32. Объ электропроводности металловъ и ихъ сплавовъ съ точекъ зрѣнія дисперсоидной химіи.

П. П. фонъ-Веймарна.

(Доложено 28 ноября).

§ 1. **Общія соображенія.**

Однимъ изъ основныхъ положеній дисперсоидной химіи является утвержденіе, что всѣ свойства, какъ физическія такъ и химическія, представляютъ функціи степени дисперсности данной дисперсной системы.

Необходимость такой зависимости съ полной очевидностью вытекаетъ изъ слѣдующихъ соображеній, которыя весьма просто формулированы Вильгельмомъ Оствальдомъ [1]).

Если мы обозначимъ „внутреннюю энергію", т. е. общую энергію за вычетомъ поверхностной энергіи черезъ J, а поверхностную энергію черезъ O, то общая энергія данной системы изобразится суммою J + O. Первая энергія пропорціональна объему v, вторая пропорціональна поверхности w системы. Слѣдовательно, считая J = iv, а O = gw, гдѣ i внутренняя энергія единицы объема, а g поверхностное натяженіе, общая энергія системы имѣетъ значеніе iv + gw.

Отсюда слѣдуетъ, что

общая энергія единицы объема равна:

$$i + \frac{w}{v} g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Изъ выраженія перваго видно, что въ виду малости величины g, вторымъ членомъ можно пренебрегать только при малой степени дисперсности $\left(\frac{w}{v}\right)$ и что при достаточно большомъ значеніи $\frac{w}{v}$, наоборотъ можно пренебрегать первымъ членомъ, ибо тогда вліяніе поверхностной энергіи становится господствующимъ [2]).

Вліяніе поверхностной энергіи на свойства вещества становится уже измѣримымъ, если хотя одно измѣреніе системы принимаетъ значеніе, близкое къ 10^{-5} см.

При оцѣнкѣ вліянія поверхностной энергіи на свойства, надо еще имѣть въ виду, что на поверхности стремятся сконцентрироваться всѣ вещества, понижающія поверхностное натяженіе.

Такое загрязненіе поверхности должно совершаться при измельченіи не вполнѣ чистаго вещества, (абсолютно чистыхъ веществъ не существуетъ) и будетъ, конечно, вліять на его свойства: напр., если мы измельчимъ не вполнѣ чистое твердое вещество, то заключающіяся въ немъ примѣси, хотя и медленно, но продиффундируютъ въ поверхностный слой и будутъ понижать напр. температуру плавленія.

Мною уже не разъ указывалось [1]), что при прогрессивномъ увеличеніи степени дисперсности всѣ свойства системы приближаются къ таковымъ же для жидкости.

Представляетъ, въ частности, интересъ разобрать, какъ будетъ измѣняться электропроводность металловъ и металлическихъ сплавовъ съ увеличеніемъ дисперсности системы.

Интересъ такого разбора долженъ возрасти, если указать на особо-тѣсную связь поверхностной и электрическихъ энергій.

Эта связь выражена очень удачно Вольфгангомъ Оствальдомъ [2]) въ слѣдующихъ выраженіяхъ: „На основаніи совершенно общихъ соображеній можно ожидать, что соотношенія между поверх-

---

[1]) В. Оствальдъ Grundriss. d. allg. Chemie. 4-ое нѣмецкое изданіе 530—531. (1909). Русское изданіе подъ редакціей П. П. фонъ Веймарна 640—641 (1911).

[2]) Вольфгангъ Оствальдъ Grundriss d. Kolloidchemie 2-ое нѣмецкое изданіе 88—89 (1911). Русское изданіе подъ редакціей П. П. фонъ Веймарна 94 (1911).

[1]) П. П. ф. Веймарнъ Koll-Zeitschr **1—9** (1909—1911), Koll-Beihefte **1—3** (1909—1911) Grundzüge d. Dispersoidchemie. 1 часть. Verlag von T. Steinkopff (1911) Dresden.

[2]) Вольфгангъ Оствальдъ Grundriss d. Kolloidchemie. Нѣмецкое изданіе 114—115; Русское изданіе 121.

ностными энергіями и электрической энергіей именно въ дисперсоидахъ будутъ играть большую роль. Большая часть извѣстныхъ намъ до настоящаго времени электрическихъ явленій имѣетъ мѣсто именно на поверхностяхъ, такъ какъ электрическая энергія, въ противоположность, напр. теплотѣ, имѣетъ стремленіе сосредоточиваться на поверхности тѣла. Такимъ образомъ, емкость полаго металлическаго конденсатора почти таже, что и емкость соотвѣтствующаго массивнаго тѣла. Поэтому электрическая энергія особенно легко и часто приходитъ во взаимодѣйствіе съ поверхностными энергіями".

Для дальнѣйшаго разбора намъ надо припомнить, что въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ при переходѣ металла въ жидкое состояніе происходитъ увеличеніе сопротивленія и уменьшенія температурнаго коэффиціента, хотя есть и исключенія изъ этого правила [1]).

Надо имѣть въ виду, что переходъ изъ твердаго состоянія въ жидкое отнюдь не всегда можно разсматривать, какъ простое исчезновеніе оріентировки молекулъ свойственной кристаллу и какъ пріобрѣтеніе удобоподвижности только вслѣдствіе потери оріентированности и уменьшенія молекулярнаго притяженія, ибо процессъ плавленія можетъ сопровождаться также диссоціаціей твердыхъ молекулъ и другими молекулярными измѣненіями.

Въ настоящей статьѣ я не буду касаться исключеній, дабы не усложнятъ основныхъ положеній разбираемаго вопроса.

§ 2. Вліяніе увеличенія степени дисперсности на электропроводность химически чистыхъ металловъ.

Представимъ себѣ, что мы имѣемъ сплошной кусокъ, напр. одинъ киллограммъ какого нибудь химически чистаго металла.

Простое микроскопическое изслѣдованіе шлифа такого металла приведетъ насъ къ заключенію, что кромѣ внѣшней поверхности, отграничивающей кусокъ металла отъ окружающаго пространства имѣется еще внутренняя поверхность, представляющая мѣста соприкосновенія отдѣльныхъ кристаллическихъ индивидуумовъ или зеренъ, изъ тѣснаго [1]) соположенія которыхъ и образуется массивный кусокъ металла.

Исходя изъ чисто геометрическихъ основаній [1]) мы должны приписать этой внутренней поверхности свойства приближающія ее, въ смыслѣ оріентировки молекулъ, къ жидкости:

Дѣйствительно, разсматриваемая внутренняя поверхность есть геометрическое мѣсто соприкосновенія поверхностей неправильно расположенныхъ кристаллическихъ зеренъ.

Отсюда ясно, что молекулы поверхностей этихъ соприкасающихся зеренъ не будутъ параллельны другъ другу, не будутъ оріентированы правильно, ибо очевидно, что если онѣ были бы правильно оріентированы, то не было бы поверхности раздѣла и мы имѣли бы одинъ сплошной кристаллъ.

Кромѣ того разсматриваемая внутренняя поверхность приближается къ жидкости и въ смыслѣ уменьшенія [2]) плотности.

Дѣйствительно, хотя поверхности двухъ сосѣднихъ зеренъ и тѣсно соприкасаются, но не такъ плотно, какъ если бы молекулы соприкасающихся поверхностей были бы строго оріентированы, т. е. если бы напр. два сосѣднихъ зерна срослись бы въ цѣлый кристаллъ.

Если въ смыслѣ оріентированности и плотности внутренняя поверхность приближается къ жидкости, то она существенно отличается отъ послѣдней отсутствіемъ удобоперемѣщаемости молекулъ [3]).

Когда зерна, составляющія кусокъ металла, становятся достаточно малыми, т. е. когда внутренняя поверхность или степень дисперсности становятся достаточно большими [4]), тогда общая энергія единицы объема разсматриваемой системы должна уже выражаться формулой вида:

$$i+\frac{w}{v}\cdot g.$$

Какъ уже говорено выше, обыкновенныя жидкости, по большей части, обладаютъ большимъ сопротивленіемъ чѣмъ твердыя вещества и очень малымъ температурнымъ коэффиціентомъ.

Поэтому съ развитіемъ внутренней поверхности,

---

1) Landolt-Börnstein. Phisik-chem. Tabellen. Изданіе 3 (1905). K. Baedeker Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern Braunschweig (1911).

2) Чтобы не усложнять изложенія я не касаюсь возможнаго образованія пустотъ между зернами. Сравни: П. П. фонъ Веймарнъ «Къ систематикѣ аггрегатныхъ состояній матеріи» Журн. Русск. Хим. О-ва **43**. 1477—1502 (1911) Kolloidchem. Beihefte **3** (1911—1912).

1) Подробнѣе объ этомъ см. П. П. фонъ Веймарнъ «Къ систематикѣ аггрегатныхъ состояній матеріи» l. c.

2) Дѣйствительно, въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ, при плавленіи плотность уменьшается.

3) Это отличіе весьма существенно (см. ниже).

4) Вмѣстѣ съ возрастаніемъ степени дисперсности происходитъ уменьшеніе степени оріентированности системы; подробнѣе въ моей статьѣ: «Къ систематикѣ аггрегатныхъ состояній матеріи» l. c.

сопротивленіе должно увеличиваться, а температурный коэффиціентъ уменьшаться [1]).

Измѣряемое сопротивленіе ρ должно представлять сумму двухъ величинъ ρ_v и ρ_o, первая зависитъ отъ объема и представляетъ обычное сопротивленіе грубо-дисперснаго металла, а вторая зависитъ отъ поверхностной энергіи:

$$\rho = \rho_v + \rho_o \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

или $\rho\,(1+\gamma t) = \rho_v\,(1+\alpha t) + \rho_o\,(1+\beta t)$ . . (III

если γ, α и β температурные коэффиціенты. Уравненіе II и III по внѣшнему виду тождественны съ основнымъ уравненіемъ Либеновской теоріи электропроводности сплавовъ, представляющихъ твердые растворы, въ которомъ сопротивленіе перваго слагаемаго вычисляется аддитивно изъ сопротивленія компонентовъ, а второе, такъ называемое кажущееся или добавочное сопротивленіе [2]).

Не трудно показать, что въ разбираемомъ случаѣ дисперсныхъ системъ, долженъ имѣть мѣсто, какъ и у сплавовъ дающихъ твердые растворы, законъ, аналогичный закону Матиссена и Фотта, т. е. добавочное сопротивленіе ρ_o, возникающее вслѣдствіе увеличенія поверхностной энергіи въ системѣ приблизительно не зависитъ отъ температуры ($\beta = 0$).

Дѣйствительно, появленіе добавочнаго сопротивленія вызывается увеличеніемъ поверхностной энергіи системы, именно вслѣдствіе увеличенія фактора емкости этой энергіи т. е. внутренней поверхности, величина которой, въ виду малости коэффиціента расширенія твердыхъ веществъ, измѣняется мало съ температурой.

Надо еще имѣть въ виду, что факторъ интенсивности поверхностной энергіи малъ [3]) (см. выше), и что только, благодаря значительной величинѣ фактора емкости, поверхностная энергія разсматриваемыхъ здѣсь системъ пріобрѣтаетъ большія значенія.

Внутренняя поверхность, о которой здѣсь идетъ рѣчь, какъ ясно изъ всего вышеизложеннаго, отличается существенно отъ жидкости отсутствіемъ удобоподвижности, вслѣдствіе значительнаго сцѣпленія молекулъ (большаго поверхностнаго натяженія) и это должно отозваться на температурномъ коэффиціентѣ поверхностнаго натяженія, который будетъ весьма малъ, какъ это легко экстраполировать изъ таблицы:

	Поверхн. натяж. $\alpha_0 \frac{mg}{mm}$	Темп. коэфф. β.
Эфиръ	1,971	0,01171
Спиртъ . . .	2,585	0,008837
Вода	8,26	0,002254

Изъ всего этого ясно, что въ разбираемыхъ случаяхъ поверхностная энергія и вмѣстѣ съ нею и добавочное сопротивленіе почти не будутъ зависѣть отъ температуры [1]).

Итакъ мы должны придти къ заключенію, что съ возрастаніемъ степени дисперсности сопротивленіе химически чистыхъ металловъ должно возрастать, а температурный коэффиціентъ уменьшаться и что добавочное сопротивленіе приблизительно не зависитъ отъ температуры.

Надо еще добавить, что при большомъ запасѣ поверхностной энергіи будетъ происходить самопроизвольное уменьшеніе степени дисперсности системы, связанное съ самопроизвольнымъ уменьшеніемъ сопротивленія и увеличеніемъ температурнаго коэффиціента.

§ 3. Вліяніе степени дисперсности на электропроводность сплавовъ, представляющихъ механическое сопоставленіе кристалловъ компонентовъ.

На основаніи тѣхъ же соображеній, что и въ § 2 мы можемъ написать:

$$\rho\,(1+\gamma t) = \rho_v\,(1+\alpha t) + \rho_0\,(1+\beta t)$$

гдѣ ρ — измѣряемое сопротивленіе, ρ_v — сопротивленіе, вычисляемое аддитивно изъ сопротивленія компонентовъ, ρ_o—добавочное сопротивленіе, зависящее отъ поверхностной энергіи, оно можетъ быть вычислено, вѣроятно, лишь приблизительно аддитивно изъ сопротивленій компонентовъ въ высоко-дисперсномъ состояніи, въ виду возможныхъ измѣненій поверхностнаго натяженія отъ соприкосновенія разнородныхъ поверхностей.

---

[1]) Опыты съ тонкими пленками (Baedeker, l. c.) можно бы конечно истолковать какъ подтвержденіе вышесказаннаго, если бы существовала увѣренность, что отдѣльныя зерна этихъ пленокъ тѣсно соприкасаются и не загрязнены посторонними веществами. Въ настоящей статьѣ говорится не только о металлическихъ пленкахъ, а вообще о кускахъ металловъ, составленныхъ изъ тѣснаго соположенія высоко-дисперсныхъ зеренъ.

[2]) О теоріяхъ электропроводности сплавовъ см. Baedeker l. c. и диссертацію Н. И. Степанова. Извѣстія Горнаго Института **3** (1911). Въ обоихъ сочиненіяхъ подробно указана литература.

[3]) Хотя у твердыхъ веществъ надо считать поверхностное натяженіе большимъ чѣмъ у жидкостей, но все же оно остается малой величиной. Это ясно изъ того, что растворимость $BaSO_4$ начинаетъ замѣтно измѣняться лишь для зеренъ меньшихъ 1,8μ. (Гюлеттъ Z. f. physik Chemie **37**. 398. (1901).

[1]) Но будетъ зависѣть отъ времени (см. ниже), ибо дисперсность съ теченіемъ времени измѣнится.

Всѣ выводы § 2 сохраняютъ силу и для разбираемаго здѣсь случая.

§ 4. Объ электропроводности грубо-дисперсныхъ сплавовъ, представляющихъ твердые растворы [1]).

Каждый кристаллъ такихъ сплавовъ представляетъ высоко-дисперсную систему, ибо растворенные въ немъ молекулы, безразлично, будемъ ли мы считать даютъ ли они сольваты или нѣтъ, являются причиной неоднородности и нарушаютъ въ извѣстной степени оріентировку молекулъ кристаллической дисперсіонной среды и тѣмъ вызываютъ возникновеніе чрезвычайно сильно развитой внутренней поверхности.

На основаніи соображеній § 2 вполнѣ ясно, что добавочный членъ формулы Либенова вызывается поверхностной энергіей и вполнѣ понятна независимость отъ температуры этого добавочнаго сопротивленія. (Законъ Матиссена и Фогта).

Надо замѣтить, что твердые растворы при пониженіи температуры, становясь пересыщенными, болѣе или менѣе медленно (очень большое внутреннее треніе твердой дисперсіонной среды) выдѣляютъ дисперсную фазу въ грубо-дисперсномъ видѣ, что связано, конечно, съ уменьшеніемъ сопротивленія и увеличеніемъ температурнаго коэффиціента, который, по причинамъ, выясненнымъ выше, малъ для твердыхъ растворовъ съ почти молекулярно-дисперсной дисперсной фазой.

Легко понять (§ 2 и § 3), что если мы будемъ уменьшать величину кристалловъ, представляющихъ твердый растворъ, то придемъ къ высоко-дисперсной системѣ, близкой по свойствамъ къ разобраннымъ въ § 3.

§ 5. Сплавы, представляющіе твердые растворы и электронная теорія [2]).

Было сдѣлано не мало попытокъ (Оствальдъ, Либеновъ, Рэлей, Шенкъ, Рике, Степановъ) какъ для объясненія появленія добавочнаго сопротивленія различными электрическими явленіями, разыгрывающимися на поверхности [явленіе Нельтье контактное [1]) электричество (Степановъ, l. c.) и проч.], такъ и для освѣщенія этого съ электронной точки зрѣнія.

Врядъ ли можно сомнѣваться въ томъ, что поверхностныя электрическія явленія играютъ здѣсь извѣстную роль, однако весьма трудно дать себѣ отчетливое представленіе о ихъ характерѣ при высокой степени дисперсности.

Что же касается электронныхъ объясненій разсматриваемаго явленія, то по моему мнѣнію, всѣ они будутъ искусственны до тѣхъ поръ, пока не будетъ разработана кинетика электроновъ въ оріентированномъ и неоріентированномъ [2]) молекулярномъ пространствѣ и особенно, для случаевъ перехода электроновъ изъ одного пространства въ другое.

Вѣроятно длина свободнаго пути электроновъ будетъ меньше въ неоріентированномъ молекулярномъ пространствѣ, чѣмъ въ оріентированномъ, что и вызоветъ уменьшеніе электропроводности.

§ 6. Электропроводность грубо-дисперсныхъ металловъ при очень низкихъ температурахъ.

Какъ извѣстно Мейлинкъ и Клей [3]) показали, что при очень низкихъ температурахъ температурный коэффиціентъ сопротивленія нѣкоторыхъ металловъ начинаетъ уменьшаться.

Въ только что появившейся работѣ [4]) I. Клей приходитъ къ выводу, что сопротивленіе металловъ приближается асимптомически къ значенію, которое пропорціонально загрязненію и при полной (практически) чистотѣ металловъ это значеніе исчезающе мало.

Кромѣ того I. Клейемъ на сплавахъ золота съ серебромъ подтвержденъ законъ Матиссена и Фогта въ широкомъ интервалѣ температуры, при чемъ отмѣчена тенденція къ незначительному увеличенію добавочнаго сопротивленія при самыхъ низкихъ температурахъ (nur bei tiefsten Temperaturen schien er etwas grösser werden zu wollen) [5]).

Изъ этого можно заключить (см. § 4), что при

---

[1]) См. П. П. фонъ-Веймарнъ. Kristallinische feste Lösungen als disperse Systeme verschiedenen Dispersitätsgrades. Koll.-Zeitsch. **7**. 35 (1910).

[2]) Литературу см. напр. у Baedeker'a l. c.

[1]) О современномъ состояніи спора между контактной и химической теоріями см. Вильгельмъ Оствальдъ «Основы Физической Химіи». Переводъ подъ редакціей П. П. фонъ-Веймарна стр. 619—620 и О. Хвольсонъ «Курсъ Физики». Томъ IV, стр. 178 и слѣдующія.

[2]) Вспомнимъ, что электропроводность въ кристаллахъ измѣняется въ зависимости отъ направленія, что ясно доказываетъ зависимость отъ оріентировки молекулъ.

[3]) Литературу см. Baedeker l. c.

[4]) J. Clay. Jahrb. d. Rad. und Elek **8**. 383 (1911).

[5]) 400 l. c.

достаточно низкой температурѣ остается только сопротивленіе, вызываемое поверхностной энергіей (неоднородностью системы), почти независимое отъ температуры.

Тенденцію къ возрастанію его при самыхъ низкихъ температурахъ слѣдуетъ объяснять возрастаніемъ поверхностной энергіи на границѣ соприкосновенія молекулъ дисперсной фразы съ дисперсіонной средой, сдѣлавшимся замѣтнымъ при низкой температурѣ.

§ 7. Электрическій ультрамикроскопъ.

Ультрамикроскопическій методъ въ его настоящей формѣ неприложимъ къ непрозрачнымъ веществамъ, какъ металлы; поэтому очень было бы важно установить зависимость между добавочнымъ сопротивленіемъ или температурнымъ коэффиціентомъ и поверхностной энергіей.

Экспериментально, хотя и съ нѣкоторыми трудностями, это можно было бы установить, опредѣляя сопротивленіе спрессованныхъ въ пустотѣ высокодисперсныхъ ч и с т ы х ъ металлическихъ порошковъ.

Понятно, что если бы такая зависимость была установлена, то опредѣленіе электропроводности представляло бы электрическій ультрамикроскопъ для металловъ и ихъ сплавовъ и притомъ очень чувствительный.