лежатъ на линіи движенія центра шара, а плоскости ихъ перпендикулярны къ этой линіи.

Магнитное поле обладаетъ энергіей. Единица объема поля въ точкѣ, гдѣ магнитная сила есть H, содержитъ $\frac{\mu H^2}{8\pi}$ единицъ энергіи; здѣсь μ—магнитная проницаемость среды. Энергія единицы объема поля въ точкѣ P равняется, слѣдовательно:

$$\frac{\mu e^2 v^2 \sin^2\vartheta}{8\pi r^4}$$

Если просуммировать эту величину по всему пространству внѣ шара, то получимъ выраженіе,

$$\frac{\mu e^2 v^2}{3a},$$

представляющее собою величину энергіи, которую несетъ съ собою шаръ въ окружающемъ его полѣ.

Кинетическая энергія движенія самого шара выразится черезъ $\frac{1}{2} M v^2$; къ ней нужно прибавить энергію, возникшую въ его полѣ, и общая кинетическая энергія всей системы будетъ:

$$\frac{1}{2} M v^2 + \frac{\mu e^2}{3a} v^2 = \frac{1}{2}\left(M + \frac{2}{3}\frac{\mu e^2}{a}\right) v^2,$$

т. е. такова, какъ будто къ массѣ шара M прибавилась новая масса m, выражаемая формулой:

$$m = \frac{2}{3}\frac{\mu e^2}{a}.$$

Эта кажущаяся масса, возникающая вслѣдствіе движенія заряженнаго тѣла, и называется „электро-

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **11**, 229, 1881.

[2]) По этому вопросу см. статью К. Баумгарта: «Объ электромагнитной массѣ», Ж. Р. Ф. О. **39** (2), 294, 1907.

магнитной массой". Величина ея зависитъ отъ заряда и формы и величины тѣла, т. е. отъ потенціала. Она существуетъ до тѣхъ поръ, пока тѣло находится въ движеніи.

Появленіе электромагнитной массы нельзя уподобить дѣйствію силъ тренія, которыя возникали бы при движеніи заряженнаго тѣла; это вытекаетъ изъ разсмотрѣнія явленій, происходящихъ при ускоренномъ или замедленномъ движеніи заряда. Это движеніе представляетъ собою измѣняющійся электрическій токъ, и порождаетъ электродвижущую силу самоиндукціи. По закону Ленца, т. е. просто по закону сохраненія энергіи, индукція всегда противодѣйствуетъ вызывающей ее причинѣ. Если зарядъ получаетъ ускореніе, то магнитное поле измѣняется, и притомъ въ такомъ смыслѣ, чтобы уменьшить обусловившую его измѣненіе причину; оно станетъ, слѣдовательно, противиться ускоренію заряда. Наоборотъ, при замедленномъ движеніи заряда магнитныя линіи будутъ противиться уменьшенію скорости его движенія. И то и другое дѣйствіе прекратится, какъ только движеніе станетъ равномѣрнымъ (и прямолинейнымъ). Такимъ образомъ, дѣйствіе магнитнаго поля, возникшаго вокругъ движущагося заряженнаго тѣла, совершенно аналогично инерціи при движеніи тѣла, обладающаго механической массой.

Увеличеніе массы тѣла вслѣдствіе электрическаго заряда можно пояснить аналогіей съ движеніемъ тѣла въ жидкости, не обладающей треніемъ. Тѣло приводитъ въ движеніе и жидкость, и со скоростью, пропорціональною скорости его собственнаго движенія. Для приведенія въ движеніе тѣла нужно заставить двигаться и часть окружающей его жидкости. Масса тѣла увеличится массой нѣкотораго объема жидкости. Гринъ показалъ, что въ случаѣ шара объемъ этотъ равенъ объему шара. Для вытянутыхъ тѣлъ, напримѣръ цилиндра, степень увеличенія массы зависитъ отъ направленія, въ которомъ движется тѣло. Если оно совпадаетъ съ длиною, то добавочная масса будетъ меньше, нежели при другомъ направленіи движенія.

Благодаря Фарадэевскимъ трубкамъ, заряженное тѣло при движеніи какъ бы увлекаетъ за собою часть эфира; мы видѣли, какъ слѣдуетъ понимать передвиженіе поля съ тѣломъ въ эфирѣ. Въ полномъ согласіи съ аналогіей, только что указанной, трубка, движущаяся вдоль оси, не увлечетъ съ собой эфира; если же она перпендикулярна къ направленію движенія, то захватитъ наибольшее количество эфира. Выражаясь иначе, магнитная индукція будетъ тогда наибольшая.

Разсмотрѣнныя соотношенія перестаютъ быть справедливыми, если скорость заряженнаго тѣла v приближается къ скорости свѣта V. Электрическое поле въ этомъ случаѣ искажается при движеніи. Линіи силъ станутъ перемѣщаться изъ областей, близкихъ къ концамъ діаметра, совпадающаго съ направленіемъ движенія, (такъ назыв. полярныя области) въ область, сосѣднюю съ плоскостью, перпендикулярною къ этому направленію (экваторіальную область), гдѣ и произойдетъ сгущеніе линій, возрастающее со скоросью v. Результатомъ сгущенія будетъ возрастаніе магнитной силы въ экваторіальныхъ областяхъ и уменьшеніе ея въ полярныхъ; но въ полярныхъ областяхъ она и первоначально была мала, а въ экваторіальныхъ велика. Вслѣдствіе этого энергія магнитнаго поля будетъ больше, нежели когда сгущенія линій не было. Отсюда ясно, что искаженіе электричекаго поля повлечетъ за собою увеличеніе электромагнитной массы заряженнаго тѣла. Хивизайдъ вычислилъ искаженіе поля, и нашелъ, что для случая шара эквипотенціальныя поверхности обратятся въ эллипсоиды вращенія, сплюснутые въ направленіи движенія; перпендикулярные же размѣры остаются прежними; отношеніе осей такого эллипсоида 1: 1: $\sqrt{1-\beta^2}$, гдѣ $\beta=\frac{v}{V}$ равно отношенію скоростей тѣла и свѣта. Эллипсоиды эти извѣстны подъ именемъ „хивизайдовскихъ".

Итакъ, если назвать электромагнитную массу для случая, когда скорость незначительна по сравненію со скоростью свѣта V, черезъ m_0, то при скоростяхъ близкихъ къ V она выразится формулой:

$$m=m_0\ \Phi\ (\beta),$$

гдѣ $\Phi\ (\beta)$ есть нѣкоторая функція β .

Коль скоро электромагнитная масса стала функціей скорости, она оказывается не одинаковой въ зависимости отъ того, будетъ ли сила, производящая ускореніе, направлена по касательной къ траэкторіи движенія, или же перпендикулярно къ ней. Въ первомъ случаѣ она называется продольной электромагнитной массой, во второмъ — поперечной. Продольная масса всегда больше поперечной. Такимъ образомъ, при большихъ скоростяхъ электромагнитная масса обладаетъ совершенно иными свойствами, нежели обыкновенная, механическая, матеріальная масса, или же и самая электромагнитная масса при малыхъ скоростяхъ.

Для опредѣленія вида функціи $\Phi\ (\beta)$, т. е. зависимости электромагнитной массы отъ скорости, необходимо сдѣлать предположенія относительно формы заряженнаго тѣла и распредѣленія заряда. Вопросъ

этотъ разработанъ былъ Максомъ Абрагамомъ, который создалъ цѣлую динамику электрона. Абрагамъ исходитъ изъ представленія о „неизмѣнномъ электронѣ". Электронъ является неизмѣняющимся при движеніи шаромъ, и для случая равномѣрнаго распредѣленія заряда по его поверхности Абрагамъ нашелъ слѣдующія выраженія для продольной электромагнитной массы m_1 и поперечной m_2:

$$m_1 = m_0 \frac{3}{4} \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{2}{1-\beta^2} - \frac{1}{\beta} \log_n \frac{1+\beta}{1-\beta} \right),$$

$$m_2 = m_0 \frac{3}{4} \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{1+\beta^2}{2\beta} \log_n \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right).$$

Обѣ онѣ стремятся къ безконечности, когда β приближается къ единицѣ, т. е. когда скорость электрона стремится къ скорости свѣта. Отсюда слѣдуетъ, что скорость электрона не можетъ превзойти скорости свѣта.

Существуютъ формулы для $\Phi(\beta)$, основанныя на другихъ предположеніяхъ.

Г. Лоренцъ принимаетъ, что при движеніи электронъ сплющивается въ хивизайдовскій эллипсоидъ, и поперечная масса приметъ тогда видъ:

$$m_2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

По Бухереру электронъ деформируется при движеніи такимъ образомъ, что объемъ его остается постояннымъ, а отношеніе осей отвѣчаетъ хивизайдовскому эллипсоиду. Въ этомъ предположеніи поперечная масса выразится формулой:

$$m_2 = \frac{m_0}{\sqrt[3]{1-\beta^2}}$$

Измѣненіе величины электромагнитной массы со скоростью дало возможность рѣшить вопросъ, не является ли масса электрона всецѣло электромагнитнаго происхожденія. Это сдѣлано Кауфманомъ въ его работахъ [1]) надъ отклоненіемъ β-лучей радія магнитнымъ и электрическимъ полемъ. Катодные лучи оказались непригодными для этой цѣли, ибо скорость ихъ недостаточно велика, чтобы измѣненіе массы частицъ, ихъ составляющихъ, можно было констатировать ясно. β же лучи представляютъ потокъ заряженныхъ отрицательно частицъ различной скорости, и для наиболѣе быстрыхъ она приближается къ скорости свѣта. Способъ, которымъ пользовался Кауфманъ, аналогиченъ методу Дж. Дж. Томсона при измѣреніи величины $\frac{e}{m}$.

Тонкій пучекъ β-лучей отклоняется магнитнымъ и электрическимъ полями, линіи силъ которыхъ параллельны другъ другу и перпендикулярны къ первоначальному направленію пучка. Пучекъ получаетъ, такимъ образомъ, отклоненія въ двухъ перпендикулярныхъ направленіяхъ, величина этихъ отклоненій зависитъ отъ скорости частицъ: болѣе быстрыя отклоняются меньше.

Пучекъ падаетъ на фотографическую пластинку, плоскость которой перпендикулярна къ первоначальному его направленію. Отклоненный пучекъ изобразится на пластинкѣ въ видѣ нѣкоторой кривой. Измѣривъ координаты нѣкоторой точки этой кривой, зная разстояніе пластинки до источника лучей, силу магнитнаго и электрическаго поля, можно было опредѣлить скорость v и отношеніе $\frac{e}{m}$ для частицы, встрѣтившей пластинку послѣ отклоненія въ этой точкѣ. Черезъ нѣкоторое время послѣ начала опыта мѣнялось направленіе электрическаго поля, и на пластинкѣ получались, такимъ образомъ, двѣ симметрическія вѣтви; это давало возможность произвести измѣреніе кривой съ большей точностью; размѣры всей фигуры не достигали и одного сантиметра. Уже первые опыты Кауфмана показали, что кажущаяся, или электромагнитная, масса m возрастаетъ со скоростью, и привели его къ заключенію, что она того же порядка, что и дѣйствительная масса. Послѣ нихъ Абрагамъ предложилъ свою формулу, и явилась возможность сравнить измѣненіе массы частицы въ функціи скорости, наблюдаемое въ дѣйствительности, съ тѣмъ, которое требуется теоріей. Въ опытахъ Кауфмана ускоряющая сила дѣйствуетъ въ направленіи перпендикулярномъ къ первоначальной скорости; поэтому при расчетахъ надо пользоваться формулой для поперечной электромагнитной массы.

Дальнѣйшія измѣренія Кауфмана показали, что въ предѣлахъ погрѣшности опыта наблюденныя и теоретическія величины измѣненія массы со скоростью совпадаютъ. Въ электронѣ матеріальной, механической массы, не измѣняющейся со скоростью, слѣдовательно, нѣтъ. Вся масса электрона—электромагнитнаго происхожденія.

Послѣдняя работа Кауфмана, произведенная съ большею тщательностью, имѣла цѣлью рѣшить вопросъ, которая изъ существующихъ формулъ для $\Phi(\beta)$ является наиболѣе справедливой. Она привела къ заключенію, что формула Лоренца не согласуется съ наблюденіями. Абрагамовское и Бухереровское уравненія одинаково хорошо изображаютъ результаты опыта.

Исходя изъ заключенія, что масса электрона все-

[1]) W. Kaufmann, Nachrichten v. d. Königl Gesell. d. Wissensch. zu Göttingen, 1901, S. 143; 1902, S. 291; 1903, S. 90; Phys. Zeitschr. **4**, 55, 1902; Ann. d. Phys. **91**, 487, 1906; **20**, 639, 1906.

цѣло имѣетъ электрическое происхожденіе, можно вычислить размѣры его. Подставляя въ формулу

$$m = \frac{2}{3}\frac{e^2}{a}$$

(принимая $\mu = 1$) значеніе e и $\frac{e}{m}$, получимъ для радіуса электрона величину порядка $10.^{-13}$ Размѣръ радіуса атома достигаетъ порядка $10.^{-8}$ Плотность электрона вычислится изъ этихъ величинъ равною приблизительно 10^{10}; она, слѣдовательно, громадна.

Помимо носителей отрицательнаго электричества, разсмотрѣнныхъ выше, существуютъ также и носители положительнаго электричества. Они обнаружены въ закатодныхъ, или каналовыхъ лучахъ, открытыхъ Гольдштейномъ, ими образованы α лучи радія. Масса ихъ никогда не бываетъ меньше массы атома водорода, и, въ противоположность отрицательнымъ электронамъ, не представляется постоянной. Они дѣятельно изучаются, но простыхъ и опредѣленныхъ результатовъ до настоящаго времени еще не получено. Послѣднія работы Дж. Дж. Томсона приводятъ его къ заключенію о существованіи атомовъ и положительнаго электричества.

Послѣ этого краткаго введенія перехожу къ изложенію электронной теоріи металловъ.

Общія основанія. Электронная теорія электрическихъ свойствъ металловъ разработана, главнымъ образомъ, Рике [1]), Друде [2]), Дж. Дж. Томсономъ [3]) и Г. А. Лоренцомъ [4]).

Исходная точка всѣхъ этихъ теорій одинакова: предполагается, что внутри металла, въ пространствѣ между вѣсомыми молекулами, существуютъ свободные электроны, находящіеся въ состояніи безпорядочнаго движенія, подобно газовымъ молекуламъ. Къ нимъ приложимы законы кинетической теоріи газовъ. Упорядоченіе этого движенія подъ вліяніемъ электрической силы, приложенной къ проводнику, обуславливаетъ электрическій токъ, аналогично тому, какъ движеніе іоновъ вызываетъ токъ въ электролитахъ; отсутствіе матеріальной массы электрона объясняетъ отсутствіе передвиженія вѣсомыхъ массъ въ проводникахъ перваго класса. Помимо свободныхъ электроновъ, въ металлахъ существуютъ также и связанные съ вѣсомыми молекулами.

Въ развитіи основныхъ представленій, въ дополнительныхъ предположеніяхъ и въ изображеніи нѣкоторыхъ явленій теоріи эти иногда значительно отличаются другъ отъ друга [1]).

Рике принимаетъ, что въ пространствѣ между вѣсомыми молекулами движутся и положительныя и отрицательныя электрическія частицы. Пока внутри проводника нѣтъ свободнаго электричества, сумма положительныхъ зарядовъ должна равняться суммѣ отрицательныхъ въ каждомъ элементѣ его объема. Но изъ этого не слѣдуетъ, чтобы число свободно движущихся положительныхъ и отрицательныхъ частицъ было одинаково. Нѣкоторое число напр. положительныхъ частицъ можетъ быть связано съ вѣсомой молекулой. Отрицательныя электрическія частицы Рике идентифицируетъ съ тѣми, которыя образуютъ катодные лучи, и принимаетъ, что по массѣ и заряду онѣ одинаковы во всѣхъ металлахъ. Что касается положительныхъ, то первоначально онъ принималъ ихъ за іоны металла; въ различныхъ металлахъ у нихъ одинаковы лишь заряды. Но впослѣдствіи Рике призналъ это предположеніе не правильнымъ [2]). Къ этому его приводятъ явленія на границѣ двухъ проводниковъ. Онъ показалъ, что прохожденіе сильнаго тока въ теченіе года черезъ плоскость соприкосновенія не повлекло за собой замѣтной диффузіи одного металла въ другой [3]). Болѣе подробно вопроса о массѣ электрона въ металлѣ Рике не разсматриваетъ. При вычисленіи средней длины пути электрона Рике принимаетъ во вниманіе лишь столкновенія электроновъ съ молекулами металла, а не другъ съ другомъ. Для его теоріи характерно еще и то, что всякій тепловой токъ долженъ сопровождаться электрическимъ.

Друде такъ же допускаетъ и отрицательные и положительные свободные электроны; ради общности онъ принимаетъ существованіе различнаго рода электроновъ, различающихся не только знаками зарядовъ, но и абсолютною величиною ихъ e_1, e_2, e_3..... (электростатически измѣрена), но послѣдніе могутъ

---

[1]) E. Riecke, Wied. Ann. **66**, 353, 545; 1898; основная статья; послѣдующія работы будутъ указаны своевременно.

[2]) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 566; **3**, 369; 1900; **7**, 687, 1902.

[3]) J. J. Thomson, Rapports présentés au Congrès Intern. de Phys. à Paris en 1900, Tome III, 138; Корпускулярная теорія вещества, глава IV и V.

[4]) H. A. Lorentz, Verslag Konikl. Akad. van Wetensch Amsterdam, **13**, 493, 565, 710; 1905; или же Archives Néerandaises des sciences exactes et naturelles, Serie II, **10**, 1336, 1905.

[1]) На основныя различія своей теоріи и теоріи Друде указываетъ Рике въ обзорѣ: «Über die Elektronentheorie des Galvanismus und der Wärme», Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik, **3**, 24, 1907; краткій авторефератъ его: Phys. Zeitschr. **6**, 754, 1905.

[2]) E. Riecke, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **3**, 41, 1907.

[3]) E. Riecke, Phys. Zeitschr. **2**, 639, 1900/01.

быть лишь кратнымъ числомъ элементарнаго количества электричества. Однако, приблизительная справедливость закона Видемана и Франца приводитъ его къ заключенію, что въ металлахъ существуютъ лишь однозарядные электроны. Друде касается также и вопроса о массѣ электрона. Несутъ съ собою электроны весьма малую вѣсомую массу, или нѣтъ—этотъ вопросъ онъ оставляетъ не рѣшеннымъ (въ то время работа Абрагама еще не появилась), но указываетъ, что нѣтъ необходимости придавать электрону вѣсомую массу, чтобы приписать ему кинетическую энергію и инерцію при измѣненіи движенія. Масса можетъ быть кажущейся электрической массой, вызванной самоиндукціей электрона. Друде вычисляетъ ее, и приходитъ къ выводу, что для одного и того же рода электроновъ въ различныхъ металлахъ она не одинакова, если радіусъ электрона остается постояннымъ; она пропорціональна кубичному корню изъ числа электроновъ въ единицѣ объема. Прилагая къ свободно движущимся электронамъ представленія кинетической теоріи газовъ, которой онъ вообще пользуется въ своихъ выводахъ шире, нежели Рике, Друде предполагаетъ, что скорость u_1 всѣхъ электроновъ перваго рода, съ которою они движутся безпорядочно при абсолютной температурѣ T, одинакова. Онъ не принимаетъ во вниманіе, въ цѣляхъ упрощенія, Максвеллевскаго закона распредѣленія скоростей. Средняя длина пути электроновъ l_1 обусловливается по Друде ихъ взаимными столкновеніями, а не столкновеніями съ вѣсовыми молекулами металла, какъ у Рике. Соотвѣтствующія величины для электроновъ второго рода пусть будутъ u_2, l_2 и т. д. Обозначимъ массу электрона каждаго рода черезъ m_1, m_2,.... Кинетическая энергія каждаго электрона 1-го рода будетъ $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$, и т. д. По теоремѣ Больцмана [1]) средняя кинетическая энергія поступательнаго движенія каждой свободно летящей частицы въ случаѣ температурнаго равновѣсія должна быть одинакова. Друде распространяетъ ее и на электроны, т. е. принимаетъ, что:

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 = \ldots = \alpha T, \qquad (1)$$

гдѣ T — абсолютная температура, а α — универсальная константа. Друде принимаетъ далѣе, что численное значеніе α для электроновъ равно значенію этой константы для газовъ. Это равенство необходимо, чтобы получить изъ электронной теоріи формулы Нернстовской теоріи электролитовъ. Примѣненіе положенія Больцмана, представляющее основную гипотезу теоріи Друде, оказалось весьма плодотворнымъ и значительно упростило формулы напр. по сравненію съ теоріей Рике, на что послѣдній и самъ указываетъ.

На основаніи Лешмидтовскаго числа газовыхъ молекулъ въ 1 куб. см. Друде вычислилъ константу въ абсолютныхъ C. G. S. единицахъ:

$$\alpha = 5,\ 6 \cdot 10.^{-17}$$

Новѣйшіе расчеты [1]) на основаніи газовой константы, заряда e и электрохимическаго эквивалента даютъ

$$\alpha = 2{,}02 \cdot 10.^{-16}$$

Дж. Дж. Томсонъ принимаетъ въ проводникѣ лишь отрицательные свободные электроны, которые онъ называетъ корпускулами. Корпускулы—особое, четвертое состояніе матеріи; въ этомъ состояніи матерія встрѣчается при разрядѣ въ разрѣженныхъ трубкахъ, при освѣщеніи ультрафіолетовымъ свѣтомъ металловъ, около накаленныхъ до-бѣла нитей, въ радіоактивныхъ веществахъ—словомъ въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ по общепринятой терминологіи наблюдаются свободные электроны. Корпускулы весьма распространены и проникаютъ всѣ металлическіе проводники. Онѣ появляются въ нихъ, какъ и въ другихъ тѣлахъ, вслѣдствіе диссоціаціи обыкновенныхъ молекулъ вещества на корпускулы, наэлектризованныя отрицательно, и на части, наэлектризованныя положительно, которыя остаются послѣ отдѣленія корпускулы отъ молекулы. Число свободныхъ корпускулъ, существующихъ въ каждый моментъ въ 1 куб. см. вещества, представляетъ собою результатъ динамическаго равновѣсія между явленіемъ возсоединенія корпускулъ съ молекулами, наэлектризованными положительно, съ одной стороны, и диссоціаціею нейтральныхъ молекулъ, которая ведетъ къ образованію новыхъ корпускулъ, съ другой. По отношенію къ характеру движенія корпускулъ Томсонъ дѣлаетъ два различныхъ предположенія. Первое изъ нихъ одинаково съ общепринятыми представленіями и раздѣляетъ основное положеніе Друде: корпускулы находятся въ состояніи термическаго равновѣсія съ окружающей средой, т. е. онѣ имѣли столько столкновеній, что ихъ средняя кинетическая энергія сдѣлалась равною кинетической энергіи молекулы газа при температурѣ металла. Однако, несоотвѣтствіе нѣкоторыхъ выводовъ теоріи объ абсолютномъ значеніи физическихъ величинъ съ дѣй-

[1]) L. Boltzmann, Sitzber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien, (II) **58,** 517, 1868.

[1]) K. Baedeker, l. c. стр. 7; E. Riecke, Zeitschr. f. Elekroch. **15,** 474, 1909.

ствительностью побудили Томсона допустить для объясненія электропроводности и другихъ явленій въ металлахъ совершенно иной характеръ движенія корпускулъ. Останавливаться на немъ я не буду. Это составляетъ предметъ пятой главы его сочиненія „Корпускулярная теорія вещества".

Г. А. Лоренцъ предполагаетъ такъ же, что металлъ заключаетъ всего одинъ сортъ отрицательныхъ электроновъ. Онъ указалъ на трудности, которыя возникаютъ, если принять существованіе еще и свободныхъ положительныхъ электроновъ. При изслѣдованіи условій движенія электроновъ въ металлахъ Лоренцъ пользуется статистическимъ методомъ Максвелля и Больцмана. Законъ распредѣленія скоростей Максвелля ему пришлось видоизмѣнить, принимая во вниманіе тѣ вліянія, которымъ подвержены электроны вслѣдствіе дѣйствія внѣшняго электрическаго поля или непостоянства температуры въ проводникѣ. Мы укажемъ вкратцѣ путь, по которому слѣдовалъ Лоренцъ при выводѣ основныхъ формулъ, опуская подробности вывода. Изъ этихъ основныхъ формулъ довольно просто получаются выраженія для электропроводности, теплопроводности и другихъ электрическихъ явленій въ металлахъ.

Основныя формулы Г. А. Лоренца. Пусть въ единицѣ объема металла содержится N_0 свободныхъ электроновъ; каждый обладаетъ зарядомъ e и массой m. При опредѣленной температурѣ T средняя кинетическая энергія электрона равна энергіи газовой молекулы αT, гдѣ α постоянная величина.

Представимъ себѣ цилиндрическій стержень; ось x расположена по его длинѣ; T и N представляютъ собою нѣкоторыя функціи отъ x; кромѣ того, каждый электронъ подверженъ дѣйствію силы mX по направленію оси x; величина ея также зависитъ отъ x; сила эта можетъ возникнуть вслѣдствіе электрическаго поля, или же, когда металлъ неоднороденъ, вслѣдствіе притяженія электроновъ со стороны металлическихъ атомовъ. Выводъ основныхъ уравненій сводится къ рѣшенію слѣдующей задачи: вычислить, во-первыхъ, избытокъ ν числа электроновъ, протекающихъ въ единицу времени черезъ единицу поперечнаго сѣченія стержня по направленію положительныхъ x-овъ, надъ числомъ электроновъ, протекающихъ по обратному направленію; во-вторыхъ, избытокъ энергіи W, переносимой въ единицу времени черезъ единицу поверхности въ томъ же направленіи. Лоренцъ вводитъ упрощеніе, предполагая, что въ металлѣ при опредѣленіи средней длины пути электрона главную роль играютъ столкновенія электроновъ съ металлическими атомами. Взаимными встрѣчами электроновъ онъ пренебрегаетъ. Атомы металла обладаютъ такой массой, что остаются въ покоѣ, несмотря на удары электроновъ.

Пусть dS нѣкоторый элементъ объема въ точкѣ (x, y, z) металла. Въ моментъ t онъ содержитъ нѣкоторое количество (и весьма большое) электроновъ, которые движутся различнымъ образомъ. Предположимъ далѣе, что въ единицѣ объема существуетъ то же самое состояніе въ отношеніи распредѣленія электроновъ и распредѣленія скоростей, что и въ элементѣ dS. Чтобы представить распредѣленіе скоростей между N электронами, находящимися въ единицѣ объема, вообразимъ себѣ нѣкоторый вспомогательный геометрическій образъ, который назовемъ діаграммой скоростей; именно, проведемъ изъ произвольной постоянной точки O N векторовъ, изображающихъ по величинѣ и направленію скорости электроновъ; концы этихъ векторовъ назовемъ точками скоростей электроновъ. Построимъ новую систему координатъ съ началомъ въ точкѣ O, параллельную той (x, y, z), которую мы выбрали раньше для самаго металла; тогда координаты точки скорости любого электрона представятъ собою составляющія ξ, η, ζ скорости этого электрона.
Если теперь черезъ

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda$$

мы обозначимъ число точекъ скоростей электроновъ, содержащихся въ элементѣ $d\lambda$ діаграммы скоростей, расположенномъ въ точкѣ (ξ, η, ζ), то задача сведется къ опредѣленію вида функціи $f(\xi, \eta, \zeta)$.
Мы можемъ сказать, что

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, dS\, d\lambda \qquad (2)$$

есть число электроновъ, заключенныхъ въ разсматриваемомъ элементѣ объема dS, точки скоростей которыхъ лежатъ въ элементѣ $d\lambda$ діаграммы скоростей.

На основаніи (2) легко получить слѣдующія выраженія для числа электроновъ N и искомыхъ величинъ ν W:

$$N = \int f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda, \qquad (3)$$

$$\nu = \int \xi\, f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda, \qquad (4)$$

$$W = \tfrac{1}{2}\, m \int \xi\, r^2\, f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda, \qquad (5)$$

гдѣ r обозначаетъ скорость каждаго электрона, и ин-

тегрированіе должно быть произведено каждый разъ на протяженіи всей діаграммы скоростей.

Въ моментъ t въ точкѣ (x, y, z) будетъ абсолютная температура T и концентрація электроновъ N. Если ни та, ни другая не измѣняются во времени и въ предѣлахъ металла, то весьма естественно предположить, что распредѣленіе различныхъ скоростей между электронами будетъ отвѣчать извѣстному закону Максвелля:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A\, e^{-hr^2}. \qquad (6)$$

Постоянная A связана съ N посредствомъ соотношенія:

$$A = N \sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}, \qquad (7)$$

а средняя квадратичная скорость опредѣляется черезъ:

$$r^2 = \frac{3}{2h}$$

А такъ какъ

$$\frac{1}{2}\, m\overline{r^2} = \alpha\, T,$$

то

$$h = \frac{3\, m}{\alpha\, T} \qquad (8)$$

Если же состояніе металла измѣняется отъ точки къ точкѣ, то A и h являются функціями x, y, z. Въ такомъ случаѣ уравненіе (6) не приложимо, но мы, однако, можемъ положить, что

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A\, e^{-hr^2} + \phi\, (\xi, \eta, \zeta),$$

гдѣ ϕ пока неизвѣстная намъ функція.

Видъ этой функціи находится помощью соображеній, аналогичныхъ тѣмъ, что примѣняются въ кинетической теоріи газовъ. Лоренцъ прослѣживаетъ путь электроновъ, содержащихся въ элементѣ объема $d\,S$ и имѣющихъ точки скорости въ элементѣ $d\lambda$ діаграммы скоростей; видъ функціи опредѣляется изъ расчета числа электроновъ, притекающихъ въ элементъ $d\,S$ и уходящихъ изъ него вслѣдствіе столкновеній. При условіи, что ϕ (ξ, η, ζ) весьма мала по сравненію съ $A\, e^{-hr^2}$ (физически это означаетъ, что измѣненія скорости, вызываемыя внѣшними условіями, не велики сравнительно съ самими скоростями), Лоренцъ выводитъ слѣдующую основную формулу для случая стаціонарнаго состоянія цилиндрическаго стержня:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A\, e^{-hr^2} + l\left[2h\, A\, X - \frac{dA}{dx} + r^2 A \frac{dh}{dx}\right]\frac{\xi}{r}\, e^{-hr^2}, \qquad (9)$$

гдѣ l есть средняя длина пути электрона.

Для потока электроновъ ν и потока тепла W, т. е. кинетической энергіи, получаются формулы:

$$\nu = \frac{2}{3}\pi\, l\left[\frac{1}{h^2}(2h\, AX - \frac{dA}{dx}) + 2\frac{A}{h^3}\frac{dh}{dx}\right] \qquad (10)$$

$$W = \frac{2}{3}\pi\, m\, l\left[\frac{1}{h^3}(2h\, AX - \frac{dA}{dx}) + 3\frac{A}{h^4}\frac{dh}{dx}\right]. \qquad (11)$$

Изъ этихъ уравненій выводятся всѣ послѣдующія формулы теоріи Лоренца.

Въ дальнѣйшемъ при разсмотрѣніи каждаго явленія мы будемъ сначала излагать теорію Друде, которая въ большинствѣ случаевъ наиболѣе просто и наглядно объясняетъ явленія.

Теплопроводность, электропроводность, законъ Видемана и Франца и Л. Лоренца. Основнымъ положеніемъ электронной теоріи является то, что теплопроводность, какъ и электропроводность, обуславливается исключительно электронами, т. е. что тепло передается только посредстомъ столкновенія электроновъ. Вѣсомыя молекулы металла въ своихъ движеніяхъ около положенія равновѣсія не сталкиваются взаимно, т. е. не могутъ переносить энергіи.

Если число электроновъ каждаго рода N_1, N_2,... не измѣняется въ металлѣ съ возвышеніемъ температуры, то теплопроводность можно расчитать на основаніи законовъ кинетической теоріи газовъ. Въ ней доказывается [1]), что если каждая молекула несетъ количество G какой-нибудь величины Q, то въ единицу времени черезъ единицу поверхности движеніемъ молекулъ переносится слѣдующее количество Г этой величины:

$$\Gamma = \frac{u l N}{3}\frac{dG}{dx}, \qquad (12)$$

единица поверхности должна быть перпендикулярна къ направленію паденія величины Q (ось x-овъ). Такъ какъ по ур—ію (1) каждый электронъ несетъ съ собою количество тепла, равное α T, то для потока тепла черезъ единицу поверхности въ единицу времени мы получимъ:

$$W = \frac{\alpha}{3}\,(u_1 l_1 N_1 + u_2 l_2 N_2 + \ldots)\frac{dT}{dx}. \qquad (13)$$

Здѣсь W выражено въ единицахъ энергіи (т. е. механически, а не въ калоріяхъ). Теплопроводность тѣла (измѣренная механическими единицами) будетъ

$$k = \frac{1}{3}\,\alpha\,(u_1 l_1 N_1 + u_2 l_2 N_2 + \ldots). \qquad (14)$$

Такъ какъ въ нашемъ случаѣ число электроновъ каждаго рода во всемъ тѣлѣ не зависитъ отъ температуры, то и при явленіи выравниванія температуры черезъ любое сѣченіе протекаетъ равное количество

[1]) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, I, 77 форм. 85, 1896.

электроновъ и вправо и влѣво. Происходитъ теченіе энергіи, ибо электроны стремятся уравнять свою кинетическую энергію, но электрическаго тока не образуется. Въ такомъ тѣлѣ, по Друде, не происходитъ также и разности потенціаловъ при паденіи температуры.

Иного взгляда держится Дж. Дж. Томсонъ. Въ мѣстахъ проводника съ высшей температурой электроны обладаютъ большей кинетической энергіей, а слѣдовательно и большимъ давленіемъ, нежели электроны въ областяхъ съ нисшей температурой, хотя число ихъ и одинаково. Въ этомъ лежитъ одна изъ причинъ явленія Томсона (Лорда Кельвина), о чемъ далѣе.

Переходимъ къ выводу выраженія для электропроводности.

Пусть къ проводнику приложена электрическая сила, такъ что на единицу электричества дѣйствуетъ сила X (электростатически измѣренная); въ промежуткѣ времени между двумя столкновеніями электронъ подчиняется дифференціальному уравненію движенія свободной вещественной точки

$$m\frac{d^2\xi}{dt^2} = eX, \qquad (15)$$

гдѣ ξ представляетъ путь электрона, пройденный въ направленіи, параллельномъ силѣ X. Обозначимъ черезъ τ время между двумя столкновеніями; тогда

$$u\tau = l. \qquad (16)$$

Изъ ур-ія (15) интегрированіемъ получимъ:

$$m\xi = \frac{1}{2}eX\tau^2 + a\tau + b. \qquad (17)$$

Уравненіе это показываетъ, что подъ вліяніемъ силы X электронъ въ среднемъ летитъ въ теченіе любого промежутка времени такимъ образомъ, какъ будто къ его скорости безпорядочнаго движенія u прибавилась составляющая скорости по оси x-овъ, величина которой равняется:

$$u_x = \frac{1}{2}eX\frac{\tau}{m}. \qquad (18)$$

Въ теченіе времени τ между столкновеніями электронъ по ур-нію (17) пробѣгаетъ подъ дѣйствіемъ силы X путь $\tau . u_x$; въ теченіе же любого времени t—путь $t.u_x$.

На основаніи (16) и (18) можно положить:

$$u_x = \frac{1}{2}eX\frac{1}{mu} = \frac{1}{2}eX\frac{lu}{mu^2}.$$

Принимая во вниманіе ур-іе (1):

$$u_x = eX\frac{lu}{4\alpha T}. \qquad (19)$$

Множитель при eX обозначимъ черезъ v:

$$v = \frac{lu}{4\alpha T}; \qquad (20)$$

онъ представляетъ собою скорость поступательнаго движенія, какую получаетъ электронъ, если на него непрерывно дѣйствуетъ сила, равная одному дину; v можно назвать подвижностью даннаго электрона.

Въ единицу времени черезъ единицу поперечнаго сѣченія пройдетъ поэтому число электроновъ, равное eXvN. Каждый изъ нихъ несетъ зарядъ e; поэтому количество электричества, переносимое движеніемъ электроновъ въ единицу времени черезъ единицу поперечнаго сѣченія, т. е. плотность тока, будетъ:

$$i = e^2NvX.$$

Если въ металлѣ существуетъ нѣсколько родовъ электроновъ, то формула эта принимаетъ видъ:

$$i = (e_1^2N_1v_1 + e_2^2N_2v_2 + \ldots..)\ X.$$

Множитель при X имѣетъ значеніе электропроводности λ даннаго тѣла, измѣренной въ электростатическихъ единицахъ. Такимъ образомъ, электропроводность равняется:

$$\lambda = e_1^2N_1v_1 + e_2^2N_2v_2 + \ldots. \qquad (21)$$

или, принимая во вниманіе ур-іе (20),

$$\lambda = \frac{1}{4\alpha T}(e^2{}_1N_1l_1u_1 + e^2{}_2N_2l_2u_2 + \ldots.). \qquad (22)$$

Въ чистыхъ металлахъ, какъ мы видѣли, электропроводность приблизительно обратно пропорціональна абсолютной температурѣ; поэтому, для чистыхъ металловъ мы должны принимать величины $N_1l_1u_1$, $N_2l_2u_2$...., приблизительно независимыми отъ температуры. Можетъ случиться, что лишь одна изъ этихъ величинъ, напр. $N_1l_1u_1$, обладаетъ этимъ свойствомъ; это будетъ въ томъ случаѣ, когда именно она играетъ главнѣйшую роль въ электропроводности. Если ограничиться существованіемъ всего двухъ родовъ электроновъ, то изъ оптическихъ свойствъ металловъ дѣйствительно вытекаетъ, что въ большинствѣ случаевъ электропроводность, обусловливаемая однимъ сортомъ электроновъ, весьма сильно превышаетъ электропроводность электроновъ другого рода.

Изъ формулы (21) и (22) понятно, что электропроводность сплава можно приблизительно вычислить по правилу смѣшенія изъ электропроводности компонентовъ, если послѣдніе сохраняютъ при сплавленіи первоначальное число свободныхъ электроновъ. Къ этому условію, указываемому Друде, необходимо прибавить, что для приложимости правила смѣшенія и длина свободнаго пути электроновъ также не должна измѣняться при сплавленіи. Необыкновенное возрастаніе сопротивленія мѣди отъ прибавленія небольшихъ количествъ фосфора или мышьяка Друде склоненъ объяснить уменьшеніемъ числа свободныхъ

электроновъ (по крайней мѣрѣ того рода, который принимаетъ существеннѣйшее участіе въ электропроводности чистаго металла), т. е. по аналогіи съ явленіями въ электролитахъ, уменьшеніемъ степени диссоціаціи тѣла.

По Г. А. Лоренцу выраженіе для электропроводности получается изъ основной формулы (10) весьма просто. Пусть въ однородномъ металлическомъ стержнѣ, находящемся при одинаковой температурѣ, дѣйствуетъ электрическая сила E по направленію его оси. Каждый электронъ будетъ подверженъ тогда дѣйствію силы eE, и мы получимъ, что

$$X = \frac{eE}{m};$$

а такъ какъ въ нашемъ случаѣ $\frac{dA}{dx} = 0$ и $\frac{dh}{dx} = 0$, то ур-іе (10) обратится въ:

$$\nu = \frac{4\pi l A e}{3hm} E.$$

Отсюда, помножая на e, мы получимъ потокъ электричества, и раздѣляя на E электропроводность

$$\lambda = \frac{4\pi l A e^2}{3hm};$$

принимая во вниманіе (7) и (8), и обозначая черезъ u скорость, квадратъ который равенъ средней квадратичной скорости $\frac{3}{2h}$ тепловаго движенія, окончательно будемъ имѣть:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{lNe^2 u}{\alpha T}. \qquad (23)$$

Формула эта отличается отъ Друдовской (22) только значеніемъ численнаго коэффиціента (0,4607 т. е. около $\frac{1}{2}$).

Къ такимъ же выраженіямъ электропроводности приходятъ Рике и Дж. Дж. Томсонъ. Рике указываетъ на обстоятельства, которыя должны лишь измѣнить значеніе численнаго коэффиціента, по сравненію съ формулой Друде. Дж. Дж. Томсонъ полагаетъ также, что принимая во вниманіе спеціальныя условія столкновеній электроновъ въ электрическомъ полѣ, слѣдуетъ ввести (въ формулу Друде) нѣкоторый коэффиціентъ β, о которомъ, пока мы не знаемъ природы столкновенія электрона съ атомомъ, можно лишь сказать, что онъ больше единицы.

Такимъ образомъ, всѣ формулы электронной теоріи для электропроводности имѣютъ видъ:

$$\lambda = A\frac{lNe^2 u}{\alpha T} \qquad (24)$$

и отличаются лишь значеніемъ коэффиціента A. Скорость u поступательнаго движенія пропорціональна $\sqrt{T}$; слѣдовательно, согласно теоріи, электропроводность должна бы измѣняться обратно пропорціонально корню квадратному изъ абсолютной температуры, а не абсолютной температурѣ, какъ это въ дѣйствительности наблюдается. Друде, какъ мы видѣли, выходитъ изъ этого затрудненія, предполагая, что величина Nlu не зависитъ отъ температуры. Рике[1]) ближе разсматриваетъ этотъ вопросъ, обсуждая возможность измѣненія каждой изъ величинъ N и l съ температурой. Уменьшеніе числа свободныхъ электроновъ съ температурой является не пріемлемымъ; наоборотъ, оно должно возрастать, но, по его мнѣнію, незначительно. Остается предположеніе, что средняя длина пути l обратно пропорціональна квадратному корню изъ абсолютной температуры, т. е.

$$l = l_0\sqrt{\frac{T_0}{T}}.$$

Далѣе мы увидимъ, что Дж. Дж. Томсонъ на основаніи эффекта Томсона приходитъ къ заключенію, что l уменьшается еще быстрѣе съ температурой.

Обратимся теперь къ формулѣ теплопроводности Лоренца. Послѣдняя выражается въ единицахъ работы. Пусть температура стержня мѣняется отъ одной точки къ другой. Если первоначально и существуетъ равенство $X = 0$, то ур-іе (10) показываетъ, что при этомъ все-таки долженъ возникнуть электрическій токъ. Отсюда слѣдуетъ, что между различными сѣченіями изолированнаго стержня образуются разности потенціаловъ, которыя будутъ возрастать до тѣхъ поръ, пока электрическіе заряды перестанутъ измѣняться, т. е. пока ν не обратится въ ноль.

Для этого конечнаго состоянія мы имѣемъ:

$$2hAX - \frac{dA}{dx} = -2\frac{A}{h}\frac{dh}{dx} \qquad (25)$$

и если подставить это значеніе величины $2hAX - \frac{dA}{dx}$ въ (11) и принять во вниманіе (8), то получимъ:

$$W = -\frac{8\pi l A\alpha}{9h^2}\frac{dT}{dx}.$$

Теплопроводность выразится отсюда въ видѣ:

$$k = \frac{8\pi l A\alpha}{9h^2},$$

---

[1]) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 477, 1909.

или окончательно, если воспользоваться ур-іями (7) (8),

$$k = \frac{8}{9}\sqrt{\frac{2}{3\pi}}\,lN\alpha u. \qquad (26)$$

Для отношенія теплопроводности къ электропроводности формулы Друде (14) и (22) даютъ:

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{4}{3}\alpha^2 T\frac{u_1 l_1 N_1 + u_2 l_2 N_2 + \ldots}{e_1^2 u_1 l_1 N_1 + e_2^2 n_2 l_2 N_2 + \ldots}.$$

Если существуютъ лишь простые электроны, заряды которыхъ равны $\pm e$, то получимъ:

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T, \qquad (27)$$

т. е. отношеніе обѣихъ проводимостей есть величина постоянная для всѣхъ металловъ и она пропорціональна абсолютной температурѣ. Этими свойствами металлы обладаютъ въ дѣйствительности, и первое извѣстно подъ именемъ закона Видемана и Франца, второе — Л. Лоренца. Законы эти приближенные, и въ нѣкоторыхъ случаяхъ наблюдаются отклоненія отъ нихъ, хотя и не очень значительныя.

Друде показалъ, что въ смыслѣ порядка величины отношеніе теплопроводности къ электропроводности можетъ быть вычислено по этой формулѣ на основаніи извѣстныхъ въ то время значеній Лешмидтовскаго числа и элементарнаго количества электричества.

Максъ Рейнганумъ [1]) воспользовался для вычисленія проводимостей по формулѣ Друде хорошо извѣстной величиной электрохимическаго эквивалента и скоростью движенія молекулы водорода, даваемой кинетической теоріей газовъ. Для этого онъ нѣсколько преобразовалъ формулу (27); по формулѣ (1) для всякаго электрона:

$$\frac{1}{2}mu^2 = \alpha T;$$

если черезъ $m_н$ и $u_н$ обозначить соотвѣтствующія величины для молекулы водорода, то согласно основному положенію Друде

$$mu^2 = m_н u_н^2.$$

Принимая во вниманіе это соотношеніе, ур-іе (27) можно представить въ видѣ:

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{1}{3T}\left(\frac{m_н u_{н^2}}{e}\right)^2.$$

Для $T = 291°$ газовая теорія даетъ:

$$u_н^2 = 3{,}605 \cdot 10^{10}\frac{\text{см.}^2}{\text{сек.}^2}$$

А такъ какъ молекула газообразнаго водорода состоитъ изъ двухъ атомовъ, то

$$\frac{2e}{m_н} = 9644.3.10^{10}\ \text{электрост. единицъ.}$$

Подставляя эти величины, получимъ для $T = 291^0$

$$\frac{k}{\lambda} = 0,7099.10^{-10}.$$

Въ таблицѣ XVI приведены нѣкоторыя измѣренія Егера и Диссельгорста. Напомнимъ, что теплопроводность выражена здѣсь въ эргахъ.

Мы видимъ удивительное согласіе между расчетами теоріи и данными опыта. Число Рейнганума лишь немного больше наименьшей изъ экспериментальныхъ величинъ (для алюминія).

По формулѣ (27) отношеніе проводимостей при 100^0 и 18^0 должно равняться:

$$\left[\frac{k}{\lambda}\right]_{100^0} : \left[\frac{k}{\lambda}\right]_{18^0} = 1{,}28.$$

Это хорошо подтверждается цифрами 4-го столбца таблицы для всѣхъ металловъ, для которыхъ отношеніе $\frac{k}{\lambda}$ не сильно отличается отъ средней величины [около $0{,}760.10^{-10}$].

Температурный коэффиціентъ отношенія $\frac{k}{\lambda}$ меньше для тѣхъ металловъ, которые особенно сильно

Таблица XVI.

Металлъ.	$(k/\lambda)_{18^\circ} \cdot 10^{10}$	$(k/\lambda)_{100^\circ} \cdot 10^{10}$	$(k/\lambda)_{100^\circ} : (k/\lambda)_{18^\circ}$
Алюминій .	0,706	0,937	1,32
Мѣдь II . .	0,738	0,957	1,30
Серебро . .	0,760	0,978	1,28
Золото . .	0,807	1,027	1,27
Никкель . .	0,776	1,006	1,30
Цинкъ . .	0,745	0,962	1,29
Кадмій . .	0,784	1,005	1,28
Свинецъ .	0,794	1,035	1,31
Олово . . .	0,816	1,024	1,26
Платина .	0,836	1,124	1,35
Палладій .	0,837	1,129	1,35
Желѣзо I .	0,890	1,178	1,32
Висмутъ .	1,068	1,195	1,12

[1]) Max Reinganum, Ann. d. Phys. 2, 398, 1900.

отступаютъ отъ закона Видемана и Франца, напр. висмутъ.

Формулы Лоренца (26) и (23) даютъ для отношенія проводимостей нѣсколько иную величину:

$$\frac{\kappa}{\lambda}=\frac{8}{9}\left[\frac{\alpha}{e}\right]^2 T;$$

результаты расчетовъ по этой формулѣ также хорошо согласуются съ опытомъ, хотя нѣсколько хуже, нежели по формулѣ Друде.

Возможность предсказать законы Видемана и Франца и Л. Лоренца и вычислить довольно точно отношеніе проводимостей на основаніи данныхъ измѣренія явленій, весьма различныхъ по своей природѣ, представляетъ наиболѣе вѣскій доводъ въ пользу электронной теоріи металловъ.

Приблизительное подтвержденіе закона Видемана и Франца приводитъ Друде къ заключенію, что въ металлѣ существуютъ только простые электроны, т.е. съ одинарными зарядами. Въ дальнѣйшемъ изложеніи теоріи онъ придерживается этого заключенія.

Для объясненія отступленій отъ закона Видемана и Франца Друде принимаетъ, что число свободныхъ электроновъ зависитъ отъ температуры. Въ такомъ предположеніи явленіе теплопроводности усложняется, и полученная для нея выше формула подвергнется измѣненію.

Пусть температура возрастаетъ съ возрастаніемъ х-овъ. Когда N измѣняется съ температурой, то возникаетъ диффузный потокъ электроновъ, обусловленный неодинаковымъ распредѣленіемъ ихъ въ проводникѣ; кинетическая теорія газовъ [1]) даетъ для числа электроновъ, проходящихъ въ единицу времени черезъ единицу поверхности, въ направленіи отрицательныхъ х-овъ, формулу:

$$A=\frac{ul}{3}\frac{dN}{dx}.$$

Вслѣдствіе потока электроновъ на концахъ проводника должна, вообще говоря, образоваться разность потенціаловъ, исключая только тотъ случай, когда черезъ поперечное сѣченіе протекаетъ одинаковое число положительныхъ и отрицательныхъ электроновъ. Явленіе уравниванія температуръ должно сопровождаться въ разсматриваемыхъ условіяхъ электрическимъ токомъ. Но въ разомкнутомъ изолированномъ проводникѣ не можетъ быть тока, а потому электрическіе заряды распредѣлятся въ немъ такимъ образомъ, что въ любомъ мѣстѣ проводника возникнетъ электрическая сила X, которая будетъ дѣйствовать такъ, что черезъ поперечное сѣченіе въ этомъ мѣстѣ пройдетъ одинаковое число положительныхъ и отрицательныхъ электроновъ.

Когда сила X дѣйствуетъ въ направленіи х-овъ, то, какъ указано на стр. 244, подъ ея вліяніемъ получается потокъ разсматриваемаго нами рода электроновъ въ направленіи положительныхъ х-овъ:

$$A'=evNX.$$

Суммарный потокъ электроновъ въ направленіи положительныхъ х-овъ будетъ;

$$A_1=A'-A=evNX-\frac{ul}{3}\frac{dN}{dx}. \qquad (28)$$

Каждый электронъ несетъ съ собою количество тепла, равное αT. Такимъ образомъ, къ потоку тепла въ направленіи отрицательныхъ х-овъ, выраженному формулой (13) и обусловленному передачей энергіи при столкновеніяхъ электроновъ, прибавится еще потокъ тепла въ обратномъ направленіи, обусловленный передвиженіемъ самихъ электроновъ подъ вліяніемъ диффузіи и вызванной ею электрической силы X. Въ результатѣ мы получимъ тепловой потокъ по направленію положительныхъ х-овъ:

$$W_1=\alpha T\left(evNX-\frac{ul}{3}\frac{dN}{dx}\right)-\frac{\alpha}{3}ulN\frac{dT}{dx}.$$

Если принять электроны двухъ родовъ — положительные и отрицательные, т. е. $e_1=-e_2=e$, и замѣнить ul черезъ $4\alpha Tv$ по ур-ію (20), то послѣднее выраженіе приметъ видъ:

$$W=\alpha TXe\,(v_1N_1-v_2N_2)-\frac{4}{3}\alpha^2T\left[v_1\frac{d(TN_1)}{dx}+v_2\frac{d(TN_2)}{dx}\right].$$

Величина силы X должна удовлетворять условію, чтобы плотность тока, образованнаго потокомъ электроновъ (28), равнялась нулю, т. е. чтобы:

$$A_1e_1+A_2e_2=0;$$

При условіи $e_1=-e_2=e$ сила X выразится формулой:

$$X=\frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}T\,\frac{v_1\frac{dN_1}{dx}-v_2\frac{dN_2}{dx}}{v_1N_1+v_2N_2}, \qquad (29)$$

которая для общаго случая имѣетъ видъ:

$$X=-\frac{4}{3}\alpha T\,\frac{e_1v_1\frac{dN_1}{dx}+e_2v_2\frac{dN_2}{dx}+\ldots}{e_1^2v_1N_1+e_2^2v_2N_2+\ldots}. \qquad (30)$$

Пользуясь выраженіемъ (29) для X, Друде получаетъ, послѣ различныхъ преобразованій, слѣдующую формулу для теплопроводности, когда N есть функція T:

$$k=\frac{4}{3}\alpha^2T^2\left[\frac{v_1N_1+v_2N_2}{T}+\frac{2v_1v_2}{v_1N_1+v_2N_2}\frac{d(N_1N_2)}{dx}\right]. \qquad (31)$$

[1]) L. Boltzmann, Gastheorie, I, 90.

Для электропроводности остается справедливой формула (21), которая при $e_1 = -e_2 = e$ обратится въ

$$\lambda = e^2 (N_1 v_1 + N_2 v_2),$$

и для отношенія обѣихъ проводимостей мы получимъ:

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T \left[1 + \frac{2 v_1 v_2 T}{(N_1 v_1 + N_2 v_2)^2} \frac{d(N_1 N_2)}{dT}\right]. \quad (32)$$

Изъ сравненія этой формулы съ (27) слѣдуетъ, что отступленіе отъ закона Видемана и Франца происходитъ, если число электроновъ зависитъ отъ температуры. Чтобы металлъ отступалъ отъ этого закона, необходимо, чтобы онъ содержалъ по крайней мѣрѣ два рода свободныхъ электроновъ. Если подвижность v одного изъ сортовъ электроновъ будетъ равняться нулю, законъ долженъ имѣть силу.

Введя электропроводность каждаго рода электроновъ

$$\lambda_1 = e_1^2 v_1 N_1 \text{ и } \lambda_2 = e_2^2 v_2 N_2,$$

можно представить (32) въ иномъ видѣ:

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T \left[1 + \frac{2\lambda_1\lambda_2 T}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \frac{d \log N_1 N_2}{dT}\right]. \quad (33)$$

При разсмотрѣніи разности потенціаловъ при соприкосновеніи двухъ металловъ Друде приходитъ къ заключенію, что произведеніе $N_1 N_2$ представляетъ универсальную функцію температуры, не зависящую отъ природы металловъ. Обозначимъ

$$T \frac{d \log N_1 N_2}{dT} = \varphi(T), \quad (34)$$

гдѣ $\varphi(T)$ представляетъ функцію, одинаковую для всѣхъ металловъ. Изъ оптическихъ свойствъ металловъ и отступленія отъ закона Видемана и Франца Друде находитъ, что приблизительно

$$\varphi(T) = 3. \quad (35)$$

Кенигсбергеръ [1]) пытается иначе объснить отступленія отъ закона Видемана и Франца. Онъ исходитъ изъ предположенія, что теплопроводность металловъ обусловливается не однимъ движеніемъ электроновъ, но, независимо отъ него, въ ней принимаютъ участіе и молекулы металла посредствомъ своихъ колебаній или путемъ теплового излученія. Законъ Видемана и Франца справедливъ лишь для той части теплопроводности, которая вызывается электронами. Рике [2]) указываетъ, что на основаніи Шустеровской теоріи внутренняго излученія вызванная имъ теплопроводность въ металлахъ должна быть исчезающе мала. Рейнганумъ [3]), изслѣдуя теоретически этотъ вопросъ, основываясь на уравненіяхъ Максвелля, приходитъ къ заключенію, что внутреннее лучеиспусканіе далеко не можетъ объяснить наблюдаемыхъ значеній теплопроводности и не можетъ служить поправкой при расчетахъ электронной теоріи. Для серебра эта часть теплопроводности достигла бы лишь около 0,00015% всей ея величины.

[1]) Joh. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. und Elektronik, **4**, 187, 1907; Physik. Zeitschr. **8**, 237, 1907.

[2]) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 479, 1909.

[3]) Max Reinganum, Phys. Zeitschr. **10**, 355, 645, 1909; **11**, 673, 1910.

Явленіе Томсона по Друде и Дж. Дж. Томсону.

Вильямъ Томсонъ (Лордъ Кельвинъ) показалъ, что въ неравномѣрно нагрѣтомъ проводникѣ электрическій токъ вызываетъ, помимо выдѣленія Джоулева тепла, еще и другіе тепловые эффекты. Если мы представимъ себѣ, что токъ идетъ *противъ* паденія температуры, то въ нѣкоторыхъ металлахъ, называемыхъ положительными, замѣчается перенесеніе тепла по направленію тока, т. е. происходитъ поглощеніе его; въ нѣкоторыхъ же металлахъ — отрицательныхъ — теплота при этомъ выдѣляется. Явленіе это извѣстно подъ именемъ „Томсонъ-эффекта“. Количество тепла μ, *уносимое* въ теченіе единицы времени единицею силы тока изъ отрѣзка проводника, въ которомъ паденіе температуры равно 1°, было названо В. Томсономъ удѣльною теплотою электричества въ данномъ веществѣ. Она положительна, когда металлъ положительный.

Привожу позднѣйшій выводъ Друде [1]) для эффекта Томсона, въ которомъ исправлена ошибка, вкравшаяся въ его первоначальный выводъ и указанная проф. Холлемъ.

Разсмотримъ сначала проводникъ, имѣющій одинаковую температуру во всѣхъ точкахъ. Количество тепла, выдѣляемое въ теченіе времени dt въ элементѣ объема qdx такого проводника, должно равняться работѣ, которую производитъ при прохожденіи тока i электрическая сила X, т. е.

$$i X dx dt.$$

Но $Xdx = iw$, гдѣ w обозначаетъ сопротивленіе элемента объема проводника (все измѣрено электростатически); поэтому, количество выдѣленной теплоты выразится формулой Джоулевой теплоты:

$$i^2 w dt.$$

Происхожденіе Джоулевой теплоты наглядно объясняется кинетическими представленіями электронной теоріи.

Дѣйствительно, подъ дѣйствіемъ силы X электроны, въ промежуткѣ между двумя послѣдующими

[1]) P. Drude, Ann. d. Phys. **7**, 687, 1902.

столкновеніями, получаютъ ускореніе, а слѣдовательно и приращеніе кинетической энергіи. Если же температура проводника T остается постоянной, то электроны должны отдать при столкновеніяхъ этотъ избытокъ энергіи по сравненію съ нормальнымъ ея значеніемъ αT. Это и есть Джоулево тепло.

Разсмотримъ теперь проводникъ съ неодинаковой температурой, и пусть она возрастаетъ по направленію положительныхъ x—овъ; электрическій токъ идетъ противъ паденія температуры. Въ неравномѣрно нагрѣтомъ проводникѣ возникаютъ, по Друде, еще двѣ причины появленія термическихъ эффектовъ, отличныхъ отъ теплоты Джоуля.

Первая заключается въ диффузномъ потокѣ электроновъ, который вызывается измѣненіемъ числа ихъ съ температурой и течетъ въ направленіи паденія температуры; онъ порождаетъ, какъ мы видѣли, электрическую силу X, выражаемую формулой (29). Если теперь на элементъ длины проводника dx дѣйствуетъ внѣшняя разность потенціаловъ $X_a dx$, то сила вызваннаго ею тока i′ будетъ, вслѣдствіе вліянія диффузнаго потока электроновъ, меньше, нежели сила i, когда диффузный потокъ отсутствовалъ бы, именно:

$$i' = \frac{X_a dx - X dx}{w},$$

вмѣсто

$$i = \frac{X_a dx}{w}.$$

Количество же теплоты, выдѣляющейся въ нашемъ элементѣ объема, должно быть пропорціонально силѣ тока i′ и всей разности потенціаловъ, возникающей на концахъ его, т. е.

$$i' X_a dx = i'^2 w + i' X dx.$$

Такимъ образомъ, выдѣлившееся количество теплоты будетъ больше, чѣмъ этого требуетъ законъ Джоуля, и избытокъ ея въ теченіе времени dt достигнетъ, на основаніи формулы (29), величины:

$$d Q_1 = i\, dt \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T dx \frac{v_1 \frac{dN_1}{dx} - v_2 \frac{dN_2}{dx}}{v_1 N_1 + v_2 N_2};$$

это первая слагающая теплоты Томсона.

Вторая слагающая возникаетъ вслѣдствіе того, что входя въ элементъ объема qdx потокъ электроновъ несетъ иное (въ нашемъ случаѣ мѣньшее) количество кинетической энергіи, т. е. теплоты, нежели выходя изъ него, ибо температуры концовъ его не одинаковы.

Суммируя эти слагающія, Друде получаетъ послѣ нѣкоторыхъ преобразованій, слѣдующее выраженіе для удѣльной теплоты электричества:

$$\mu = \frac{\alpha}{e}\left[-\frac{4}{3} T \frac{d \log N}{dT} + \frac{\lambda_1 - 5\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}\right]. \qquad (36)$$

Формула эта получена въ предположеніи, что электропроводность λ_1 или λ_2 одного рода электроновъ велика по сравненію со второю, и принимая во вниманіе ур—іе (35).

Друде находитъ, что порядокъ величины удѣльной теплоты, выраженной въ граммъ-калоріяхъ и отнесенной къ электромагнитной единицѣ силы тока, опредѣляется числомъ $3 \cdot 10^{-4}$. Для висмута, обладающаго наибольшимъ эффектомъ Томсона, величина эта равняется $0{,}3 \cdot 10^{-4}$. [1]).

Лоренцъ выводитъ для удѣльной теплоты электричества слѣдующее выраженіе:

$$\mu = -\frac{2\alpha T}{3e} \frac{d \log A}{dT}, \qquad (37)$$

гдѣ A опредѣляется формулой (7).

Дж. Дж. Томсонъ на основаніи величины эффекта Томсона дѣлаетъ весьма важныя заключенія о зависимости числа свободныхъ электроновъ N и длины свободнаго пути l отъ температуры; зависимостью этой намъ придется воспользоваться впослѣдствіи (глава IV).

Причины возникновенія явленія у Дж. Дж. Томсона тѣ же, что у Друде: измѣненіе давленія электроновъ (корпускулъ) съ температурой и разность температуры на концахъ проводника. Давленіе электроновъ измѣняется не только отъ измѣненія ихъ числа, но и вслѣдствіе приращенія кинетической энергіи съ температурой. Дж. Дж. Томсонъ имѣетъ въ виду лишь отрицательные электроны; поэтому, выводъ его отличается бо́льшею опредѣленностью и приводитъ къ иной формулѣ, нежели у Друде.

Величина электродвижущей силы Xe, дѣйствующей на каждый электронъ въ направленіи возрастанія температуръ и уравновѣшивающей его давленіе въ направленіи паденія температуры, равна, по вычисленію Томсона,

$$Xe = \frac{2}{3} \frac{1}{N} \frac{d(\alpha N T)}{dx}$$

Поэтому, каждый электронъ, проходя въ направленіи паденія температуры отъ разстоянія x + dx до x, отниметъ отъ металла слѣдующее количество теплоты, выраженное въ механическихъ единицахъ:

$$\frac{2}{3} \frac{1}{N} \frac{d(\alpha N T)}{dx} dx.$$

[1]) См. напр. E. Riecke, Experimental—Physik, 2, 325, 1896.

Но находясь въ точкѣ $x+dx$, электронъ обладаетъ кинетической энергіей $\alpha\left(T+\frac{dT}{dx}dx\right)$, а въ точкѣ x — αT; слѣдовательно, на протяженіи пути между $x+dx$ и x электронъ сообщитъ металлу количество теплоты, равное

$$\alpha\frac{dT}{dx}dx,$$

такъ что все количество теплоты, которое металлъ получитъ отъ электрона, будетъ

$$\left[\alpha-\frac{2}{3}\frac{1}{N}\frac{d(\alpha NT)}{dT}\right]dT.$$

Если по направленію возрастанія температуръ идетъ токъ i, то это значитъ, что въ обратномъ направленіи протекаетъ въ единицу времени число отрицательныхъ электроновъ, равное i/e; количество тепла, которое выдѣлится при этомъ въ промежуткѣ между точками съ температурой T и $T+dT$, будетъ, такимъ образомъ,

$$\frac{i}{e}\left[\alpha-\frac{2}{3}\frac{1}{N}\frac{d(\alpha NT)}{dT}\right]dT.$$

Но, согласно опредѣленію, величина эффекта Томсона равняется

$$i\cdot\mu\cdot dT,$$

гдѣ μ—удѣльная теплота электричества; она положительна, если при нашемъ направленіи тока тепло уносится изъ проводника. Отсюда очевидно, что

$$\mu=-\frac{1}{e}\left[\alpha-\frac{2}{3}\frac{1}{N}\frac{d(\alpha NT)}{dT}\right],$$

или

$$\mu=-\frac{\alpha}{3e}\left[1-2T\frac{d\log N}{dT}\right]. \qquad (38)$$

Величина $\frac{\alpha}{3e}$ является постоянной для всѣхъ металловъ; она далеко превосходитъ дѣйствительно наблюдаемыя значенія удѣльной теплоты электричества въ металлахъ. Отсюда слѣдуетъ, что первый членъ выраженія (38) почти совершенно уничтожается вторымъ членомъ.

Дѣйствительно, $\alpha/3e$ равняется приблизительно $0{,}45\cdot10^4$, если e выражено въ электромагнитныхъ единицахъ; переходя отъ эрговъ къ калоріямъ, получимъ $0{,}45\cdot10^4:4{,}2\cdot10^7=1{,}07\cdot10^{-4}$ калорій въ секунду. Въ висмутѣ, гдѣ эффектъ Томсона наиболѣе силенъ, удѣльная теплота электричества составляетъ всего около $^1/_3$ этой величины. Въ остальныхъ металлахъ она значительно меньше. Поэтому, величиной μ можно пренебречь по сравненію съ $\alpha/3e$, и уравненіе (38) представить приближенно въ видѣ

$$d\log N=\frac{1}{2}\frac{dT}{T}=\frac{1}{2}\,d\log T,$$

или интегрируя:

$$\log N=\frac{1}{2}\log T+\text{const},$$

т. е.:

$$N=\sqrt{T}\cdot\text{Const}.$$

Такимъ образомъ, число свободныхъ электроновъ приблизительно пропорціонально квадратному корню изъ абсолютной температуры. Въ металлахъ съ положительной удѣльной теплотой электричества оно измѣняется нѣсколько быстрѣе, съ отрицательной—медленнѣе.

Отсюда, если припомнить сказанное на стр. 245, понятенъ выводъ Дж. Дж. Томсона, что средняя длина свободнаго пути электрона обратно пропорціональна абсолютной температурѣ.

Средняя длина свободнаго пути. Дж. Дж. Томсонъ указалъ способъ опредѣленія длины свободнаго пути электрона. Именно, разсматривая движеніе электроновъ, образующихъ электрическій токъ, въ магнитномъ полѣ, перпендикулярномъ къ направленію тока, онъ вывелъ слѣдующую формулу:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}=\frac{1}{12}H^2\frac{e^2l^2}{m^2u^2}; \qquad (39)$$

здѣсь $\Delta\rho$—измѣненіе удѣльнаго сопротивленія ρ въ магнитномъ полѣ силою H C. G. S. единицъ, остальныя буквы имѣютъ то же значеніе, что и раньше. Скорость электрона u опредѣляется изъ предположенія, что средняя кинетическая энергія электрона равняется энергіи молекулы водорода. Принимая во вниманіе отношеніе массъ электрона и молекулы водорода, Дж. Дж. Томсонъ получаетъ для 27^0 $u=7{,}6\cdot10^6$. Опредѣливъ изъ наблюденія $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ и H, мы имѣемъ всѣ данныя для вычисленія l. Дж. Дж. Томсонъ находитъ, что для висмута

$$l=\overline{10}^{-4}\text{ приблизительно.}$$

Съ другой стороны, зная l, u, и λ, можно вычислить число N свободныхъ электроновъ въ единицѣ объема проводника [см. форм. (22)].

Паттерсонъ [1]) опредѣлилъ измѣненіе сопротивленія въ магнитномъ полѣ для цѣлаго ряда металловъ и вычислилъ изъ нихъ указаннымъ путемъ среднюю длину пути, число электроновъ въ 1 куб. сант. и нѣкоторыя другія величины, характеризующія состояніе электроновъ въ данномъ металлѣ. Въ таб-

[1]) J. Patterson, Phil. Mag. (9) **3**, 643, 1902.

лицѣ XVII приведены значенія двухъ первыхъ величинъ.

Таблица XVII.

Названіе металла.	Средняя длина пути l.	Число св. электр. N.
Платина	$5{,}9 \cdot 10^{-7}$	$1{,}4 \cdot 10^{22}$
Золото	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{22}$
Олово	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{21}$
Серебро	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{22}$
Мѣдь	$1{,}34 \cdot 10^{-6}$	$3{,}4 \cdot 10^{22}$
Цинкъ	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$5{,}8 \cdot 10^{21}$
Кадмій	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}7 \cdot 10^{21}$
Ртуть	$1{,}82 \cdot 10^{-6}$	$4{,}3 \cdot 10^{20}$

Средняя длина свободнаго пути электрона въ висмутѣ весьма велика по сравненію съ размѣрами молекулы (порядка 10^{-8}); это привело Дж. Дж. Томсона [1]) къ мысли искать экспериментальной провѣрки электронной теоріи проводимости въ изученіи электропроводности весьма тонкихъ металлическихъ пленокъ. Дѣйствительно, есть возможность приготовить висмутовую пленку, толщина которой d меньше, нежели средняя длина пути электрона l въ неограниченной массѣ металла. Длина пути l′ въ такой пленкѣ будетъ, очевидно, меньше, нежели l, и Дж. Дж. Томсонъ даетъ для нея слѣдующую формулу:

$$l' = d\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\log\frac{l}{d}\right). \qquad (40)$$

А такъ какъ электропроводность и измѣненіе сопротивленія въ магнитномъ полѣ по формулѣ (39) пропорціональны длинѣ пути, то эти величины въ тонкихъ пленкахъ должны имѣть меньшее значеніе по сравненію съ обыкновенными массами металла. Паттерсонъ [2]) изслѣдовалъ вліяніе магнитнаго поля на сопротивленіе весьма тонкой висмутовой пленки, полученной на стеклѣ путемъ катоднаго разряда, и качественно подтвердилъ соображенія Дж. Дж. Томсона.

Лонгденъ [1]) показалъ еще раньше, что такія пленки обладаютъ бо́льшимъ удѣльнымъ сопротивленіемъ, нежели проволока.

Совершенно инымъ путемъ, нежели Дж. Дж. Томсонъ, приходитъ Рике [2]) къ значенію величины свободнаго пути электрона, пользуясь атомной теплоемкостью, электропроводностью металла и объемомъ его атома.

Если извѣстна электропроводность металла, легко опредѣлить величину произведенія:

$$Nl = z.$$

Съ другой стороны, если обозначить черезъ p число свободныхъ электроновъ, приходящихся на одинъ атомъ металла, и черезъ a^3 объемъ кубика, содержащаго въ себѣ одинъ атомъ металла, то, очевидно,

$$N = \frac{p}{a^3},$$

а отсюда

$$l = \frac{z \cdot a^3}{p}. \qquad (41)$$

Величина a^3 получится изъ числа $\mathfrak{N}$ атомовъ металла, заключающихся въ единицѣ объема:

$$a^3 = \frac{1}{\mathfrak{N}}; \qquad (42)$$

$\mathfrak{N}$ же (въ предположеніи, что металлъ содержитъ одинъ атомъ въ частицѣ) легко найти изъ вѣса атома водорода $1{,}63 \cdot 10^{-24}$ гр., атомнаго вѣса A и плотности Δ даннаго металла:

$$\mathfrak{N} = \frac{\Delta}{A \cdot 1{,}63 \cdot 10^{-24}}. \qquad (43)$$

Что касается p, то Рике опредѣляетъ его слѣдующимъ способомъ изъ атомной теплоемкости (помимо двухъ другихъ способовъ, изъ которыхъ одинъ основанъ на измѣреніи оптическихъ свойствъ металловъ).

Съ точки зрѣнія электронной теоріи теплота, поглощаемая металломъ, распредѣляется на двѣ части: одна увеличиваетъ энергію атомовъ, другая—электроновъ. Электронъ мы разсматриваемъ, какъ точку, движеніе которой вполнѣ опредѣляется тремя составляющими ея скорости; онъ представляетъ, такимъ образомъ, систему съ тремя степенями свободы [3]). Если разложить скорость электрона по

[1]) J. J. Thomson, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **11**, 120, 1901.

[2]) J. Patterson, Proceed. Cambridge Phil. Soc. **11**, 118, 1901.

[1]) A. C. Longden, Phisical Review, **11**, 2, 40, 1900.

[2]) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 480—482, 1909.

[3]) Подробнѣе объ этомъ см., напр., O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2A. 1899, стр. 139.

тремъ осямъ координатъ, то средняя живая сила каждой изъ составляющихъ должна быть одинакова. На каждую степень свободы электрона приходится, такимъ образомъ, среднее количество энергіи, равное $^1/_3 \alpha T$. Число степеней свободы данной матеріальной системы равно числу перемѣнныхъ, необходимыхъ, чтобы вполнѣ опредѣлить состояніе ея движенія. Пусть атомъ металла-система съ m степенями свободы. По положенію Больцмана каждой степени свободы въ случаѣ теплового равновѣсія будетъ соотвѣтствовать то же среднее количество энергіи, что и степени свободы электрона. Вся энергія атома металла достигнетъ, такимъ образомъ, $^1/_3 m\alpha T$. Теперь легко вычислить количество тепла, содержащагося въ граммъ-атомѣ вещества при абсолютной температурѣ T, если $\mathfrak{N}$ дѣйствительное число атомовъ въ граммъ-атомѣ, p число электроновъ, приходящихся на одинъ атомъ, $\mathfrak{A}$-механическій эквивалентъ тепла, то искомое количество будетъ:

$$\frac{1}{\mathfrak{A}} \mathfrak{N} (m+3p) \, ^1/_3 \, \alpha \, T.$$

Отсюда атомная теплоемкость

$$W_A = \frac{1}{3} \frac{\alpha \mathfrak{N}}{\mathfrak{A}} (m+3p) = 0{,}989 \ (m+3p); \qquad (44)$$

($\mathfrak{A} = 4{,}2.10^7$, вѣсъ атома водорода $1{,}63.10^{-24}$ гр.); она извѣстна изъ наблюденій. Рике допускаетъ далѣе, что число степеней свободы атома металла равняется тремъ. Въ такомъ случаѣ мы имѣемъ возможность опредѣлить p изъ (44), а слѣдовательно и l по ур-ію (41).

Полученныя такимъ путемъ значенія l приведены во второмъ столбцѣ таблицы XVIII. Онѣ не очень сильно отличаются, въ смыслѣ порядка величины, отъ величинъ, полученныхъ Паттерсономъ (см. таб. XVII). но всегда меньше послѣднихъ. Этого и слѣдовало ожидать, ибо атомъ металла обладаетъ завѣдомо большимъ числомъ степеней свободы, нежели 3; а въ такомъ случаѣ для l получились бы большія величины, въ чемъ легко убѣдиться изъ формулъ (41) и (44).

Въ третьемъ столбцѣ таблицы приведены значенія a ребра кубика, занимаемаго каждымъ атомомъ металла, вычисленныя по формуламъ (42) и (43).

Паттерсоновскія величины (наиболѣе достовѣрныя) средней длины пути l значительно превосходятъ размѣры занимаемаго каждымъ атомомъ пространства.

Разность потенціаловъ при соприкосновеніи тѣлъ. Два металла a и b, у которыхъ концентрація электроновъ соотвѣтсвенно выражается черезъ N_1^a, N_2^a ... и N_1^b, N_2^b ..., находятся въ непосредственномъ соприкосновеніи. Электроны будутъ диффундировать изъ одного металла, гдѣ они обладаютъ большимъ давленіемъ, въ другой, и это вызоветъ появленіе разности потенціаловъ, аналогично тому случаю, который былъ разсмотрѣнъ на стр. 247. Если установится истинное равновѣсіе, то число свободныхъ электроновъ каждаго рода въ каждомъ металлѣ не будетъ измѣняться со временемъ. Представимъ себѣ, что переходъ отъ одного металла къ другому происходитъ въ весьма тонкомъ слоѣ, въ которомъ N_1^a, N_2^a, ... непрерывно, хотя и весьма быстро, измѣняются до значеній N_1^b, N_2^b, ... Число электроновъ нѣкотораго рода, переходящихъ въ единицу времени черезъ единицу поверхности въ точкѣ P переходнаго слоя, выразится формулой (28)

$$A_1 = -\frac{ul}{3} \frac{dN}{dx} + evNX,$$

и въ случаѣ равновѣсія оно должно равняться нулю.

Изъ этого условія опредѣлится величина электрической силы X въ точкѣ P; принимая во вниманіе ур-іе (20), она выразится формулой:

$$X = \frac{4}{3} \frac{\alpha T}{e} \frac{d \log N}{dx}$$

Таблица XVIII.

Металлъ.	$l \cdot 10^8$	$a \cdot 10^8$
Алюминій	30,0	2,53
Желѣзо	4,0	2,26
Никкель	4,4	2,21
Мѣдь	38,3	2,28
Цинкъ	12,4	2,46
Палладій	6,7	2,44
Серебро	52,7	2,55
Кадмій	13,5	2,77
Олово	9,8	2,98
Платина	6,7	2,45
Золото	23,0	2,55
Свинецъ	6,6	3,09
Висмутъ	1,4	3,25

Разность потенціаловъ, до которой зарядятся оба металла, очевидно, получится интегрированіемъ:

$$v_a - v_b = \int_a^b X\,dx = \frac{4}{3}\frac{\alpha T}{e}\log\frac{N^b}{N^a}. \qquad (45)$$

Такъ какъ разсужденіе это приложимо къ каждому роду электроновъ, то по Друде должно имѣть мѣсто равенство

$$\frac{1}{e_1}\log\frac{N_1^b}{N_1^a} = \frac{1}{e_2}\log\frac{N_2^b}{N_2^a} = \frac{1}{e_3}\log\frac{N_3^b}{N_3^a} = \ldots \text{и т. д.} \qquad (46)$$

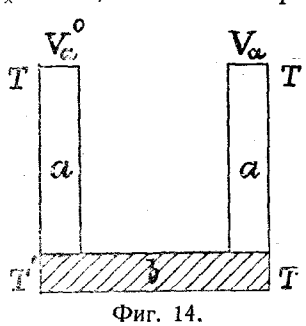
Если существуютъ лишь два рода простыхъ электроновъ, и $e_1 = e$, $e_2 = -e$, то (46) обращается въ

$$\log\frac{N_1^b\,N_2^b}{N_1^a\,N_2^a} = 0, \text{ т. е. } N_1.N_2 = \chi(T), \qquad (47)$$

т. е. произведеніе изъ числа свободныхъ положительныхъ и отрицательныхъ электроновъ въ единицѣ объема металла представляетъ собою универсальную функцію температуры. Положеніе это справедливо до тѣхъ поръ, пока въ переходномъ слоѣ на электроны не дѣйствуютъ силы притяженія атомовъ металла.

Друде выводитъ далѣе на основаніи электронной теоріи формулы для разности потенціаловъ двухъ растворовъ одного электролита различныхъ концентрацій; онѣ совпадаютъ съ формулами Нернста, если принять во вниманіе ур-іе (1).

Термоэлектричество. Представимъ себѣ открытую термоэлектрическую цѣпь изъ двухъ металловъ a и b, построенную по способу, понятному изъ фиг. 14, такъ что открытые концы цѣпи образованы изъ одного и того же металла при одинаковой температурѣ. Въ такой цѣпи возникаютъ слѣдующія разности потенціаловъ:



Фиг. 14.

1) отъ соприкосновенія металловъ a и b при температурѣ T; концентраціи электроновъ 1-го рода съ зарядомъ e при этой температурѣ соотвѣтственно ровны N^a и N^b;

2) разность потенціаловъ въ металлѣ b вслѣдствіе различія температуръ T и T′ на его концахъ;

3) разность потенціаловъ соприкосновенія b и a при температурѣ T′; концентраціи электроновъ перваго рода при этой температурѣ назовемъ соотвѣтственно черезъ $'N^a$ и $'N^b$;

4) разность потенціаловъ въ металлѣ a отъ измѣненія температуры отъ T′ до T.

Складывая всѣ эти величины, Друде получаетъ разность потенціаловъ на открытыхъ концахъ, т. е. электродвижущую силу E:

$$E = v_a - v^o_a = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\left\{T'\log\frac{'N^a}{'N^b} - T\log\frac{N^a}{N^b} + \right.$$
$$\left. + \varphi(ab)(T' - T) - \int_T^{T'} T\,\frac{d\log\frac{N^a}{N^b}}{dT}\,dT\right\}, \qquad (48)$$

гдѣ

$$(ab) = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}\right)_a - \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}\right)_b$$

величина весьма малая для большинства металловъ, именно для тѣхъ, у которыхъ электропроводность одного рода электроновъ велика по сравненію съ другимъ. При выводѣ этой формулы предполагалось, что $\varphi(T)$ по ур-ію (35) представляетъ величину, не зависящую отъ температуры.

Положительная величина E показываетъ, что если открытые концы цѣпи соединить проводникомъ, то въ спаѣ съ температурой T′ термотокъ пойдетъ отъ металла a къ b.

Если число электроновъ N въ обоихъ металлахъ не измѣняется съ температурой, то интегралъ въ ур-іи (48) исчезаетъ, и мы получимъ

$$E = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}(T' - T)\left[\log\frac{N_a}{N_b} + (ab)\right]. \qquad (49)$$

Такимъ образомъ, если число N электроновъ опредѣленнаго рода не зависитъ отъ температуры въ обоихъ металлахъ, то термоэлектрическая разность потенціаловъ пропорціональна разности температуръ спаевъ. Предположеніе это не оправдывается вообще въ металлахъ, особенно же рѣзко въ тѣхъ комбинаціяхъ, для которыхъ при неизмѣнной T при нѣкоторой температурѣ T′ происходитъ перемѣна знака термоэлектрической силы.

Лоренцъ изъ своей унитарной теоріи получаетъ соотвѣтствующимъ преобразованіемъ основныхъ уравненій слѣдующее простое выраженіе для термоэлектродвижущей силы:

$$E = \frac{2}{3}\frac{\alpha}{e}\int_T^{T'}\log\frac{N_A}{N_B}\,dT, \qquad (50)$$

причемъ N_A и N_B обозначаютъ концентраціи отрицательныхъ электроновъ въ металлахъ a и b.

Положительное значеніе E указываетъ на то же направленіе термотока въ спаѣ T′, что и у Друде.

Въ предположеніи, что N_A и N_B не измѣняется въ данномъ интервалѣ температуры, или же что оба они измѣняются одинаково, формула (50) обратится въ

$$E = \frac{2}{3}\frac{\alpha}{e}\log\frac{N_A}{N_B}(T'-T), \qquad (51)$$

и пользуясь ею легко вычислить отношеніе числа свободныхъ электроновъ двухъ металловъ, если извѣстна ихъ термоэлектродвижущая сила. Рике [1]) и сдѣлалъ это для цѣлаго ряда металловъ. Таблица XIX заключаетъ результаты его расчетовъ. Второй

Таблица XIX.

Металлъ.	$E = \frac{2}{3}\frac{\alpha}{e}\log\frac{N}{N_{Pb}}$	$\frac{N}{N_{Pb}}$
Алюминій	+ 77	0,991
Желѣзо	—1700	1,218
Никкель	+2200	0,774
Мѣдь	— 136	1,016
Цинкъ	— 234	1,028
Палладій	+ 625	0,930
Серебро	— 214	1,025
Кадмій	— 266	1,031
Олово	+ 43	0,995
Платина	+ 61	0,993
Золото	— 283	1,033
Свинецъ	0	1
Висмутъ	+5500	0,528

столбецъ содержитъ величину термоэлектродвижущей силы въ эл. магн. ед. для пары изъ даннаго металла и свинца на одинъ градусъ разности температуръ спаевъ [2]). Въ третьемъ приведено отношеніе числа свободныхъ электроновъ даннаго металла и свинца. При вычисленіи для заряда электрона взята величина $e = -4{,}69 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. болѣе точныя, нежели мы приводили раньше, и для $\alpha = 2{,}019 \cdot 10^{-16}$; понятно, что e нужно выразить въ электромагнитныхъ единицахъ.

Данныя таб. XIX указываютъ на весьма малыя различія въ числѣ свободныхъ электроновъ въ самыхъ разнообразныхъ металлахъ; лишь для сурьмы и висмута, обладающихъ наибольшей термоэлектрической силой, отношеніе числа электроновъ достигнетъ приблизительно 4. Между тѣмъ электропроводность металловъ измѣняется въ весьма широкихъ предѣлахъ. Это можно бы объяснить различіемъ длины свободнаго пути. Но изъ таб. XVII видно, что различія эти также не соотвѣтствуютъ колебаніямъ въ значеніи электропроводности. Здѣсь передъ нами слабая сторона электронной теоріи.

Явленіе Пельтье. Оно состоитъ, какъ извѣстно, въ томъ, что при прохожденіи тока черезъ поверхность соприкосновенія двухъ различныхъ проводниковъ въ ней происходитъ поглощеніе или выдѣленіе тепла. Изъ термодинамическихъ соображеній В. Томсонъ (Лордъ Кельвинъ) вывелъ слѣдующую зависимость между теплотой Пельтье q, возникшей при прохожденіи единицы силы тока, и термоэлектрической способностью данной пары:

$$q = T\frac{dE}{dT}. \qquad (52)$$

При прохожденіи тока i черезъ поверхность соприкосновенія металловъ *a* и *b*, между которыми образовалась разность потенціаловъ $V_a - V_b$, выражаемая формулой (45), затрачивается работа $i(V_a - V_b)$; отсюда для теплоты Пельтье, выдѣляемой въ единицу времени, получимъ

$$W = i(V_a - V_b) = \frac{4}{3}\frac{\alpha T}{e}\log\frac{N^b}{N^a}\,i. \qquad (53)$$

N^b и N^a обозначаютъ число электроновъ какого-нибудь рода съ зарядомъ e, заключающихся въ единицѣ объема металла. Друде доказываетъ, что если пренебречь величиною (ab) въ ур—іи (48), то изъ (53) получается Томсоновская формула (52) для теплоты Пельтье.

Лоренцъ, характеризуя явленіе Пельтье поглощеніемъ тепла при переходѣ отъ I-го ко II-у металлу, выводитъ для него формулу:

$$W_{I,II} = \frac{2\alpha T}{3e}\log\frac{N_I}{N_{II}}. \qquad (54)$$

Теорія Лоренца приводитъ къ формуламъ термодинамической теоріи термоэлектрическихъ явленій.

Дж. Дж. Томсонъ даетъ для теплоты Пельтье такую же формулу, что и Лоренцъ.

[1]) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 480, 1909.

[2]) См. E. Riecke, Lehrbuch der Experimental-Physik, II, 320, 1896. Рике обозначаетъ положительнымъ направленіе термоэлектродвиж. силы обратное тому, которое считаютъ за положительное Друде и Лоренцъ; поэтому при вычисленіяхъ онъ не вводитъ знака — отрицательнаго заряда электрона. Въ таб. XIX направленія термоэлектродвиж. силъ обозначены мною по Друде и Лоренцу.

Формула (53) даетъ возможность опредѣлить отношеніе числа свободныхъ электроновъ въ двухъ металлахъ по эффекту Пельтье для этой пары. Въ таб. XX заключаются результаты вычисленій Друде для различныхъ металловъ.

Первый столбецъ содержитъ названіе паръ металловъ, для которыхъ во второмъ столбцѣ приведены количества тепла въ малыхъ калоріяхъ, выдѣляемыя въ спаѣ 1 амперомъ въ теченіе одного часа при 0° по опытамъ Яна [1]) (кромѣ послѣдняго); токъ направленъ отъ перваго металла a ко второму b. Третій столбецъ заключаетъ величины отношенія W/iT для $T = 273°$, причемъ W выражено въ эргахъ, а і въ эл. магн. ед.; дѣленіемъ чиселъ этого столбца на $\frac{4}{3}\frac{\alpha}{e} = 58{,}9 \cdot 10^{-8}$ получены числа столбца четвертаго, представляющія натуральные (Неперовы) логарифмы отношенія $\frac{N^b}{N^a}$; $\frac{\alpha}{e} = 4{,}42 \cdot 10^{-7}$ получено Друде при помощи формулы (27) изъ значенія κ/λ для серебра. Пятый столбецъ заключаетъ десятичные логарифмы этого отношенія. Наконецъ въ послѣднемъ помѣщены отношенія числа свободныхъ электроновъ въ единицѣ объема металловъ пары. Въ послѣдней строкѣ таблицы приведены данныя Ле Ру [1]) для Sb и Bi, въ которыхъ величина теплоты Пельтье значительно больше, нежели въ другихъ металлахъ.

Таблица XX.

Металлы.	1 амперъ выдѣл. въ 1 часъ cal.	W/iT.	$\log_n \frac{N^b}{N^a}$	$\log_{10} \frac{N^b}{N^a}$	$\frac{N^b}{N^a}$
Cu—Ag . .	+0,413	$-0{,}59 \cdot 10^{-8}$	−0,010	$\bar{1}{,}99566$	0,99
Cu—Fe . .	−3,163	$-4{,}50 \cdot 10^{-8}$	−0,076	$\bar{1}{,}96694$	0,9267
Cu—Pt . .	+0,320	$+0{,}46 \cdot 10^{-8}$	+0,008	0,00347	1,032
Cu—Zn . .	−0,585	$-0{,}83 \cdot 10^{-8}$	−0,014	$\bar{1}{,}99392$	0,9861
Cu—Cd . .	−0,616	$-0{,}88 \cdot 10^{-8}$	−0,015	$\bar{1}{,}93349$	0,9851
Cu—Ni . .	+4,362	$+6{,}20 \cdot 10^{-8}$	+0,105	0,04560	1,111
[Sb—Bi] . .	+32,3	$+45{,}57 \cdot 10^{-8}$	+0,774	0,3360	2,168

[1]) H. ahnJ, Wied. Ann. **34**, 755, 1888.

Такъ какъ Друде имѣетъ въ виду электроны съ положительнымъ зарядомъ e, то у него для отношенія N^b/N^a получаются величины обратныя тѣмъ, которыя приведены въ таб. XIX и вычислены въ предположеніи существованія отрицательныхъ электроновъ.

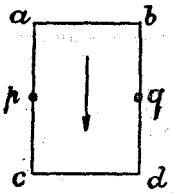
Явленіе Холля, положительные и отрицательные свободные электроны. Если проводникъ помѣстить въ магнитномъ полѣ, то электрическія явленія въ немъ претерпѣваютъ нѣкоторыя измѣненія. Электропроводность и теплопроводность проводника измѣняются; это извѣстно подъ именемъ продольнаго эффекта; измѣненіе электропроводности, какъ указано выше, можетъ служить для опредѣленія средней длины пути электрона. Помимо этого, существуетъ еще рядъ явленій, называемыхъ поперечнымъ эффектомъ. Изъ этой категоріи раньше другихъ было открыто такъ называемое явленіе Холля. Мы кратко остановимся на немъ, такъ какъ съ нимъ связано разрѣшеніе важнаго вопроса — существуютъ ли въ металлахъ лишь отрицательные, или же еще и положительные свободные электроны.

Явленіе Холля состоитъ въ слѣдующемъ. Черезъ тонкую металлическую пластинку (фиг. 15) идетъ электрическій токъ по направленію стрѣлы. Найдемъ на краяхъ пластинки точки p и q съ равными электрическими потенціалами. Возбудимъ затѣмъ магнитное поле, перпендикулярное къ плоскости пластинки; тогда въ p и q появится разность потенціаловъ, такъ что если ихъ соединить проводникомъ, возникнетъ вторичный, поперечный, электрическій токъ.

Фонъ Эттингсхаузенъ и Нернстъ нашли далѣе, что разность потенціаловъ, подобная явленію Холля, возникаетъ также и при замѣнѣ электрическаго тока тепловымъ. Фонъ Эттингсхаузенъ показалъ затѣмъ, что явленіе Холля сопровождается поперечнымъ измѣненіемъ температуры, а Ледюкъ и Риги почти одновременно нашли это свойство и у теплового потока, помѣщеннаго въ магнитномъ полѣ.

[1]) Le Roux, Ann. Chim. Phys. (4) **10**, 201, 1867.

Электронная теорія даетъ возможность не только объяснить, но и предсказать явленіе Холля. Предположимъ, что электрическій токъ образованъ перемѣщеніемъ исключительно отрицательныхъ электроновъ. Если онъ направленъ по стрѣлѣ (фиг. 15), то это значитъ, что электроны имѣютъ обратное теченіе—вверхъ. Пусть магнитное поле направлено впередъ; взаимодѣйствіе тока и поля породитъ силу, которая отклонитъ электроны влѣво, и край ac зарядится отрицательно, bd — положительно. Если бы токъ вызывался положительными электронами, послѣдніе отклонились бы также влѣво, но распредѣленіе потенціаловъ было бы обратнымъ.



Фиг. 15.

Такимъ образомъ, гипотеза отрицательныхъ свободныхъ электроновъ въ металлахъ требуетъ для вторичнаго тока явленія Холля опредѣленнаго направленія, наблюдаемаго въ висмутѣ, золотѣ, мѣди. Однако въ желѣзѣ, цинкѣ онъ имѣетъ обратное направленіе. И для объясненія этого необходимо принять существованіе и положительныхъ свободныхъ электроновъ. Отъ преобладанія тѣхъ или другихъ зависитъ направленіе вторичнаго тока.

По электронной теоріи интенсивность явленія Холля должна быть пропорціональна магнитной силѣ. Въ дѣйствительности это справедливо не для всѣхъ тѣлъ.

Дж. Дж. Томсонъ находитъ причины, которыя могутъ, помимо гипотезы положительныхъ электроновъ, измѣнить направленіе явленія Холля. Онѣ лежатъ, по его мнѣнію, въ дѣйствіи на электроны при столкновеніяхъ молекулъ металла, расположившихся опредѣленнымъ образомъ подъ вліяніемъ внѣшняго магнитнаго поля. Лоренцъ считаетъ возможнымъ объяснить измѣненіе направленія вторичнаго тока явленія Холля вліяніемъ положительныхъ электроновъ, связанныхъ съ атомами металла и претерпѣвающихъ измѣненія въ движеніи вслѣдствіе магнитнаго поля.

Лоренцъ указалъ на тѣ затрудненія, которыя возникаютъ, при болѣе тщательномъ изслѣдованіи явленій въ проводникахъ, при допущеніи существованія свободныхъ положительныхъ электроновъ [1]). Именно, если не дѣлать спеціальныхъ гипотезъ, то при прохожденіи тока отъ одного металла къ другому, при возникновеніи контактной разности потенціаловъ должно происходить непрерывное появленіе „нейтральнаго электричества"; послѣднее должно бы накопляться неограниченно; исчезновеніе его привело бы къ послѣдствіямъ, противорѣчащимъ второму закону термодинамики. Друде выходитъ изъ затрудненія, дѣлая спеціальное предположеніе, что между числомъ свободныхъ положительныхъ и отрицательныхъ электроновъ существуетъ такое соотношеніе, что одной и той же разности потенціаловъ достаточно, чтобы прекратить переходъ отъ одного металла къ другому и тѣхъ и другихъ. Предположеніе это выражается ур—іемъ (46).

Такимъ образомъ, вопросъ о положительныхъ и отрицательныхъ электронахъ въ металлахъ нельзя считать окончательно рѣшеннымъ.

На этомъ мы закончимъ изложеніе электронной теоріи металловъ [2]). Дальнѣйшему развитію ея посвящены работы Ганса [3]), Грунера [4]), Крюгера [5]), Бедекера [6]), Деби [7]) и др. Мы ограничимся лишь указаніемъ на нихъ.

Въ заключеніе слѣдуетъ упомянуть о попыткѣ Кенигсбергера [8]) объяснить при помощи электронной теоріи измѣненіе сопротивленія съ температурой въ дурныхъ проводникахъ — металлоидахъ и, въ особенности, металлическихъ соединеніяхъ. У нихъ температурный коэффиціентъ сопротивленія всегда меньше, нежели въ металлахъ, часто даже отрицателенъ, и сильно измѣняется съ температурой. Для этихъ веществъ были наблюдаемы минимумы въ кривой температурнаго коэффиціента сопротивленія. Изслѣдованія Кенигсбергера и Шил-

---

[1]) Помимо цитированныхъ работъ, объ этомъ см. также: H. A. Lorentz «Über positive und negative Elektronen», Jahrb. der Rad. u. Elektron., **4**, 125, 1907; докладъ, читанный Американскому Философскому Общ-ву 17 апрѣля 1906 г.

[2]) Изложенію важнѣйшихъ выводовъ теоріи Друде и отчасти Рике посвященъ обзоръ А. Шапошникова: „Электронная теорія электрическаго тока въ металлахъ", Ж. Р. Ф. О. **40** (2) 37, 135, 1908.

[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906.

[4]) P. Gruner, Phys. Zeitschr. **10**, 48, 1909.

[5]) F. Krüger, Phys. Zeitschr. **11**, 800, 1910.

[6]) K. Baedeker, Phys. Zeitschr. **11**, 809, 1910.

[7]) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910.

[8]) Joh. Koenigsberger und O. Reichenheim, Phys. Zeitschr. **7**, 570, 1906; Joh. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **4**, 158, 1907; Phys. Zeitschr. **8**, 833, 1907.

линга [1]) показали, что эти соотношенія являются довольно общими въ дурныхъ проводникахъ.

Теоретическія соображенія Кенигсбергера вкратцѣ слѣдующія. Электроны отщепляются отъ атома и дѣлаются свободными вслѣдствіе процесса диссоціаціи, аналогичнаго диссоціаціи углекислаго кальція или потерѣ кристаллизаціонной воды въ кристаллахъ. Примѣняя уравненіе изохоры реакціи, получимъ для числа свободныхъ электроновъ при T выраженіе

$$N = N_0 e^{-\frac{q}{T}},$$

гдѣ N_0—число электроновъ при 0°, q—постоянная, пропорціональная теплотѣ реакціи соединенія электрона съ атомомъ металла. Электропроводность пропорціональна числу свободныхъ электроновъ

$$\lambda = c \quad N_0 e^{-\frac{q}{T}},$$

причемъ на основаніи опыта принимается, что $c = c^0 (1 - \alpha t \mp \beta t^2)$. Отсюда для сопротивленія при t°C Кенигсбергеръ получаетъ формулу:

$$W = W_0 (1 + \alpha t \pm \alpha t^2) e^{-q \frac{t}{(t + 273) 273}}. \qquad (55)$$

Для низкихъ температуръ, въ такъ называемой „области диссоціаціи“, эта формула даетъ большія значенія отрицательнаго температурнаго коэффиціента; затѣмъ послѣдній уменьшается, и при нѣкоторой температурѣ, зависящей отъ q, обращается въ 0. Это „точка поворота“. При дальнѣйшемъ возвышеніи температуры коэффиціентъ становится положительнымъ и достигаетъ величины, наблюдаемой въ металлахъ при обыкновенной температурѣ; это—„металлическая область“, когда диссоціація произошла почти нацѣло. Кенигсбергеръ считаетъ формулу (55) выраженіемъ общаго закона сопротивленія твердыхъ тѣлъ, не обладающихъ солеобразнымъ характеромъ.

Послѣднія изслѣдованія при весьма низкихъ температурахъ дѣлаютъ вѣроятнымъ существованіе точки поворота въ металлахъ, на что указывалось въ первой главѣ.

---

[1]) J. Koenigsberger und K. Schilling, Ann. d. Phys. **32**, 179, 1910.

ГЛАВА IV.

Теорія электропроводности сплавовъ и природа твердыхъ металлическихъ растворовъ.

Въ этой заключительной главѣ мы изложимъ существующія до настоящаго времени теоретическія объясненія свойствъ электропроводности сплавовъ, посмотримъ, до какой степени ими можно удовлетвориться, и, наконецъ, попытаемся, исходя изъ представленій электронной теоріи, восполнить замѣченные пробѣлы. Мы имѣемъ въ виду, главнымъ образомъ, паденіе электропроводности въ твердыхъ растворахъ и различіе въ свойствахъ температурнаго коэффиціента твердыхъ растворовъ и опредѣленныхъ химическихъ соединеній, на которое указываютъ выводы главы II. Ближайшее выясненіе природы электрическаго сопротивленія твердыхъ растворовъ поможетъ развитію нашихъ представленій о химической природѣ этихъ веществъ.

Собственно говоря, мы имѣемъ лишь двѣ теоріи сопротивленія металлическихъ сплавовъ: первая объясняетъ ихъ свойства разсмотрѣніемъ физическихъ явленій, происходящихъ въ средѣ сплава, не затрагивая вопроса объ ихъ внутренней сущности; авторы ея — Лордъ Рэлей [1]) и Либеновъ [2]); вторая принадлежитъ Шенку [3]) и основывается на представленіяхъ электронной теоріи и теоріи осмотическаго давленія въ твердыхъ растворахъ вантъ Гоффа.

Теорія Рэлея-Либенова. Главнѣйшія соображенія, которыя положены въ основаніе теоріи Рэлея-Либенова, высказаны уже въ 1893 г. Вильгельмомъ Оствальдомъ [4]) и ранѣе его Л. Лоренцомъ [5]). Опыты Вроблевскаго и Дьюара и Флеминга, изъ которыхъ вытекало, что сопротивленіе чистыхъ металловъ при абсолютномъ нулѣ температуры стремится къ нулю (выводъ этотъ, какъ мы видѣли, не подтверждается послѣдними изслѣдованіями), приводятъ Оствальда къ заключенію, что въ металлическихъ проводникахъ существуетъ нѣкоторая причина поглощенія электрической энергіи, зависящая отъ температуры и дѣйствующая пропорціонально послѣдней; она обуславливаетъ превращеніе электрической энергіи въ тепловую. Такое превращеніе извѣстно намъ

---

[1]) Rayleigh, Nature **54**, 154, 1896; Scientific Papers **4**, 232, 1903.

[2]) C. Liebenow, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 201, 1897. Encyklopëdie der Elektrochemie, Bd. **10**, 1898.

[3]) Rudolf Schenck, Physik. Zeitschr. **8**, 239, 1907. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 648, 1909; Ann. d. Phys. **32**, 261, 1910

[4]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **11**, 515, 1893.

[5]) L. Lorenz, Wied. Ann. **13**, 422 и 582, 1881.

въ явленіи Пельтье. В. Оствальдъ представляетъ себѣ далѣе проводникъ, состоящій изъ перемежающихся пластинокъ двухъ веществъ, которыя сами по себѣ не оказываютъ сопротивленія прохожденію тока; на границѣ ихъ возникаетъ разность потенціаловъ, пропорціональная абсолютной температурѣ. Прохожденіе тока черезъ такой неоднородный проводникъ вызоветъ попеременное выдѣленіе и поглощеніе теплоты Пельтье на границахъ и соотвѣтствующую ему потерю электрической энергіи, т. е. даетъ начало сопротивленію въ обыкновенномъ смыслѣ. Разсматривая глубже это явленіе, Оствальдъ выводитъ законы зависимости силы тока отъ формы проводника, законъ Джоуля и Ленца, а слѣдовательно и Ома, законъ Клаузіуса, Видемана и Франца. Описанное строеніе воображаемаго проводника можетъ служить упрощенной моделью для дѣйствительнаго металлическаго проводника, причемъ роль разнородныхъ веществъ играютъ молекулы металла и пространство, ихъ раздѣляющее. На поверхностяхъ ихъ разграниченія и возникаетъ разность потенціаловъ.

Въ сплавахъ электротермическій эффектъ вызывается, помимо неоднородности, присущей молекулярному строенію вещества, еще и неоднородностью металлическихъ частицъ, образующихъ сплавъ; поэтому слѣдуетъ ожидать возрастанія общаго сопротивленія сплава, по сравненію съ сопротивленіемъ составныхъ частей его; это и наблюдается въ дѣйствительности. Далѣе слѣдуетъ ожидать, что пары металловъ съ незначительной термоэлектрической силой дадутъ сплавы, сопротивленіе которыхъ лишь немного превыситъ расчитанное изъ сопротивленія составныхъ частей, напротивъ, металлы, стоящіе далеко другъ отъ друга въ термоэлектрическомъ ряду, покажутъ значительное уклоненіе отъ расчитаннаго сопротивленія. Оствальдъ находитъ нѣкоторыя подтвержденія этихъ ожиданій въ работахъ Матиссена.

Работы Дьюара и Флеминга при низкихъ температурахъ, указавшія на различное отношеніе къ измѣненію температуры электропроводности чистыхъ металловъ и сплавовъ (мы знаемъ теперь, что эти сплавы представляютъ твердые растворы), привели лорда Рэлея къ мысли, что въ сплавахъ природа электропроводности должна быть иною, нежели въ чистыхъ металлахъ. Именно, онъ высказалъ предположеніе, что сопротивленіе сплава можетъ въ нѣкоторой мѣрѣ быть обусловлено термоэлектрическими явленіями. Въ качествѣ иллюстраціи лордъ Рэлей дѣлаетъ вычисленія для проводника, состоящаго изъ двухъ металловъ, расположенныхъ въ видѣ чередующихся пластинокъ, перпендикулярныхъ къ направленію электрическаго тока, пронизывающаго проводникъ. Явленіе Пельтье на поверхностяхъ соприкосновенія вызоветъ попеременное возвышеніе и пониженіе температуры; разность температуръ на границахъ пластинокъ сдѣлается стаціонарною, когда тепловой эффектъ Пельтье уравновѣсится теченіемъ тепла черезъ пластинку вслѣдствіе теплопроводности; такимъ образомъ, создается причина для термоэлектродвижущей силы, которая и затруднитъ прохожденіе тока (по принципу Ле Шателье—Брауна). Разность температуръ и, слѣдовательно, обратная электродвижующая сила, очевидно, пропорціональны силѣ тока, а поэтому термоэлектрическое противодѣйствіе не можетъ быть отличено опытнымъ путемъ отъ сопротивленія. Такимъ образомъ, нашъ пластинчатый проводникъ будетъ обладать ложнымъ сопротивленіемъ, не имѣющимъ, по словамъ Рэлея, ничего общаго съ дѣйствительнымъ сопротивленіемъ металла.

Вычислимъ это ложное сопротивленіе r на единицу длины и поперечнаго сѣченія проводника. Пусть e— термоэлектрическая сила пары металловъ, составляющихъ проводникъ, на одинъ градусъ разности температуръ спаевъ (т. е. $\frac{dE}{dT}$); τ—дѣйствительная разность температуръ поверхностей пластинки при стаціонарномъ состояніи. Электродвижущая сила каждой пары пластинокъ будетъ тогда $\varepsilon = e\tau$; если черезъ m обозначимъ число одинаковыхъ паръ на единицу длины проводника, то вся обратная электродвижущая сила будетъ:

$$E = me\tau.$$

Обозначимъ далѣе черезъ J количество электричества, протекающаго въ единицу времени черезъ единицу поперечнаго сѣченія проводника, т. е. плотность тока.

Помноживъ J на ложное сопротивленіе r, мы, очевидно, получимъ величину обратной электродвижущей силы на единицу длины проводника, т. е.

$$E = rJ = me\tau;$$

Формула эта позволитъ опредѣлить r, если въ ней выразить τ черезъ J. Для этого замѣтимъ, что количество тепла Пельтье, выдѣляемаго въ 1 секунду на единицу площади соприкосновенія, въ нашемъ случаѣ выразится черезъ

$$W = 273\ e\ J,$$

если примѣнить формулу Томсона, (см. гл. III форм. 52), и предположить, что сосѣднія мѣста проводника имѣютъ температуру 0°. Величина W выражена въ эргахъ. Она должна равняться количеству тепла, притекающему съ обѣихъ сторонъ къ холодному спаю. Обо-

значимъ черезъ k_1 и k_2 теплопроводность обоихъ металловъ, черезъ l_1 и l_2 толщину пластинокъ, образующихъ нашъ проводникъ; тогда количество притекающаго тепла изобразится черезъ

$$\tau\left(\frac{k_1}{l_1}+\frac{k_2}{l_2}\right),$$

и если положить:

$$\frac{l_1}{l_1+l_2}=v_1 \text{ и } \frac{l_2}{l_1+l_2}=v_2, \text{ а } l_1+l_2=\frac{1}{m},$$

то предыдущее выраженіе обратится въ

$$m.\tau\left(\frac{k_1}{v_1}+\frac{k_2}{v_2}\right),$$

гдѣ $v_1+v_2=1$; $v_1 : v_2$ обозначаетъ отношеніе объемовъ, въ которыхъ взяты металлы, образующіе проводникъ. Итакъ, при стаціонарномъ состояніи должно имѣть мѣсто равенство:

$$W=273.\ e.\ J=m.\tau\left(\frac{k_1}{v_1}+\frac{k_2}{v_2}\right).$$

Опредѣляя отсюда τ и подставляя въ формулу для E, будемъ имѣть:

$$E=r.\ J=273\ \frac{e^2}{\frac{k_1}{v_1}+\frac{k_2}{v_2}}\ J.$$

Отсюда получаемъ выраженіе для ложнаго сопротивленія r на единицу длины проводника при 0°

$$r=273\ \frac{e}{\frac{k_1}{v_1}+\frac{k_2}{v_2}}, \qquad (56)$$

гдѣ e должно быть выражено въ электромагнитныхъ единицахъ. Замѣчательно, что r не зависитъ отъ числа паръ m въ единицѣ длины проводника; и дѣйствительно, съ возрастаніемъ числа паръ въ той же мѣрѣ уменьшается термоэлектрическое дѣйствіе каждой изъ нихъ, ибо разность температуръ τ обратно пропорціональна толщинѣ пластинки.

Лордъ Рэлей указываетъ, что развитыя имъ соображенія несомнѣнно могутъ относиться и къ сплавамъ, если бы даже въ нихъ пластинчатое строеніе было молекулярнаго порядка.

Статья Рэлея появилась въ 1896 году. Въ слѣдующемъ году С. Либеновъ опубликовалъ свою теорію электрическаго сопротивленія металловъ и сплавовъ. Исходныя физическія соображенія у него тѣ же, что и у Рэлея, но онъ развилъ ихъ значительно шире и сдѣлалъ интересные въ химическомъ отношеніи выводы и приложенія, такъ что на этой сторонѣ его теоріи слѣдуетъ остановиться съ большей подробностью.

Либеновъ придерживается представленія, что металлъ состоитъ изъ мельчайшихъ самостоятельныхъ частицъ—„молекулъ“, которыя въ свою очередь построены изъ болѣе малыхъ атомовъ, далѣе недѣлимыхъ. Либеновъ разсматриваетъ прежде всего проводникъ, образованный изъ смѣси такихъ молекулъ двухъ различныхъ металловъ, и задается вопросомъ, можетъ ли обратная термоэлектродвижущая сила, вызванная явленіемъ Пельтье, въ такомъ проводникѣ, съ весьма малыми термоэлементами, достигнуть конечнаго значенія. Вопросъ этотъ онъ рѣшаетъ утвердительно и выводитъ формулу для „кажущагося“ сопротивленія, обусловленнаго термоэлектрическимъ эффектомъ.

Способъ расчета Либенова нѣсколько отличается отъ Рэлеева. Именно, онъ находитъ сначала выраженіе для разности температуръ τ, возникающей между теплой и холодной поверхностью соприкосновенія въ теченіе времени t отъ момента включенія тока. Въ предположеніи, что разность эта весьма мала, такъ что количество поглощеннаго и выдѣлившагося тепла Пельтье одинаково, получается формула:

$$\tau=\frac{w}{m\rho q}\left(1-e^{-\sigma\rho m^2 t}\right)$$

гдѣ:

$$w=i\psi(T)$$

представляетъ количество теплоты Пельтье, выдѣляющейся (или поглощающейся) въ единицу времени на площади q поперечнаго сѣченія проводника, разграничивающей разнородные элементы перпендикулярно его оси; w пропорціонально силѣ тока i и зависитъ отъ температуры;

m—весьма большое число паръ пластинокъ въ единицѣ длины проводника; пары принимаются одинаковыми по размѣрамъ;

$$\rho=\frac{k_1(1-n)+k_2 n}{n(1-n)},$$

гдѣ въ свою очередь:

k_1 и k_2 соотвѣтственно удѣльныя теплопроводности обоихъ металловъ;

n—часть объема, занимаемаго первымъ металломъ въ единицѣ объема проводника;

σ—нѣкоторая конечная величина, зависящая отъ теплоемкости и удѣльнаго вѣса металловъ.

Термоэлектродвижущая сила каждаго элемента ε выражается произведеніемъ разности температуръ спаевъ τ на нѣкоторый факторъ $\varphi(T)$, который зависитъ отъ природы соприкасающихся молекулъ и отъ средней температуры обоихъ спаевъ, т. е.

$$\varepsilon=\varphi(T)\tau=\varphi(T)\frac{w}{m\rho q}\left(1-e^{-\sigma\rho m^2 t}\right).$$

Термоэлектрическое противодѣйствіе E на единицу длины проводника, при прохожденіи тока i, вызванное m элементами, включенными послѣдовательно, получается въ видѣ:

$$E = m\varepsilon = \varphi(T)\frac{w}{\rho q}\left(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}\right).$$

Здѣсь m весьма большое число, а σ и ρ, вообще говоря, имѣютъ конечное значеніе, поэтому уже для весьма малыхъ значеній t членомъ $e^{-\sigma\rho m^2 t}$ можно пренебречь, и мы будемъ имѣть:

$$E = \varphi(T)\frac{w}{\rho q} = \frac{i}{\rho q}\psi(T)\varphi(T) = \frac{i}{\rho q}f(T),$$

если обозначить:

$$\psi(T)\varphi(T) = f(T).$$

Обозначимъ далѣе:

$$\frac{f(T)}{\rho q} = r,$$

тогда получимъ:

$$E = r \cdot i,$$

или вводя значеніе для ρ и принимая длину проводника вмѣсто единицы равною l,

$$r = \frac{n(1-n)}{k_1(1-n)+k_2 n}\cdot\frac{l}{q}f(T). \qquad (57)$$

Это и есть выраженіе Либенова для „кажущагося“ сопротивленія неоднороднаго проводника длины l и поперечнаго сѣченія q, состоящаго изъ весьма тонкихъ элементовъ.

Мы видимъ, что въ выраженіе это, какъ и въ формулу Рэлея (56), не входитъ толщина пластинокъ, или, что то-же, число паръ m въ единицѣ длины; но по Либенову это справедливо лишь пока не образуется замѣтной (т е. конечной) разности температуръ на границахъ элементовъ.

Либеновъ доказалъ далѣе, что формула для r остается справедливой и въ случаѣ, если проводникъ образованъ неодинаковыми по величинѣ элементами.

Чтобы сравнить формулу Либенова (57) съ Рэлеевской (56), мы придадимъ первой нѣсколько иной видъ; очевидно, что придерживаясь обозначеній стр. 156, мы будемъ имѣть $n = v_1$ и $1-n = v_2$; относя r къ проводнику съ длиною и поперечнымъ сѣченіемъ равными единицѣ, и раздѣляя числителя и знаменателя на $v_1 v_2$, получимъ:

$$r = \frac{1}{\frac{k_1}{v_1}+\frac{k_2}{v_2}}f(T). \qquad (57^{bis})$$

Выраженіе „ложнаго“ сопротивленія лорда Рэлея и „кажущагося“ сопротивленія Либенова отличаются, какъ легко теперь видѣть, тѣмъ, что въ первомъ раскрыто значеніе символа f(T); сдѣлано это введеніемъ въ расчетъ формулы Томсона для соотношенія между теплотой Пельтье и величиной термоэлектродвижущей силы; Либеновъ же не пользовался этой зависимостью.

Переходимъ къ приложенію формулы Либенова и его выводамъ о соотношеніи между электрическими свойствами сплавовъ и ихъ химической природой.

Выводы теоріи Либенова. Представленія Либенова о строеніи сплавовъ гипотетичны и нѣсколько произвольны, хотя, слѣдуетъ отмѣтить, въ этой области въ то время уже появились правильные взгляды, основанные на опытномъ изученіи вопроса. Именно, подъ сплавомъ Либеновъ разумѣетъ тѣсную смѣсь самыхъ „молекулъ“ сплавленныхъ металловъ. Кромѣ того, онъ различаетъ и химическія соединенія, для которыхъ молекулы однородны, какъ и въ чистыхъ металлахъ; эти двѣ группы—чистые металлы и чистыя металлическія соединенія, Либеновъ относитъ къ первому классу своей классификаціи металлическихъ проводниковъ; второй классъ составляютъ „собственно сплавы“, т. е. смѣси разнородныхъ молекулъ двухъ металловъ, или ихъ соединеній, или тѣхъ и другихъ. Неоднородность Либеновскихъ сплавовъ не представляетъ неоднородности простого соположенія кристалловъ металловъ, образующихъ сплавъ, она своеобразнаго, особаго характера, порядка молекулярнаго. Я уже указывалъ раньше [1]), что „сплавы“ Либенова представляютъ, въ сущности, твердые растворы. Случая соположенія компонентовъ онъ не упоминаетъ и не разсматриваетъ вовсе.

Если при 0^0 черезъ проводникъ изъ „сплава“ идетъ токъ, то помимо сопротивленія A_0, оказываемаго металлами, образующими проводникъ, онъ долженъ преодолѣть еще и кажущееся сопротивленіе B_0, опредѣляемое формулой (57); такимъ образомъ, чтобы получить наблюдаемое сопротивленіе C_0 проводника, нужно сложить A_0 и B_0; обозначая черезъ α, β и γ соотвѣтственно температурные коэффиціенты этихъ величинъ, получимъ слѣдующее основное уравненіе для сплавовъ:

$$C_0(1+\gamma t) = A_0(1+\alpha t)+B_0(1+\beta t). \qquad (58)$$

Здѣсь A_0 вычисляется аддитивно изъ сопротивленій компонентовъ, для α Либеновъ принимаетъ значеніе 0,00400, равное температурному коэффиціенту сопротивленія большинства чистыхъ металловъ.

Оставимъ пока въ сторонѣ температурные коэф-

[1]) Н. И. Степановъ, Записки Горнаго Института **1**, 263, 1908; Ж. Р. Х. О. **40**, 1448, 1908; Zeitschr. anorg. Chem, **60**, 209, 1908.

фиціенты, т. е. будемъ разсматривать сплавъ при 0°; основное уравненіе приметъ видъ:

$$C_0 = A_0 + B_0. \qquad (59)$$

Если всѣ молекулы одинаковы, второй членъ исчезаетъ; кромѣ чистыхъ металловъ, это относится также къ соединеніямъ.

Наоборотъ, въ сплавахъ второй членъ не равенъ нулю и имѣетъ видъ, по уравненію (57), полагая l и q равн. 1:

$$B_0 = \frac{n(1-n)}{k_1(1-n)+k_2 n} f(T); \qquad (60)$$

k_1 и k_2 представляютъ здѣсь внутреннюю теплопроводность молекулъ каждаго металла.

Изслѣдуя это выраженіе, Либеновъ находитъ, что для n меньшаго единицы, и k_1 и k_2 положительныхъ, B_0 при перемѣнномъ n должно обладать однимъ максимумомъ. Отсюда слѣдуетъ, что при смѣшеніи молекулъ двухъ металлическихъ проводниковъ второй членъ возрастаетъ до максимума съ увеличеніемъ концентраціи одного изъ металловъ, и при дальнѣйшемъ его прибавленіи снова убываетъ.

Обратимся теперь къ свойствамъ температурнаго коэффиціента. Изъ основного уравненія для сплавовъ (58) и (59) находимъ:

$$\gamma = \frac{A_0\alpha + B_0\beta}{C_0}. \qquad (61)$$

Для сплавовъ, образуемыхъ металлами класса А Матиссена, $B_0 = 0$, $C_0 = A_0$, слѣдовательно:

$$\gamma = \alpha,$$

т. е. для сплавовъ, сопротивленіе которыхъ можно расчитать по сопротивленію компонентовъ, температурный коэффиціентъ долженъ быть таковъ же, какъ у чистыхъ металловъ; результатъ этотъ подтверждается наблюденіями Матиссена и Фогта [1]).

Такъ какъ у чистыхъ соединеній $B_0 = 0$, то и для нихъ температурный коэффиціентъ долженъ быть равнымъ таковому для чистыхъ металловъ.

Экспериментальныя данныя настоящей работы (см. гл. II) служатъ приближеннымъ подтвержденіемъ послѣдняго положенія; однако, условіе $B_0 = 0$ надо понимать въ данномъ случаѣ такимъ образомъ, что исчезаетъ „кажущееся“ сопротивленіе въ томъ видѣ, какъ его представляетъ Либеновъ; объяснить же наблюдаемое мною огромное возрастаніе сопротивленія при образованіи химическаго соединенія его теорія не можетъ.

Для металловъ класса В температурный коэффиціентъ всегда меньше, и законъ Маттисена и Фогта гласитъ (см. гл. I, стр. 213):

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

Это соотношеніе Матиссенъ и Фогтъ выразили еще иначе, относя его къ сопротивленію W (гл. I, стр. 213):

$$W_{100} - W_0 = W'_{100} - W'_0;$$

при нашихъ обозначеніяхъ:

$$W_{100} = C_0(1+100\gamma), \quad W'_{100} = A(1+100\alpha)$$
$$W_0 = C_0 \quad ; \quad W'_0 = A_0;$$

и соотношеніе Матиссена и Фогта приметъ форму

$$C_0\gamma = A_0\alpha,$$

откуда

$$\gamma = \frac{A_0\alpha}{C_0}.$$

Если сравнить выведенное раньше изъ основного уравненія значеніе γ (61) съ этимъ, то первое обратится во второе при условіи, что

$$\beta = 0. \qquad (62)$$

„Это эмпирическое положеніе особенно интересно, ибо a priori его едва ли можно было ожидать“, замѣчаетъ Либеновъ. Для выполненія этого условія независимости В отъ температуры возможны двѣ причины: или f (T) въ ур. (60) измѣняется такъ же съ температурой, какъ k_1 и k_2, или же при постоянныхъ k_1 и k_2 f(T) должно быть постояннымъ. Если же внутренняя молекулярная теплопроводность незначительно отличается отъ теплопроводности металловъ въ отношеніи зависимости отъ температуры, то вѣроятнѣе принять второе предположеніе, т. е., что

$$f(T) = \text{const.}$$

При помощи своего основного уравненія и выраженія для B_0 Либеновъ вычислилъ кривую сопротивленія для сплавовъ золота съ серебромъ и мѣдью и мѣди съ никкелемъ; при этомъ онъ задавался подходящимъ для каждаго сплава значеніемъ константы f (T); внутреннія молекулярныя теплопроводности k_1 и k_2, которыя принималъ Либеновъ для своихъ расчетовъ, не находятся во взаимномъ отношеніи, наблюдаемомъ въ дѣйствительности для металловъ, образующихъ сплавъ.

На это обстоятельство указываетъ и Гюртлеръ [1]). Либеновъ пользуется, такимъ образомъ, тремя произвольными постоянными въ своей формулѣ. Поэтому хорошее совпаденіе расчетовъ съ опытами не

[1]) A. Matthissen und C. Vogt. Pogg. Ann. **122**, стр. 45, таб. XI, 1864.

[1]) W. Guertler, Zeitschr. f Elektroch. **13**, 442, 1907.

можетъ считаться убѣдительнымъ, ибо произвольныя постоянныя уже заранѣе вводятъ данныя опыта въ расчетъ.

Для сплавовъ съ отрицательнымъ температурнымъ коэффиціентомъ Либеновъ принимаетъ, что γ отличается отъ нуля и получаетъ отрицательное значеніе.

Разсмотримъ теперь, исходя изъ высказанныхъ заключеній, каковы должны быть свойства температурнаго коэффиціента сопротивленія и самого сопротивленія для цѣлой серіи сплавовъ различнаго состава изъ двухъ металловъ, образующихъ соединеніе.

По мѣрѣ прибавленія одного металла къ другому температурный коэффиціентъ будетъ уменьшаться, потомъ возрастать, и для сплава, отвѣчающаго соединенію, достигнетъ значенія чистаго металла; далѣе произойдетъ снова паденіе и возрастаніе его. Если изобразить кривую температурнаго коэффиціента въ функціи состава сплава, то она на мѣстѣ соединенія будетъ имѣть острый шпицъ (Spitze) вверхъ.

Подобныя соображенія относятся и къ сопротивленію. Съ прибавленіемъ одного металла къ другому появляется второй членъ въ основномъ уравненіи, достигаетъ максимума, исчезаетъ въ точкѣ, отвѣчающей соединенію; далѣе явленіе повторяется. Кривая сопротивленія должна обладать на мѣстѣ соединенія хорошо выраженнымъ остріемъ внизъ.

Эти особыя точки на кривыхъ даютъ, по мнѣнію Либенова, несомнѣнное средство различить металлическія соединенія отъ простыхъ сплавовъ.

Единственнымъ примѣромъ, который былъ въ рукахъ Либенова для иллюстраціи и подтвержденія этихъ выводовъ, являются измѣренія Гааза [1]) для сплавовъ мѣди съ цинкомъ. Кривая сопротивленія и температурнаго коэффиціента доведена со стороны мѣди до 47% вѣсовыхъ цинка; несмотря на это, наблюденія Гааза, по словамъ Либенова, указываютъ съ полной несомнѣнностью на существованіе соединенія Cu Zn, которое содержитъ 50,6% вѣс. цинка. Дѣйствительно, видъ кривой сопротивленія и температурнаго коэффиціента вполнѣ соотвѣтствуетъ выводамъ. „Если бы Гаазъ продолжилъ свои наблюденія за 50,6%, то кривая температурнаго коэффиціента показала бы острый шпицъ вверхъ“, говоритъ Либеновъ; на кривой сопротивленія „Гаазъ замѣтилъ бы при 50,6% острый шпицъ, направленный внизъ“. Эти предсказанія вполнѣ подтвердились въ данномъ случаѣ только что доложенной Отдѣленію Химіи Р. Ф. Х. О. работой Н. А. Пушина и В. Н. Ряжскаго [1]).

Таковы выводы теоріи Либенова.

Разборъ теоріи Рэлея — Либенова и попытки опытной провѣрки ея. По отношенію къ выводу Либенова о кривой сопротивленія (стр. 261) слѣдуетъ замѣтить, что кривая электропроводности отклонялась бы отъ прямой, соединяющей чистые компоненты, въ сторону уменьшенія электропроводности; и для концентраціи, при которой B_0 достигаетъ максимума, отклоненіе это также будетъ максимальнымъ. Кривая электропроводности получитъ нѣкоторое сходство съ той, которая установлена Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ и Гюртлеромъ для случая непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ компонентовъ (фиг 2, I); однако, теорія Либенова не предугадываетъ минимума самой электропроводности, на который указываютъ названные авторы.

Относительно заключенія о формѣ кривой температурнаго коэффиціента я укажу, что оно основано на результатахъ опыта и не можетъ быть дано теоріею Либенова самой по себѣ. Это слѣдуетъ изъ болѣе внимательнаго разсмотрѣнія формулы (61) для γ, полученной изъ основного уравненія сплавовъ. Для нашей цѣли эту формулу удобнѣе представить въ нѣсколько иномъ видѣ, именно:

$$\gamma = \alpha \frac{A_0 + B_0 \frac{\beta}{\alpha}}{A_0 + B_0}$$

Выяснимъ зависимость γ отъ B_0 при различныхъ значеніяхъ β. Ограничимся пока положительными значеніями β. Очевидно, что при возрастаніи B_0 числитель множителя при α будетъ возрастать медленнѣе знаменателя для всѣхъ значеній $\beta < \alpha$, т. е. когда $\frac{\beta}{\alpha}$ есть правильная дробь. Только въ такомъ случаѣ γ уменьшается съ увеличеніемъ B_0. Соотношеніе $\beta = 0$, которое выражаетъ собою законъ Матиссена и Фогта, представляетъ крайнее изъ этого ряда значеній β. При выводѣ формулы кривой температурнаго коэффиціента молчаливо принималось условіе $\beta = 0$, или по крайней мѣрѣ $\beta < \alpha$. Обосновать же это условіе теорія Либенова не даетъ возможности.

Для отрицательныхъ значеній β дѣло осложняется еще тѣмъ, что отъ величины B_0 зависитъ не только абсолютное значеніе γ, но и его знакъ.

Въ настоящее время мы располагаемъ достаточ-

[1]) R. Haas, Wied. Ann. **52**, 673, 1894.

[1]) Н. А. Пушинъ и В. Н. Ряжскій, Ж. Р. Х. О. **43**, 503, 1911.

нымъ количествомъ фактическаго матеріала и общими выводами, чтобы судить о степени приложимости теоріи Либенова и ея вѣроятности. Къ изложенію этого матеріала мы и переходимъ.

Прежде всего бросается въ глаза, что для случая простого соположенія кристалловъ, т. е. гдѣ неоднородность проводника очевидна, мы не наблюдаемъ вовсе кажущагося сопротивленія. На этотъ фактъ для металловъ класса А по Матиссену указывалъ и Либеновъ, но химическая природы сплавовъ этихъ металловъ ему не была извѣстна. Либеновъ предполагаетъ, что, въ противоположность остальнымъ металламъ, они одноатомны; однако какимъ образомъ отсюда вытекаетъ отсутствіе кажущагося сопротивленія, онъ не разъясняетъ.

Связь паденія электропроводности съ образованіемъ твердыхъ растворовъ, предположенная Ле-Шателье, установленная Курнаковымъ и Жемчужнымъ и Гюртлеромъ, заставляетъ признать, что именно въ этихъ веществахъ, т. е. гдѣ физическая однородность налицо, появляется кажущееся сопротивленіе Либенова; твердые растворы какъ бы обладаютъ особой молекулярной неоднородностью Либеновскихъ „сплавовъ“, и именно для этой неоднородности кажущееся сопротивленіе достигаетъ большого значенія.

На нѣкоторое сходство теоретической кривой электропроводности Либенова съ дѣйствительною кривою для непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ мы уже указывали.

Въ работѣ В. И. Смирнова и Н. С. Курнакова [1]) впервые изслѣдована электропроводность системы сплавовъ, гдѣ опредѣленное соединеніе (моноаргентидъ магнія MgAg) даетъ твердые растворы съ избыткомъ обоихъ компонентовъ. Оказалось, что кривая электропроводности и температурнаго коэффиціента обладаетъ рѣзкимъ остріемъ вверхъ, на ординатѣ, отвѣчающей соединенію, въ полномъ согласіи съ выводами Либенова, и по отношенію къ электропроводности — съ положеніями Курнакова и Жемчужнаго — о твердыхъ растворахъ. Такой-же случай мы находимъ въ работѣ Г. Г. Уразова [2]) для сплавовъ магнія съ кадміемъ, и съ тѣмъ-же результатомъ. Послѣдняя работа Н. А. Пушина и В. Н. Ряжскаго [3]) объ электропроводности сплавовъ мѣди съ цинкомъ даетъ нѣсколько такихъ примѣровъ, особенно для кривой температурнаго коэффиціента. Ту же картину мы видимъ въ работѣ Н. С. Константинова и В. Й. Смирнова [1]) о сплавахъ олова съ сурьмой, опять главнымъ образомъ для температурнаго коэффиціента. Такіе-же максимумы температурнаго коэффиціента наблюдали Н. А. Пушинъ и А. В. Басковъ [2]) въ мѣдносоловянныхъ сплавахъ. Словомъ, въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ соединеніе даетъ твердые растворы съ обоими компонентами, выводы Либенова подтверждаются.

Н. А. Пушинъ и М. С. Максименко [3]), изслѣдовавъ кривую электропроводности серебряно-цинковыхъ сплавовъ въ связи съ термоэлектрическими свойствами ихъ, приходятъ къ заключенію, что въ значительной области концентрацій возрастаніе электросопротивленія идетъ параллельно съ возрастаніемъ абсолютнаго значенія термоэлектродвижущей силы; въ этомъ они видятъ подтвержденіе представленій Рэлея-Либенова.

Существуютъ попытки экспериментальнаго подтвержденія теоріи Либенова.

Первая принадлежитъ Гармсу [4]). По теоріи Либенова слѣдуетъ ожидать, что проводникъ, обладающій кажущимся сопротивленіемъ, представитъ меньшее сопротивленіе перемѣнному току съ очень большимъ числомъ колебаній, чѣмъ постоянному. Это ясно изъ формулы:

$$E = \varphi(T)\,\frac{w}{\rho q}\left(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}\right);$$

если сдѣлать t весьма малымъ, то членъ $e^{-\sigma\rho m^2 t}$ не обратится въ О, и Е уменьшится по сравненію со стаціонарнымъ состояніемъ, для котораго $e^{-\sigma\rho m^2 t} = 0$. Сопротивленіе сплава тотчасъ послѣ включенія тока должно оказаться меньше, нежели въ послѣдующіе моменты. Гармсъ и измѣрилъ сопротивленіе константановой проволоки для тока съ большимъ числомъ колебаній, наблюдая количество Джоулева тепла. Однако ожидаемая разница не была констатирована съ достовѣрностью. Нернстъ [5]), по предложенію котораго была произведена работа Гармса,

---

[1]) В. И. Смирновъ и Н. С. Курнаковъ. Извѣстія С.-пб. Полит. Инст. Имп. Петра Вел. **14**, 623, 1911. Ж. Р. Х. О. **40**, 726, 1908.

[2]) Г. Г. Уразовъ. Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **14**, 675, 1911; Ж. Р. Х. О. **42**, 728, 1910.

[3]) Н. А. Пушинъ и В. Ряжскій. Ж. Р. Х. О. **43**, 503, 1911.

[1]) Н. С. Константиновъ и В. И. Смирновъ, Ж. Р. Х. О. **43**, 137, 1911. Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **15**, 141, 1911

[2]) Н. А. Пушинъ и А. В. Басковъ, Ж. Р. Х. О. **43** 504, 1911.

[3]) И. А. Пушинъ и М. С. Максименко. Извѣстія Спб. Политехн. Инст. **10**, 407, 1908,

[4]) F. Harms, Ann. d. Phys. **5**, 592, 1901.

[5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 446, 1907, дискуссія по поводу доклада Гюртлера.

полагаетъ, что этотъ результатъ не представляетъ противорѣчія Либеновской теоріи, ибо послѣдняя ничего не говоритъ о скорости, съ которою происходитъ выравниваніе температуръ.

Исходя изъ тѣхъ же соображеній, Уиллоусъ [1]) пробовалъ найти разницу въ сопротивленіи сплавовъ перемѣнному и постоянному току. Онъ сравнивалъ ихъ съ сопротивленіемъ мѣди или свинца по методу Витстоновскаго моста. Число колебаній измѣнялось отъ 10 до 980 въ секунду. Среди другихъ сплавовъ, изслѣдованы латунь, нейзильберъ, сплавы платины съ придіемъ и серебромъ. Измѣренія производились при 20°, 100°, температурѣ твердой углекислоты и жидкаго воздуха. Нигдѣ, ни въ одномъ случаѣ, не было найдено ложнаго сопротивленія.

Иной мыслью руководился Ледереръ [2]) въ своей работѣ, имѣвшей ту же цѣль. Если увеличеніе сопротивленія сплава вызвано явленіемъ Пельтье, то это увеличеніе не должно повліять на количество Джоулева тепла, т. к. при этомъ нагрѣваніе и охлажденіе Пельтье взаимно уничтожаются. Поэтому, сопротивленіе такого проводника, найденное съ одной стороны мостомъ Витстона и съ другой при посредствѣ опредѣленія Джоулева тепла, не должно быть одинаковымъ. Ледереръ и опредѣлилъ этими двумя способами сопротивленіе манганина, никкелина, нейзельбера и константана. Оба сопротивленія оказались равными, и Ледереръ приходитъ къ заключенію, что всѣ теоріи, объясняющія большое паденіе электропроводности въ сплавахъ термотоками, слѣдуетъ признать неправильными.

Наконецъ, Брооксъ [3]) измѣрялъ электропроводность серіи столбиковъ, образованныхъ сдавливаніемъ пластинокъ золота и серебра, толщиною въ 0,07 мм., взятыхъ въ различныхъ отношеніяхъ. Свойства такихъ столбиковъ совсѣмъ не походили на свойства серебряно-золотыхъ сплавовъ. Замѣтимъ, что металлы, образующіе при сплавленіи смѣси кристалловъ, представляютъ естественные примѣры такихъ столбиковъ.

Такимъ образомъ всѣ попытки опытнаго подтвержденія теоріи Либенова дали отрицательные результаты.

Теоретическія вычисленія ложнаго сопротивленія, если при этомъ пользоваться физическими величинами, добытыми изъ наблюденій надъ металлами въ количествахъ не молекулярныхъ, показываютъ, что для него получаются ничтожныя величины сравнительно съ тѣми, которыя дѣйствительно наблюдаются въ сплавахъ. Лордъ Рэлей вычислилъ, что ложное сопротивленіе для сплава, состоявшаго изъ $\frac{2}{3}$ мѣди и желѣза, взятыхъ въ равныхъ объемахъ, достигаетъ $1^1/_2{}^0/_0$ сопротивленія мѣди. Однако по причинѣ ариѳметической ошибки, вкравшейся въ расчеты Рэлея, результатъ этотъ слѣдуетъ уменьшить вчетверо. Я вычислю здѣсь, пользуясь его формулой (56):

$$r = 273 \frac{e^2}{\frac{K_1}{v_1} + \frac{K_2}{v_2}}$$

ложное сопротивленіе для трехъ случаевъ, непрерывнаго ряда изоморфныхъ смѣсей двухъ металловъ, именно для сплавовъ мѣдь—никкель, золото—серебро и золото—мѣдь. Въ каждой парѣ я ограничусь однимъ сплавомъ въ $50^0/_0$ по объему, т. е. когда $v_1 = v_2 = \frac{1}{2}$. Формула даетъ значеніе ложнаго сопротивленія при 0°.

Начнемъ со сплава мѣди съ никкелемъ. Теплопроводность мѣди K_{Cu} и никкеля K_{Ni} по даннымъ Егера и Диссельгорста[1]), выраженная въ эргахъ,

$$K_{Cu} = 0{,}8915 \cdot 4{,}185 \cdot 10^7,$$
$$K_{Ni} = 0{,}1420 \cdot 4{,}185 \cdot 10^7;$$

величины эти относятся къ температурѣ 18°, но ихъ безъ значительной погрѣшности можно принять и для 0°, особенно въ столь приблизительныхъ расчетахъ. Величину термоэлектродвижущей силы (Cu, Ni), выраженную въ электромагнитыхъ единицахъ, мы найдемъ изъ таблицы, приведенной E. Рике [2]) въ его книгѣ, гдѣ даны слѣдующія значенія термоэлектродвижущей силы для паръ мѣдь—свинецъ и никкель, свинецъ:

$$(Cu,Pb) = 136t + \frac{1}{2} 0{,}95t^2,$$

$$(Ni,Pb) = -2204t - \frac{1}{2} 5{,}12t^2;$$

отсюда получимъ формулу для пары мѣдь—никкель:

$$(Cu,Ni)_t^{t'} = 2340\ (t' - t) + \frac{1}{2} 6{,}07\ (t'^2 - t^2)$$

При 0° и разности температуръ въ 1° получимъ значеніе $e_0 = 2343$. эл. м. ед. Подставляя эти значенія v_1, v_2, k_1, k_2 и e_0 въ (56):

$$r_0 = \frac{273 \cdot \overline{2343}^2}{2\ (0{,}8915 + 0{,}1420)\quad 4{,}185\ 10^7} = 17{,}3 \text{ эл. м. ед.}$$

---

[1]) R. J. Willows. Phyis. Zeitschr. **8**, 173, 1907. Phil. Mag. (6), **12**, 604, 1906.

[2]) E. L. Lederer, Sitzungsber. Wiener Akad. **117**, IIa. 311, 1908.

[3]) K. P. Brooks, Phys. Zeitschr. **11**, 471, 1910.

[1]) Landolt—Börnstein. Phys.-chem Tabellen, 3. A. 507, 1905.

[2]) E. Rieske, Lehrbuch der Experimental-Physik. II, 320 1896.

Такова вычисленная величина кажущагося сопротивленія.

Посмотримъ каково оно въ дѣйствительности. По наблюденіямъ Фейсснера [1]) электросопротивленіе сплава мѣди съ 49,4% вѣсовыхъ никкеля достигаетъ 0,0000515 ома; этотъ сплавъ почти точно отвѣчаетъ 50% мѣди по объему, ибо если принять плотность мѣди 8,933 и никкеля 8,9, то 50%-й сплавъ содержитъ 49,9% вѣсовыхъ никкеля; въ этой области концентрацій столь незначительныя колебанія состава почти не отражаются на величинѣ сопротивленія. Переходя отъ омовъ къ электромагнитнымъ единицамъ сопротивленія, найдемъ, что сопротивленія 1 см.^{3} нашего сплава достигаетъ $0{,}0000515 \cdot 10^9 = 51500$ эл. м. ед. Сопротивленіе 1 см.^{3} мѣди въ электромагнитныхъ единицахъ, взявъ для электропроводности при 0° число Дьюара и Флеменга [2]):

$$\frac{1}{64{,}06 \cdot 10^4} \cdot 10^9 = 1561 \text{ эл. маги. ед.}$$

Для никкеля, по даннымъ Флеменга, получимъ соотвѣтственно:

$$\frac{1}{14{,}42 \cdot 10^4} \cdot 10^9 = 6935 \text{ эл. м. ед.}$$

Сопротивленіе 50%-аго сплава, расчитанное по объемному составу, равнялось бы всего $\frac{1}{2}(1561 + 6935) = 4248$ эл. м. ед. На долю добавочнаго кажущагося сопротивленія приходится $51500 - 4248 = 47252$ эл. м. ед.; теоретически вычисленная величина (17,3) составляетъ всего 0,00037-ую часть, т. е. около четырехъ десятитысячныхъ наблюдаемаго въ дѣйствительности добавочнаго сопротивленія.

Если подставить вмѣсто r_0 его величину изъ опыта, не трудно вычислить, какова должна бы быть термоэлектродвижущая сила на 1° разности температуръ спаевъ, чтобы вызвать это наблюдаемое значеніе r_0.

$$e = \sqrt{\frac{47252 \cdot 2 \cdot 1{,}0335 \cdot 4{,}185 \cdot 10^7}{273}} = 122400 \text{ эл. м. ед.}$$

Она превосходитъ въ 42 раза дѣйствительную силу этой пары.

Формула лорда Рэлея даетъ возможность судить и о зависимости ложнаго сопротивленія отъ температуры. Вычислимъ для нашего сплава значеніе r_{100} при 100°. По формулѣ на стр. 264 легко найдемъ, что термоэлектродвижущая сила на 1° разности температуръ спаевъ при 100° $e_{100} = 2947$ эл. м. ед., и для r_{100} получимъ, пользуясь данными Егера и Диссельгорста для теплопроводности мѣди и никкеля при 100°,

$$r_{100} = 373 \frac{2947^2}{2(0{,}8771 + 0{,}1384) \cdot 4{,}185 \cdot 10^7} = 38{,}2 \text{ эл. м. ед}$$

При возвышеніи температуры отъ 0° до 100° добавочное сопротивленіе въ нашемъ примѣрѣ возрастаетъ болѣе, чѣмъ вдвое, между тѣмъ по закону Матиссена и Фогта, выражающему свойства большого числа сплавовъ, оно не должно зависѣть отъ температуры.

Въ таблицѣ XXI сведены результаты подобныхъ вычисленій и для сплавовъ золота съ серебромъ и мѣдью. Для электропроводности сплавовъ серебра съ 52,08% объемн. золота при 0° Матиссенъ и Фогтъ [1]) даютъ значеніе 15,08, причемъ электропроводность не отожженнаго серебра при 0° равняется 100; для пересчета я принималъ, слѣдуя таблицамъ Ландольта, что послѣдняя въ обыкновенныхъ единицахъ выразится черезъ $60 \cdot 10^4$. Разница въ 2,08% въ составѣ не играетъ роли, ибо въ этой области кон-

Таблица XXI.

Сплавы съ 50% по об.	Cu+Ni	Au+Ag	Au+Cu
Наблюд. сопр. въ эл. м. ед.	51500	11050	14500
Расчит. » » » » »	4248	1933	1880
Наблюд. добав. сопрот. .	47252	9117	12620
Расчит. » » при 0°	17,3	0,0091	0,0443
Какую часть наблюд. оно сост.	**0,00037**	**0,000001**	**0,0000035**
Какова должна быть т. эл. дв. сила	122400	69060	78500
Во сколько разъ она больше дѣйств. . . .	**42**	**1000**	**534**
Расчит. добав. сопр. при 100°	38,2	0,00116	0,067
Отнош. расч. д. сопр. при 100° и 0°	**2,2**	**0,127**	**1,51**

[1]) K. Feussner, Verhandl. des internat. Elektriker-Kongresse zu Frankfurt a. M. 1891. 2 Hälfte S. 94. Цифры заимствованы мною изъ статьи Liebenow'a Elektr. Wied. d. Metalle стр. 39. Encyklapäd. d. Elektroch. **10**, 1898.

[2]) Landolt-Börnstein, Tab. 3. A. стр. 717.

[1]) Matthiessen und Vogt, Pagg. Ann. **122** стр. 42 т. IX, 1864.

центрацій кривая электропроводности почти параллельна оси концентрацій. При расчетахъ золото-мѣднаго сплава послужила цифра Матиссена [1]) 11,45 для 53,2% объемныхъ золота; она относится къ 17,8°, но для приведенія къ 0° точныхъ данныхъ не имѣется; однако въ этой области температурный коэффиціентъ не великъ (во всякомъ случаѣ менѣе 7% при нагрѣваніи отъ 0° до 100°), поэтому мы не сдѣлаемъ ошибки, имѣющей значеніе, относя эту цифру къ 0°.

Цифры этой таблицы показываютъ, что добавочное сопротивленіе, вычисленное по формулѣ Рэлея, составляетъ ничтожную часть наблюдаемаго въ дѣйствительности, и что оно значительно измѣняется съ возрастаніемъ температуры, иногда увеличиваясь, для паръ мѣдь-никкель и золото мѣдь, иногда уменьшаясь—для пары золото-серебро.

Величины термоэлектродвижущихъ силъ, которыя вызвали бы наблюдаемыя добавочныя сопротивленія, значительно превосходятъ вообще существующія въ дѣйствительности въ металлическихъ парахъ.

Подведя итогъ всему сказанному о теоріи Рэлея-Либенова, мы, казалось бы, имѣемъ мало доводовъ въ ея пользу. Такъ это и есть, я думаю, по отношенію съ количественной сторонѣ вопроса. Однако, нельзя не признать, что самая мысль о введеніи добавочнаго сопротивленія въ формѣ слагаемаго является весьма счастливой. Основное выраженіе для сплавовъ (58):

$$C_0(1+\gamma t) = A_0(1+\alpha t) + B_0(1+\beta t)$$

дѣйствительно выражаетъ собою характеръ явленія въ твердыхъ растворахъ; и благодаря ему законъ Матиссена и Фогта получилъ столь простое выраженіе:

$$\beta = 0;$$

пользуясь основнымъ уравненіемъ, законъ этотъ можно было примѣнить для выясненія формы кривой температурнаго коэффиціента.

Теорія Рэлея-Либенова объясняетъ, какъ на это указываетъ и Дж. Дж. Томсонъ [2]), почему въ сплавахъ (т. е. твердыхъ растворахъ) отношеніе теплопроводности къ электропроводности больше (далѣе на это указано подробнѣе), чѣмъ въ чистыхъ металлахъ: обратный токъ, вызывая „ложное сопротивленіе“, не долженъ вліять не теплопроводность.

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, стр. 218, 1860.
[2]) «Корпускулярная теорія вещества», стр 56.

Соображеніе это приводитъ къ важному заключенію. Въ твердыхъ растворахъ вмѣстѣ съ электропроводностью падаетъ и теплопроводность, хотя и въ меньшей мѣрѣ. Существуетъ, слѣдовательно, общая причина обоихъ паденій. Обратная термоэлектродвижущая сила не можетъ быть такой причиной. Для выясненія природы добавочнаго сопротивленія одного термоэлектрическаго эффекта, слѣдовательно, не достаточно.

Заключеніе это подтверждается и громадными несогласіями расчетовъ добавочнаго сопротивленія B съ опытными данными, и измѣняемостью его съ температурой, что вытекаетъ прежде всего изъ зависимости отъ нея эффекта Пельтье, который долженъ при абсолютномъ нулѣ также обратиться въ нуль.

Парадоксальное отсутствіе добавочнаго сопротивленія въ сплавахъ, образованныхъ смѣшеніемъ кристалловъ, т. е. гдѣ неоднородность очевидна, заставляетъ думать, если только вообще неоднородность считать условіемъ его появленія, что причина возникновенія добавочнаго сопротивленія, лежитъ въ неоднородности молекулярной, ибо только такая неоднородность мыслима для твердыхъ растворовъ.

Теорія Либенова приводитъ насъ, такимъ образомъ, къ попыткѣ отыскать причину появленія добавочнаго сопротивленія въ молекулярной неоднородности проводника.

Ниже попытка эта будетъ сдѣлана, теперь же мы переходимъ къ изложенію теоріи Шенка.

Теорія Шенка [1]) старается объяснить электрическія свойства твердыхъ металлическихъ растворовъ, пользуясь представленіями электронной теоріи. Шенкъ имѣетъ въ виду главнымъ образомъ отступленіе отъ закона Видемана и Франца въ смыслѣ возрастанія величины отношенія $\frac{\kappa}{\lambda}$ проводимостей въ твердыхъ растворахъ по сравненію съ чистыми металлами или сплавами, представляющими простую смѣсь компонентовъ. Отступленіе это обнаружено работами Егера и Диссельгорста [2]), Грюнейзена [3]), Шульце [4]) и подтверждается изслѣдованіемъ Гардебека [5]) объ отношеніи сплавовъ къ закону Виде-

[1]) Rudolf Schenck, Phys. Zeitschr. **8**, 239, 1907; Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 648, 1909; Ann. d. Phys. **32**, 261, 1910.
[2]) W. Jaeger u. H. Disselhorst, Wissenschaftl. Abhandl. d. Phys.—Techn. Reichsanstalt, **3**, 269, 1900.
[3]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **3**, 43, 1900.
[4]) T. A. Schulze, Habilitationsschrift, Marburg 1902; Ann. d. Phys. **9**, 584, 1902.
[5]) C. Hardebeck, Ueber das Verhalten einiger Legierungen zum Gestetze von Wiedemann und Franz. Dr.—Ing. Dissert. Aachen, 1909.

мана и Франца, произведеннымъ по предложенію Шенка.

Теорія Шенка относится къ разбавленнымъ растворамъ.

По электронной теоріи электропроводность металла зависитъ отъ двухъ факторовъ: отъ концентраціи свободныхъ электроновъ, и отъ сопротивленія тренія, которое они встрѣчаютъ въ средѣ металла. Шенкъ придерживается теоріи въ той формѣ, какъ она дана Друде [1]), ограничивается, однако, однимъ лишь родомъ отрицательныхъ электроновъ. Самъ Друде, какъ мы уже упоминали, полагаетъ, что ненормальное паденіе проводимости мѣди отъ прибавленія небольшихъ количествъ фосфора или мышьяка указываетъ на уменьшеніе въ данномъ случаѣ числа свободныхъ электроновъ; пользуясь аналогіей съ электролитами, здѣсь происходитъ уменьшеніе диссоціаціи тѣла. Рике [2]) стоитъ на той же точкѣ зрѣнія и говоритъ, что по отношенію къ твердымъ растворамъ это паденіе едва ли можно объяснить иначе, какъ связываніемъ свободныхъ первоначально электроновъ.

Совершенно обратнаго мнѣнія держится Шенкъ, основываясь на нѣкоторыхъ фактическихъ данныхъ. Именно, Бернулли [3]) по его предложенію опредѣлилъ оптическія константы для образцовъ сплавовъ, изслѣдованныхъ Гардебекомъ, и нашелъ отсюда число свободныхъ электроновъ, пользуясь формулами Друде; сплавы представляли твердые растворы малыхъ концентрацій; оказалось, что въ предѣлахъ погрѣшности опыта число свободныхъ электроновъ въ нихъ одинаково съ соотвѣтствующими чистыми металлами. Иногда даже замѣчается нѣкоторое увеличеніе. О концентраціи свободныхъ электроновъ, помимо оптическихъ свойствъ, можно судить, какъ мы видѣли, еще и по величинѣ термоэлектрической силы. И Шенкъ обращаетъ вниманіе на то обстоятельство, что въ большинствѣ случаевъ твердый растворъ по отношенію къ чистому растворителю заряжается положительно въ нагрѣтомъ спаѣ термопары. На основаніи электронныхъ представленій о причинѣ термотока изъ этого слѣдовало бы заключить, что твердый растворъ даже богаче свободными электронами, нежели растворитель. Однако теорія Шенка даетъ, какъ мы увидимъ, иное объясненіе этому явленію и даже позволяетъ вычислить величину термоэлектродвижущей силы пары: разбавленный твердый растворъ –растворитель.

Итакъ, по Шенку возрастаніе сопротивленія въ твердомъ растворѣ обуславливается увеличеніемъ сопротивленій тренія при движеніи электроновъ, а не измѣненіемъ числа ихъ. Какимъ образомъ объяснить вліяніе акта растворенія молекулъ посторонняго металла на величину тренія и коэффиціента проводимостей $\frac{k}{\lambda}$?

Твердые растворы по вантъ Гоффу [1]) обладаютъ свойствами растворовъ жидкихъ: диффузіей, осмотическимъ давленіемъ, пониженіемъ упругости пара чистаго растворителя. Послѣднее доказано работами Холмана [2]) и Сперанскаго [3]). Хотя диффузія протекаетъ въ нихъ съ весьма малой скоростью, тѣмъ не менѣе движенія растворенныхъ молекулъ навѣрное происходитъ; поэтому мы вправѣ перенести кинетическую теорію явленія смѣшиванія газовъ на смѣсь растворенныхъ молекулъ и электроновъ, и представить себѣ, что средняя длина свободнаго пути, а съ ней и внутреннее треніе электроновъ, измѣняется вслѣдствіе этого движенія растворенныхъ молекулъ. Кинетическая теорія газа приходитъ къ заключенію, что, по крайней мѣрѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, коэффиціентъ тренія газа при прибавленіи къ нему другого сначала увеличивается, хотя бы прибавленный газъ и обладалъ меньшимъ коэффиціентомъ [4]). Опыты Пулуя подтверждаютъ это для случая прибавленія водорода къ углекислому газу. Аналогія съ газовыми смѣсями даетъ, такимъ образомъ, нѣкоторое представленіе объ увеличеніи внутренняго тренія въ средѣ электроновъ и паденіи электропроводности твердаго раствора.

Переходимъ къ отступленію отъ закона Видемана и Франца.

Шенкъ принимаетъ, что въ твердыхъ растворахъ, подобно чистымъ металламъ, носителями теплоты и электричества являются свободные электроны. По причинѣ медленности диффузіи, растворенныя молекулы нельзя разсматривать, какъ непосредственные носители тепла, однако онѣ могутъ отдавать электронамъ, при столкновеніяхъ, свою кинетическую энергію и такимъ образомъ принимать участіе въ теплопроводности. Этого предположенія достаточно, чтобы объяснить наблюдаемыя явленія.

По теоріи Друде теплопроводность, электропроводность и отношеніе ихъ соотвѣтственно выразятся формулами:

---

[1]) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 576, 1900.
[2]) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 480, 1909.
[3]) A. L. Bernoulli, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 646, 1909.

[1]) J. H. van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 322, 1890.
[2]) Hollmann, Zeitschr. phys. Chem. **37**, 193, 1901.
[3]) А. Сперанскій, «О твердыхъ растворахъ, образуемыхъ двумя компонентами». Москва, 1904.
[4]) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2 A. Breslau, 1899, стр. 204.

$$k = \frac{1}{3}\alpha N_e l u,$$
$$\lambda = \frac{e^2}{4\alpha T} N_e l u,$$
$$\frac{k}{\lambda} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T,$$

гдѣ α обозначаетъ температурный коэффиціентъ кинетической энергіи электроновъ, равный таковому для граммъ—молекулярнаго количества газа; e—электрическій зарядъ одного граммъ—эквивалента, N_e—число электроновъ въ единицѣ объема, l—средняя длина пути, u—скорость, T—абсолютная температура.

Въ разбавленныхъ твердыхъ растворахъ концентрація свободныхъ электроновъ, на основаніи приведенныхъ выше соображеній, почти не измѣняется по сравненію съ чистымъ растворителемъ, и Шенкъ принимаетъ ее также равною N_e. Концентрація растворенныхъ молекулъ, т. е. число граммъ-молекулъ въ единицѣ объема, пусть будетъ N_μ. Онѣ измѣняютъ длину пути и скорость электроновъ въ растворителѣ до значенія l' и u' въ растворѣ.

Электроны въ растворѣ должны перенести въ

$$i = \frac{N_e + N_\mu}{N_e}$$ разъ

большее количество кинетической энергіи, нежели въ растворителѣ, ибо къ ихъ первоначальной энергіи прибавляется еще и кинетическая энергія растворенныхъ молекулъ. Соотвѣтственно этому теплопроводность и электропроводность въ растворѣ выразятся черезъ:

$$k' = \frac{1}{3} i\alpha N_e l' u',$$
$$\lambda' = \frac{e^2}{4i\alpha T} N_e l' u'.$$

Сопротивленіе тренія увеличилось въ сплавѣ; это выразится тѣмъ, что произведеніе:

$$l'u' < lu,$$

и уменьшается съ возрастаніемъ концентраціи раствора.

Уменьшеніе этого произведенія *сильнѣе повліяетъ на электропроводность, чѣмъ на теплопроводность*; это ясно изъ слѣдующихъ соотношеній:

$$\lambda' : \lambda = \frac{l'u'}{i} : lu,$$
$$k' : k = il'u' : lu,$$

въ которыхъ i всегда болѣе 1 и возрастаетъ съ концентраціей.

Для отношенія проводимостей получимъ:

$$\frac{\kappa'}{\lambda'} = \frac{4}{3}\left(\frac{i\alpha}{e}\right)^2 T;$$

формула показываетъ, что въ твердыхъ растворахъ оно больше, чѣмъ въ чистыхъ металлахъ; т. е. теорія требуетъ отступленія отъ закона Видемана и Франца именно въ ту сторону, какъ это въ дѣйствительности происходитъ. Изъ формулы слѣдуетъ, что измѣненіе отношенія проводимостей пропорціонально абсолютной температурѣ, какъ и для чистыхъ металловъ. До нѣкоторой степени это и подтверждается измѣреніями Гардебека для разведенныхъ растворовъ.

Теорія Шенка даетъ возможность опредѣлить новымъ путемъ число электроновъ въ металлѣ N_e, пользуясь значеніемъ отношенія проводимостей $\frac{\kappa}{\lambda}$ въ чистомъ растворителѣ и въ растворѣ. Не трудно вывести соотношеніе:

$$i = \frac{N_e + N_\mu}{N_e} = \sqrt{\frac{\kappa'}{\lambda'} : \frac{\kappa}{\lambda}}.$$

Отсюда, зная концентрацію N_μ растворенныхъ молекулъ, легко вычислить N_e.

Шенкъ далѣе объясняетъ возникновеніе термоэлектрической силы для пары: разбавленный растворъ—растворитель. Изъ упомянутаго выше факта, что твердый растворъ въ большинствѣ случаевъ заряжается въ нагрѣтомъ спаѣ положительно, вытекаетъ, какъ будто, заключеніе, что онъ богаче электронами, нежели растворитель. Это противорѣчило бы основному положенію Шенка о равенствѣ числа свободныхъ электроновъ въ обѣихъ средахъ. Противорѣчіе устраняется, если принять во вниманіе, что давленіе электроновъ въ твердомъ растворѣ больше, нежели въ чистомъ металлѣ, ибо на нихъ распредѣляется и кинетическая энергія растворенныхъ молекулъ. Это возросшее давленіе и послужитъ причиной возникновенія разности потенціаловъ. Въ данномъ случаѣ можно примѣнить принципы, прилагаемые въ электролитическихъ концентраціонныхъ цѣпяхъ. Отношеніе кинетической энергіи электроновъ раствора и чистаго металла равно i : 1, и на 1° разности температуръ спаевъ мы получимъ термоэлектродвижущую силу:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{R}{e}\log_n i = \frac{R}{e}\log_n \frac{N_e + N_\mu}{N_e}. \qquad (63)$$

Формула эта тождественна съ формулой Лоренца; это станетъ ясно, если вмѣсто $\frac{2}{3}\alpha$ подставить R, обозначающее газовую константу. Выражая i, по предыдущему, черезъ отношеніе проводимостей, придадимъ формулѣ иной видъ:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{R}{e} \log_n \sqrt{\frac{\kappa'}{\lambda'} : \frac{\kappa}{\lambda}} = \frac{R}{2e} \log_n \left(\frac{\kappa'}{\lambda'} : \frac{\kappa}{\lambda} \right).$$

Чтобы получить dE въ вольтахъ, подставляемъ R = 8,317 ваттъ, e = 96540 кулоновъ; переходя еще отъ натуральныхъ логариѳмовъ къ Бригговымъ, будемъ имѣть:

$$dE = 0{,}000099 \log \left(\frac{\kappa'}{\lambda'} : \frac{\kappa}{\lambda} \right) \text{ вольтъ}$$

$$= 99 \log \left(\frac{\kappa'}{\lambda'} : \frac{\kappa}{\lambda} \right) \text{ микровольтъ.} \qquad (64)$$

Данныя Егера и Диссельгорста для dE нѣкоторыхъ твердыхъ растворовъ согласуются по знаку и порядку величины съ вычисленными по этой формулѣ. Бернулли [1]) произвелъ, по предложенію Шенка, опредѣленіе термоэлектрическихъ силъ для образцовъ разведенныхъ твердыхъ растворовъ, изслѣдованныхъ Гардебекомъ, и нашелъ удивительно хорошее численное согласіе опыта съ вычисленіями.

Мы видимъ, такимъ образомъ, что теорія Шенка объясняетъ въ общемъ свойства твердыхъ металлическихъ растворовъ, и для нѣкоторыхъ изъ нихъ даетъ количественныя соотношенія, согласныя съ результатами опыта. Однако ошибочно было бы думать, что она исчерпываетъ вполнѣ вопросъ о природѣ сопротивленія твердыхъ растворовъ.

Гюртлеръ [2]) указалъ на то, что по теоріи Шенка дѣйствительное сопротивленіе сплава W должно получиться изъ сопротивленія W_1, расчитаннаго аддитивно, помноженіемъ на нѣкоторый коэффиціентъ, между тѣмъ какъ на дѣлѣ къ W_1, прибавляется добавочное сопротивленіе W_2, совершенно отъ W_1 не зависящее, и для большого количества сплавовъ не зависящее отъ температуры.

Теорія Шенка не даетъ возможности судить о температурномъ коэффиціентѣ сопротивленія твердыхъ растворовъ. Въ этомъ отношеніи она не оказалась счастливѣе старой теоріи Рэлея-Либенова.

Въ вопросѣ о возрастаніи сопротивленія она указываетъ лишь на аналогію съ газовыми смѣсями, между тѣмъ природа этого возрастанія остается не выясненной.

Теорія Шенка приходитъ къ положенію, что въ растворѣ упругость электронной среды больше, нежели въ растворителѣ, и это не можетъ не вызвать удивленія, ибо именно въ растворахъ всегда происходитъ паденіе упругости пара. Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ, конечно, совершенно своеобразную среду, но все же это представляется неожиданнымъ [1]).

Теорія Шенка, наконецъ, игнорируетъ явленія, наблюдаемыя при соприкосновеніи разнородныхъ металловъ, которыя легли въ основу выводовъ Рэлея-Либенова. Я разумѣю въ данномъ случаѣ разность потенціаловъ при соприкосновеніи; и мнѣ кажется, что не разсматривать вовсе этого явленія нельзя, разъ ужъ мы исходимъ изъ представленія о неоднородности твердаго раствора, хотя бы и молекулярной.

Дополненіе теоріи электропроводности сплавовъ и природа твердыхъ металлическихъ растворовъ. Мы видимъ, такимъ образомъ, что существующія до настоящаго времени теоріи электрическихъ свойствъ сплавовъ не даютъ объясненія различія въ свойствахъ температурнаго коэффиціента сопротивленія опредѣленныхъ соединеній и твердыхъ растворовъ, которое обнаружено экспериментальнымъ матеріаломъ, добытымъ настоящей работой. Между тѣмъ, выясненіе физической причины этого различія представляло бы интересъ въ химическомъ отношеніи, ибо тѣсно связано съ вопросомъ о различіи природы этихъ двухъ продуктовъ взаимодѣйствія веществъ. Поэтому, понятно и въ химикѣ настойчивое стремленіе искать эту физическую причину. Далѣе я излагаю нѣкоторыя соображенія по этому поводу.

Я исхожу изъ основного уравненія Либенова для сплавовъ:

$$C_0 (1 + \gamma t) = A_0 (1 + \alpha t) + B_0 (1 + \beta t),$$

которое, какъ уже сказано выше, выражаетъ дѣйствительный характеръ возрастанія сопротивленія въ твердыхъ растворахъ, и задаюсь вопросомъ, не представляетъ ли неоднородность проводника, приближающаяся къ неоднородности молекулярной, еще новой причины для возникновенія добавочнаго сопротивленія B_0, помимо обратной термоэлектродвижущей силы. Къ постановкѣ этого вопроса мы уже пришли, обсуждая теорію Рэлея-Либенова.

Мнѣ кажется, что электронная теорія проводимости металловъ можетъ указать на новую причину возникновенія такого добавочнаго сопротивленія.

---

[1]) A. L. Bernoulli, Ann. d. Phys. **33**, 690, 1910.

[2]) W. Geurtler, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 445, 1907. Jahrb. d Rad. und Elektron. **5**, 72, 1908.

[1]) *Примѣчаніе при корректурѣ.* Бернулли (A. L. Bernoulli, Ann. d. Phys. **35**, 162, 1911) въ только что появившейся статьѣ выводитъ формулу Шенка, основываясь на законѣ Бабо, т. е. принимаетъ пониженіе давленія электроновъ при раствореніи посторонних молекулъ въ металлѣ; это приводитъ къ измѣненію знака въ формулѣ Шенка; и по указанію Кенигсбергера Бернулли признаетъ, что первоначальная формула Шенка заключала ошибку въ знакѣ. По моему мнѣнію, она справедлива, если принять во вниманіе отрицательный зарядъ электрона.

Если привести въ соприкосновеніе два металла A и B при одинаковой температурѣ, и концентраціи свободныхъ электроновъ, а слѣдовательно и давленіе ихъ въ металлахъ, неодинаковы, напр. въ A больше, чѣмъ въ B, то электроны изъ металла A будутъ перетекать въ металлъ B. Они несутъ съ собою отрицательный зарядъ; поэтому металлъ B зарядится отрицательно, A—положительно. Притягивающее дѣйствіе положительнаго электричества въ металлѣ A будетъ постепенно затруднять отдѣленію электроновъ отъ него, и переходъ электроновъ прекратится совершенно, когда притяженіе ихъ положительнымъ электричествомъ металла A и отталкиваніе отрицательнымъ металла B какъ разъ уравновѣсятъ дѣйствіе разности давленій. Положительный зарядъ въ A и отрицательный въ B находятся у самой поверхности раздѣла [1]). Такой двойной слой электричества, образующійся согласно Дж. Дж. Томсону [2]) на поверхности металлическаго проводника, препятствуетъ электронамъ разсѣяться изъ металла въ среду, окружающую его, ибо паденіе потенціала отъ одной поверхности слоя до другой таково, что работа, необходимая для перенесенія электрона черезъ двойной слой, равняется работѣ, которую нужно совершить надъ электрономъ, чтобы перевести его отъ большаго давленія внутри металла къ нисшему давленію внѣ его.

Неоднородный проводникъ представляетъ собою, такимъ образомъ, какъ бы отдѣльныя ячейки, внутри которыхъ движутся электроны, и переходъ ихъ изъ одной ячейки въ другую затрудненъ двойнымъ слоемъ электричества. Точный расчетъ вліянія двойного слоя на величину свободнаго пути электрона сопряженъ съ большими трудностями. Я постараюсь представить упрощенную схему явленія. Перейдя изъ перваго металла во второй черезъ двойной слой, электронъ прерываетъ путь, свойственный электронамъ перваго металла, и начинаетъ движеніе, характеризующееся длиною свободнаго пути, присущей электронамъ второго металла; то же произойдетъ при переходѣ электрона изъ второго металла въ первый. При стаціонарномъ состояніи каждый электронъ, переставшій двигаться въ ячейкѣ перваго металла, замѣняется новымъ электрономъ, начавшимъ движеніе въ ней въ роли электрона перваго металла. Характеръ явленія будетъ таковъ, что электроны какъ бы не выходятъ за предѣлы ячейки каждаго металла. И въ первомъ приближеніи вліяніе двойного слоя можно уподобить упругой твердой оболочкѣ, преграждающей переходъ электроновъ отъ одного металла къ другому.

Пока размѣры ячейки велики по сравненію со средней длиной свободнаго пути, двойной слой не повліяетъ замѣтно на величину послѣдняго. Если же размѣры ея станутъ того же порядка, что и длина пути, то послѣдняя должна уменьшиться внутри ячейки, а это вызоветъ уменьшеніе электропроводности и теплопроводности. На увеличеніе сопротивленія весьма тонкихъ металлическихъ пленокъ вслѣдствіе этой причины указывалъ Дж. Дж. Томсонъ, и это наблюдали Паттерсонъ и Лонгденъ (гл. III стр. 251). Нашъ проводникъ окажется состоящимъ изъ элементовъ, электропроводность и теплопроводность которыхъ меньше, нежели въ случаѣ, когда элементы эти занимаютъ бо̀льшій объемъ.

Итакъ, въ неоднородномъ проводникѣ, образованномъ изъ элементовъ, размѣры которыхъ того же порядка, что и длина свободнаго пути электрона, возникаетъ причина паденія электропроводности и теплопроводности, состоящая въ уменьшеніи длины свободнаго пути электрона.

Если сравнить Паттерсоновскія величины l изъ таб. XVII (стр. 251) съ размѣрами объема, занимаемаго атомами, помѣщенными въ таб. XVIII (стр. 252), то окажется, что проводникъ, обладающій неоднородностью молекулярнаго порядка, удовлетворялъ бы этому условію.

Мы приходимъ, такимъ образомъ, къ новой причинѣ возникновенія добавочнаго сопротивленія въ проводникахъ съ неоднородностью порядка молекулярнаго.

Разсмотримъ свойства этого добавочнаго сопротивленія, исходя изъ развитаго выше упрощающаго представленія о вліяніи двойного слоя на величину свободнаго пути. Это упрощеніе позволитъ примѣнять для расчетовъ формулы кинетической теоріи газовъ.

Средняя длина пути l газовыхъ молекулъ, заключенныхъ въ числѣ N въ объемѣ V, выдѣленномъ внутри среды того же газа, выразится, по Клаузіусу [1]), черезъ

$$l = \frac{V}{N\pi\sigma^2} \cdot \frac{\bar{u}}{\bar{r}},$$

гдѣ σ представляетъ радіусъ сферы дѣйствія моле-

[1]) См. Дж. Дж. Томсонъ, Корпускулярная теорія, стр. 69
[2]) J. J. Thomson, Rapports près. au Congrès de Physique a Paris en 1900, III, 148.

[1]) R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 2 Aufl., Braunschweig, 1891, Bd. III, стр. 63, форм. (12).

кулъ, а $\bar{u}$ и $\bar{r}$, соотвѣтственно среднюю абсолютную и среднюю относительную скорость молекулъ.

Если тотъ же объемъ газа заключенъ въ твердую оболочку, то послѣдняя будетъ вліять на число ударовъ молекулъ въ единицу времени, и мы получимъ для средней длины пути l' выраженіе [1]):

$$l' = \frac{4 \cdot V \cdot \bar{u}}{N 4\pi\sigma^2 \bar{r} + S\bar{u}},$$

гдѣ S внутренняя поверхность оболочки; формула эта вытекаетъ изъ болѣе общей, выведенной Клаузіусомъ, если пренебречь объемомъ, занимаемымъ молекулами, что при нашемъ приблизительномъ расчетѣ вполнѣ возможно.

Эти два выраженія даютъ:

$$\frac{l'}{l} = \frac{4}{4 + \frac{S}{N\pi\sigma^2}\frac{\bar{u}}{\bar{r}}} = \frac{1}{1 + \frac{S}{4V}\cdot\frac{V}{N\pi\sigma^2}\frac{\bar{u}}{\bar{r}}} = \frac{1}{1 + \frac{Sl}{4V}},$$

отсюда

$$l' = l\frac{1}{1 + \frac{Sl}{4V}}.$$

Отношеніе поверхности тѣла къ его объему $\frac{S}{V}$ можно представить въ видѣ $\frac{a}{L}$, гдѣ a численный множитель, а L—линейный размѣръ тѣла, и тогда получимъ:

$$l' = l\frac{1}{1 + \frac{al}{4L}}. \qquad (65)$$

Это выраженіе отредѣляетъ длину средняго пути молекулъ въ объемѣ, ограниченномъ оболочкой, въ функціи первоначальной длины пути, когда эта оболочка отсутствовала. Первая величина меньше второй, и тѣмъ ближе къ ней, чѣмъ больше линейные размѣры L нашего объема по сравненію съ первоначальной длиной средняго пути l.

Всѣ электронныя теоріи даютъ для электропроводности выраженіе вида [стр. 245 форм. (24)]:

$$\lambda = A\frac{1}{\alpha T}e^2 N l u,$$

и только численный коэффиціентъ A имѣетъ неодинаковое значеніе у различныхъ авторовъ.

Обратная величина представитъ удѣльное сопротивленіе

$$\rho = \frac{\alpha T}{Ae^2 N l u}.$$

Удѣльное сопротивленіе ρ' того же металла, взятаго въ объемѣ, линейные размѣры котораго приближаются къ l, получится, если вмѣсто l подставить l':

$$\rho' = \frac{\alpha T}{Ae^2 N l \frac{1}{1 + \frac{al}{4L}}} = \frac{\alpha T}{Ae^2 N l u} + \frac{\alpha T}{Ae^2 N l u}\cdot\frac{al}{4L},$$

$$\rho' = \rho + \frac{\alpha T}{Ae^2 N l u}\cdot\frac{al}{4L}$$

Оно отличается отъ нормальнаго сопротивленія ρ появленіемъ добавочнаго сопротивленія B вида:

$$B = \frac{\alpha T}{Ae^2 N l u}\cdot\frac{al}{4L} \qquad (66)$$

въ формѣ слагаемаго въ полномъ согласіи съ основнымъ уравненіемъ Либенова.

Добавочное сопротивленіе получитъ каждый изъ компонентовъ, образующихъ сплавъ; поэтому и добавочное сопротивленіе всего сплава будетъ обладать тѣми же свойствами, что и B.

Выяснимъ зависимость его отъ температуры.

Дж. Дж. Томсонъ (см. глава III стр. 250) на основаніи разсмотрѣнія величины эффекта Томсона приходитъ къ выводу, что средняя длина свободнаго пути электрона обратно пропорціональна абсолютной температурѣ, т. е.

$$l = \frac{c}{T},$$

гдѣ c—постоянная величина.

Добавочное сопротивленіе тогда выразится формулой:

$$B = \frac{\alpha a c}{4ALe^2 N l u}, \qquad (67)$$

а такъ какъ произведеніе Nlu не зависитъ отъ температуры (глава III, стр. 244), то мы приходимъ къ замѣчательному выводу: *добавочное сопротивленіе, возникающее вслѣдствіе уменьшенія длины свободнаго пути электрона, не зависитъ отъ температуры.*

Въ этомъ выводѣ мы имѣемъ впервые теоретическое обоснованіе закона Матиссена и Фогта.

Развитыя здѣсь соображенія даютъ, такимъ образомъ, возможность предугадать наблюдаемыя въ дѣйствительности свойства добавочнаго сопротивленія, которыя не могли быть объяснены существовавшими теоріями.

Соображенія эти вовсе не исключаютъ теоретическихъ взглядовъ Рэлея-Либенова и Шенка. Они служатъ, собственно говоря, развитіемъ первыхъ и дополненіемъ вторыхъ. Рэлей и Либеновъ указали на существованіе въ неоднородномъ проводникѣ, такъ

[1]) R. Clausius, l. c. стр. 69 форм. (25); въ этой формулѣ мы пренебрегаемъ объемомъ, занимаемымъ молекулами.

сказать, кинетической причины паденія проводимости, появляющейся при прохожденіи тока; я нахожу, что съ приближеніемъ степени неоднородности къ неоднородности порядка молекулярнаго къ кинетической причинѣ паденія проводимости прибавляется еще и, такъ сказать, статическая причина, существующая въ проводникѣ и до прохожденія тока. Поэтому объясненіе отступленія твердыхъ растворовъ отъ закона Видемана и Франца въ сторону возрастанія отношенія проводимостей, даваемое, какъ указалъ Дж. Дж. Томсонъ, теоріей Рэлея-Либенова, остается въ полной силѣ. Нѣтъ основанія отрицать и Шенковской схемы возникновенія термоэлектродвижущихъ силъ въ твердыхъ растворахъ, особенно разбавленныхъ.

Такимъ образомъ, представленіе молекулярной неоднородности твердыхъ металлическихъ растворовъ объясняетъ при помощи электронной теоріи ихъ электрическія свойства. Этотъ результатъ является аргументомъ въ пользу физическихъ теорій растворовъ, разсматривающихъ послѣдніе, какъ физическую смѣсь молекулъ, а раствареніе—какъ простой актъ диффузіи. Молекулярная неоднородность вовсе не исключаетъ возможности химическаго взаимодѣйствія въ средѣ раствора. Она указываетъ лишь на признаки различія опредѣленнаго соединенія и твердаго раствора, не касаясь чертъ сходства. Она можетъ обусловиться продуктами диссоціаціи непрочныхъ соединеній, образовавшихся въ растворѣ.

Уменьшеніе въ сплавѣ температурнаго коэффиціента сопротивленія по сравненію съ его величиною въ чистыхъ металлахъ указываетъ, съ развиваемой здѣсь точки зрѣнія, на молекулярную неоднородность сплава. Возможно ожидать диссоціированныхъ опредѣленныхъ соединеній и въ твердой средѣ. Они обладали бы малымъ температурнымъ коэффиціентомъ сопротивленія. Подобный примѣръ даетъ работа Броніевскаго [1]) объ электропроводности алюминіево-магніевыхъ сплавовъ. Температурный коэффиціентъ соединенія MgAl достигаетъ всего 0,0004. На діаграммѣ плавкости соединеніе окружено твердыми растворами, и Грубе [2]), получившій эту кривую, не могъ притти къ опредѣленному отвѣту на вопросъ о существованіи этого соединенія. Въ сплавахъ алюминія съ мѣдью [3]) и серебромъ [4]) мы имѣемъ, повидимому, еще примѣры такихъ соединеній.

Вольфг. Оствальдъ [1]) и П. П. фонъ Веймарнъ [2]) высказывали взглядъ на твердые кристаллическіе растворы, какъ на неоднородныя системы различной степени дисперсности.

Весьма интересно было бы изучить свойства температурнаго коэффиціента жидкихъ сплавовъ. Систематическія изслѣдованія въ этой области только лишь начинаются. Въ данномъ случаѣ дѣло осложнится тѣмъ, что коэффиціенты жидкихъ металловъ представляютъ большое разнообразіе. Для твердаго же состоянія общая картина явленія выясняется благодаря приблизительному постоянству коэффиціента элементовъ и опредѣленныхъ соединеній.

Отъ электронной теоріи слѣдуетъ ожидать разъясненія факта возрастанія сопротивленія опредѣленныхъ соединеній. Прежде всего возникаетъ вопросъ объ измѣненіи числа свободныхъ электроновъ при актѣ химическаго взаимодѣйствія. Отвѣтить на него можно изученіемъ термоэлектрическихъ явленій и явленія Пельтье въ металлидахъ. Мною уже начаты измѣренія въ этомъ направленіи. Я опредѣлилъ теплоту Пельтье для пары мѣди съ висмутидомъ магнія $Mg_3 Bi_2$ при помощи ледяного калориметра Бунзена. Оказалось, что число свободныхъ электроновъ уменьшилось послѣ реакціи.

Подобныя изслѣдованія физическихъ свойствъ опредѣленныхъ металлическихъ соединеній, въ связи съ электронной теоріей, позволятъ, быть можетъ, составить представленіе объ актѣ химическаго взаимодѣйствія въ этомъ простѣйшемъ случаѣ, руководствуясь указаніемъ Дм. Ив. Менделѣева, что „причина химической реакціи состоитъ въ физическихъ и механическихъ свойствахъ частицъ“.

Результаты и выводы.

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

Измѣрена электропроводность и ея температурный коэффиціентъ пяти системъ сплавовъ съ рѣзко выраженными опредѣленными соединеніями, природа которыхъ точно установлена, посредствомъ различныхъ металлографическихъ методовъ.

Выводы о химической природѣ сплавовъ на ос-

---

[1]) Witold Bronievski, C. R. **152,** 85, 1911.
[2]) Grube, Zeitschr. anorg. Chem. **49,** 80, 1906.
[3]) W. Bronievski, C. R. **149,** 853, 1909.
[4]) W Bronievski, C. R. **150,** 1754, 1910.

[1]) Wolfgang Ostwald, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, **1,** 331, 1907.
[2]) P. P. v. Weimarn, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, **7,** 35, 1910.

нованіи діаграммъ электропроводности совпадаютъ съ данными другихъ методовъ.

Методъ электропроводности оказался весьма чувствительнымъ по отношенію къ твердымъ растворамъ: изъ пяти изслѣдованныхъ системъ въ четырехъ обнаружено присутствіе ихъ; другими металлографическими методами они не были найдены.

При образованіи опредѣленнаго соединенія происходитъ сильное паденіе проводимости, какъ и при образованіи твердаго раствора.

Температурный коэффиціентъ опредѣленныхъ соединеній приблизительно таковъ же, какъ у чистыхъ металловъ; въ твердыхъ растворахъ всегда значительно меньше. Опредѣленныя соединенія относятся къ измѣненію температуры приблизительно такъ же, какъ элементы.

Разобраны существующія теоріи электропроводности сплавовъ.

Сдѣлана попытка теоретическаго объясненія различія въ свойствахъ температурнаго коэффиціента опредѣленныхъ соединеній и твердыхъ растворовъ, чего не даютъ существующія теоріи. Пользуясь электронной теоріей, удалось, при нѣкоторыхъ упрощающихъ допущеніяхъ, вывести свойства сопротивленія твердыхъ растворовъ и обосновать законъ Матиссена и Фогта, исходя изъ представленія о молекулярной неоднородности ихъ. Результатъ этотъ является новымъ аргументомъ въ пользу такого представленія о природѣ твердыхъ растворовъ.

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

С.-Петербургъ.
1911 г. Май.

Химическая Лабораторія Горнаго Института Императрицы Екатерины II.