pojemność dielektryka określają wyłącznie warstwy nieprzewodzące. Załóżmy, że mamy n takich warstw i pojemność każdej z nich jest C. Wtedy $\frac{C}{n}$ wyrazi pojemność układu; liczbę n musimy uważać za bardzo dużą.

Działaniem czynnika jonizacyjnego powstają w dielektryku liczne jony: możemy przypuścić, że poruszają się one z większą swobodą, niż jony prądu samoistnego. Większość przedziałów między warstwami lub ziarenkami nie stanowi już teraz nieprzebytej tamy dla ruchu jonów. Mimo to niektóre warstwy przejściowe zachowują własność nieprzenikliwości dla jonów. Nadmienię np., że elektrony, znajdujące się w stanie wolnym w metalu, nie mogą w zwykłych warunkach wydostać się z niego nazewnątrz. Niemniej trudno według wszelkiego prawdopodobieństwa zmusić jony do przekroczenia powierzchni dielektryka. Przypuśćmy więc, że w dielektryku zjonizowanym zostaje m warstw nieprzenikliwych. Wtedy pojemność, którą ładuje prąd jonizacyjny, będzie $\frac{C}{m}$. Stosunek pojemności, odpowiadających przewodnictwu jonizacyjnemu i samoistnemu, wyraża się przez $\frac{n}{m}$. Jestto liczba wielka, jeśli m jest małe w porównaniu do n. To znaczy, że w dielektryku zjonizowanym ilość wprawionej w ruch elektryczności będzie $\frac{n}{m}$ razy większa, niż w dielektryku, pozostającym w stanie naturalnym.

W Kijowie, 19 Czerwca 1912.

WITOLD BRONIEWSKI.

O elektrycznych własnościach stopów glinu.[1]

(Sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium).

WSTĘP.

Budowa stopów. Ilość faz. Bezpośrednie metody badań (mikrografia, i metoda chemiczna). Pośrednie metody badań (topliwość, gęstość, rozszerzalność i twardość). Metody elektryczne. Plan pracy.

Systematyczne badanie stopów rozpoczęto zaledwie przed laty dwudziestu. Poprzednie wyobrażenia o budowie stopów były bardzo niewyraźne, gdyż porównywano stopy czasami do ciał niekrystalicznych, jak szkło, to znów twierdzono, bez dostatecznych podstaw, że zawierają znaczną ilość związków chemicznych. Dzięki licznym i systematycznym pracom z lat ostatnich, wiadomości nasze o własnościach stopów, zwłaszcza zaś stopów binarnych, złożonych z dwu metali, zaliczone być mogą do najlepiej opracowanych działów Chemii ogólnej. Szybki ten wynik zawdzięczamy poczęści zastosowaniu praw Mechaniki chemicznej do badania stopów, poczęści różnorodności metod, któremi równolegle te badania przeprowadzano.

Budowa. Wszystkie stopy, jak i wszystkie metale są ciałami krystalicznemi w stanie stałym. Ze względu na swą budowę podzielone być mogą na niewielką liczbę działów. Tak więc, gdy dwa metale stopione ze sobą rozpuszczają się w stanie ciekłym we wszystkich stosunkach, utworzyć one mogą w stanie stałym związki chemiczne, roztwory stałe i mieszaniny.

[1]) Rozprawa ta, w szczuplejszym nieco zakresie, uwieńczona została przez Paryską Akademię Umiejętności (1910 r.). Po francusku ukazała się jako rozprawa doktorska (1911 r.), ma się też ukazać w „Annales de chimie et de physique" (1912 r.).

Tworzenie się związków chemicznych. Jest to jakby nowy metal, a własności jego fizyczne i chemiczne mogą być zupełnie odmienne od własności metali, z których się składa.

Związek chemiczny jest „składnikiem“, jak metal, tak że stopy, zawarte pod względem składu pomiędzy dwoma związkami chemicznymi, mogą być uważane za stopy binarne, w których związki chemiczne grają rolę metali. Jak metale, związki chemiczne mogą tworzyć pomiędzy sobą i z metalami roztwory stałe i mieszaniny.

Związki chemiczne mogą posiadać wytrzymałość mechaniczną większą od metali, które je składają ($AlCu_3$), ale w znacznej większości przypadków są one bardzo kruche, tak że od ich istnienia pochodzi kruchość niektórych stopów.

Tworzenie się roztworów stałych. Roztwór ciekły metalu lub związku chemicznego w innym metalu lub związku chemicznym może skrzepnąć w kryształach wspólnych, których skład jest identyczny ze składem cieczy. Zjawisko to różni się od izomorfizmu soli tem, że metale, tworzące roztwory stałe, mogą nie należeć do tego samego układu krystalicznego.

Pod względem mechanicznym roztwory stałe objawiają się przez zwiększenie twardości składnika rozpuszczającego i dają się przeważnie kuć na gorąco. Z powodu tych własności niektóre roztwory stałe używane są jako stopy powszednie (mosiądz, bronz, złoto z miedzią).

Tworzenie się mieszanin. W tym przypadku krzepnięcie stopu podobne jest do krzepnięcia roztworu soli. Jeden ze składników osiada pierwszy z roztworu. Skład części ciekłej zmienia się w ten sposób i temperatura jej krzepnięcia obniża się coraz bardziej aż do pewnej temperatury minimalnej (eutektycznej), przy której oba składniki osiadają równocześnie, ale w oddzielnych kryształach.

Własności mechaniczne mieszanin są najczęściej pośrednie pomiędzy własnościami składników; niekiedy eutektyka twardszą bywa od składników.

Bardzo często stopy, zawarte pomiędzy dwoma składnikami (metale lub związki chemiczne), złożone są aż do pewnego składu z roztworów stałych jednego ze składników w drugim. Pomiędzy granicami roztworów stałych osiada mieszanina roztworów granicznych tak, jak by osiadała mieszanina składników czystych.

Rozpuszczalność niezupełna. Gdy dwa metale stopione ze sobą nie rozpuszczają się we wszystkich stosunkach, wytwarzają się dla składu, przekraczającego granice rozpuszczalności, dwie warstwy ciekłe, jedna nad drugą. Każda z tych warstw może dać przy krzepnięciu te same rodzaje stopów, jak i metale rozpuszczone w stanie ciekłym we wszystkich stosunkach.

Liczba faz. Metale, związki chemiczne i roztwory stałe stanowią fazy, gdyż są ciałami jednorodnemi i odmiennemi od siebie. Ważnem jest wiedzieć, ile faz może współistnieć w stopie w stanie równowagi. Prawidło faz, które daje nam na to odpowiedź, wyraża się wzorem

$$\varphi = n - c + p - r,$$

gdzie φ jest liczbą faz, n liczbą składników niezależnych, c liczbą reakcyj chemicznych które mogą wytworzyć składniki niezależne, p liczbą warunków fizycznych, którym mogą ulegać fazy, r stopniem swobody układu.

Liczba składników niezależnych otrzymuje się przez dodanie do liczby metali, wchodzących w skład stropu (m), liczby wszystkich związków chemicznych, które mogą się wytworzyć, a że tworzenie się każdego związku chemicznego pociąga za sobą reakcyę chemiczną, mamy:

$$n - c = m = \text{liczbie metali wchodzących w skład stopu.}$$

Warunki fizyczne, którym fazy stopu mogą ulegać, sprowadzają się praktycznie do temperatury i do ciśnienia. Jeżeli ustalimy te warunki, badając stop przy temperaturze zwykłej i ciśnieniu atmosferycznem, otrzymamy:

$$p = 0.$$

Ponieważ stopień swobody układu nie może być ujemny, przeto

$$r \geqq 0.$$

Widzimy więc, że najwyżej

$$\varphi = m,$$

tak że liczba faz w stopie w stanie równowagi nie może być większa od liczby metali, z których stop się składa.

W stopie, złożonym z dwu metali, mogą być przedstawione w jednej próbce, najwyżej, dwa sąsiednie związki chemiczne lub roztwory stałe, które od nich pochodzą.

Metody badań. Metody, używane do badania budowy stopów, dzielą się na metody bezpośrednie, do których należy mikrografia i metoda chemiczna, oraz na metody pośrednie, polegające na badaniu zmiany którejkolwiek własności fizycznej stopów, zależnie od składu, i na wyznaczeniu zależności pomiędzy otrzymaną w ten sposób krzywą i budową stopu.

Mikrografia. Mikrografia pozwala na bezpośrednie badanie pod mikroskopem budowy stopów wypolerowanych i atakowanych przez odczynniki, działające niejednakowo na rozmaite składniki stopu. Niezbędna, jako metoda pomocnicza do badania stopów — mikrografia nie wystarcza do wyznaczenia

z dokładnością ich budowy, gdyż najczęściej nie pozwala na odróżnienie związku chemicznego od otaczających go roztworów stałych.

Metoda chemiczna. Metoda chemiczna polega na zasadzie, że związki chemiczne w stopie mogą mieć odmienne własności chemiczne, co pozwoliłoby na ich wyodrębnienie przez odczynniki, działające tylko na jeden składnik. Jest to najstarsza z metod, używanych do badania stopów. Stosowana częstokroć bez kontroli i bez dostatecznej ostrożności, doprowadziła ona do wielu błędnych wyników, spowodowanych głównie przez następujące dwie przyczyny.

Pierwszą przyczyną jest działanie odczynnika na wyodrębniony związek chemiczny. Istotnie, rzadko się zdarza, zwłaszcza w stopach czysto metalicznych, by odczynnik działał tylko na jeden ze składników i pozostawiał drugi zupełnie nietkniętym. Zazwyczaj działanie jest równoczesne na oba składniki i tylko stopień tego działania jest różny.

Niemożliwość wydzielenia metodą chemiczną związków chemicznych, otoczonych roztworami stałymi, jest drugą przyczyną błędów. Roztwór stały graniczny, wydzielony zamiast związku chemicznego, składa się z jednej tylko fazy i nie może być nadal zróżniczkowany.

Z powodu tych braków metodę chemiczną stosowano w ostatnich czasach zwłaszcza do stopów pół-metalowych, złożonych z metalu i z metaloidu (bor, krzem, fosfor), u których związki chemiczne mają bardziej wyraźny charakter, niż w czysto metalowych stopach, i rzadziej bywają otoczone roztworami stałymi.

Topliwość. Pomiędzy metodami niebezpośredniemi badanie topliwości najbardziej wpłynęło na ustalenie budowy stopów. Mieszaniny wskazane tu są przez minima na krzywej topliwości oraz przez istnienie eutektyki; roztwory stałe—przez zbliżenie krzywych początku i końca topienia. Związki chemiczne, oddzielone od siebie mieszaninami, wskazane są przez maxima krzywej topliwości oraz przez krzepnięcie przy temperaturze stałej. Związki chemiczne, otoczone roztworami stałymi, ujawniają się jedynie tylko przez krzepnięcie przy temperaturze stałej, tak że z trudnością dają się odróżnić od roztworów stałych, których krzepnięcie odbywa się częstokroć w bardzo szczupłym zakresie temperatur.

Ta trudność dokładnego oznaczenia związków chemicznych, otoczonych roztworami stałymi, jest jedną z niedogodności metody topliwości. Drugą niedogodnością jest to, że metoda topliwości wskazuje nam budowę stopów przy temperaturze topienia, a nie przy temperaturze zwykłej, która bardziej nas obchodzi. Te dwie budowy mogą się różnić zwłaszcza przez obecność przy temperaturze zwykłej związków chemicznych, niestałych na gorąco, i przez nieobecność roztworów stałych, rozkładających się na zimno.

Badania gęstości i jej zmiany z temperaturą (spółczynnik rozszerzalności) mają mniejsze znaczenie od badań topliwości, gdyż stosunek istniejący pomiędzy krzywą, obrazującą te własności, i budową stopów nie został dotąd wyraźnie ustalony.

Twardość stopów zmienia się też bardzo znacznie wraz z budową, lecz krzywe reprezentacyjne tej własności, tak ważnej na praktyce, zostały dotąd ustalone tylko dla kilkunastu stopów o stosunkowo prostej budowie.

Własności elektryczne. Widzimy więc, że trzy główne metody, których dotąd używano do określenia budowy stopów, mianowicie mikrografia, metoda chemiczna i topliwość doznają tej samej trudności przy wskazywaniu położenia związków chemicznych, otoczonych roztworami stałymi. Ażeby położenie tych związków chemicznych ściślej wyznaczyć, musimy się zwrócić do elektrycznych własności stopów. Jest ich pięć: opór elektryczny lub odwrotne do niego przewodnictwo, spółczynnik temperatury oporu, zdolność termoelektryczna, jej zmiana z temperaturą i siła elektromotoryczna rozpuszczalności. Pośrednio można by uważać jako własności elektryczne magnetyzm i radioaktywność, lecz objawiają się one tylko w niektórych stopach i nie mogą być brane za podstawę do metod ogólnych.

Plan pracy. W tej rozprawie starałem się uwydatnić warunki, przy których rozmaite metody elektryczne mogą dawać wskazówki zgodne, dotyczące budowy stopów.

Stopy glinu wydały mi się najbardziej odpowiedniemi do tych badań ze względu na wielką rozmaitość w ich budowie i niedostateczne wskazówki co do położenia ich związków chemicznych, przeważnie otoczonych roztworami stałymi.

Praca ta zawiera badania nad własnościami elektrycznemi stopów glinu z cynkiem, cyną, bizmutem, magnezem, srebrem, miedzią, żelazem, manganem i niklem, zależnie od ich składu i uprzednich wpływów termicznych.

W pierwszym Rozdziale tej pracy podaję w streszczeniu zarys historyczny badań nad własnościami elektrycznemi stopów oraz związek pomiędzy formą krzywych, wyrażających te własności, i budową stopów. Rozdziały następne poświęcone są wynikom pracy doświadczalnej.

I. Zarys historyczny i teorya.

Przewodnictwo elektryczne. [1]

Hypoteza Matthiessena. Zależność, ustalona przez H. Le Chateliera. Późniejsze prace. Podział krzywych Przykłady. Dokładna forma krzywych.

Badania nad zależnością pomiędzy przewodnictwem stopów i ich budową są dawniejsze i dalej posunięte od badań nad innemi własnościami elektrycznemi.

Matthiessen, który pierwszy wykonał prace systematyczne nad przewodnictwem stopów, próbował objaśnić rozmaite formy krzywych przewodnictwa.

Jeżeli się na odciętej odmierzy odsetki objętości, na rzędnej zaś przewodnictwo właściwe, zauważyć można, że w niektórych przypadkach przewodnictwo stopów jest pośrednie pomiędzy przewodnictwami składających je metali i krzywa przewodnictwa utożsamia się prawie z linią prostą. W innych przypadkach przewodnictwo stopów spada szybko poniżej przewodnictwa średniego i spadek ten jest mocniejszy dla pierwszych odsetek, niż dla następnych. Nareszcie w niektórych stopach zauważyć można podniesienie się krzywej przewodnictwa w jednem lub w kilku miejscach.

Matthiessen[2] sądził, że pierwsza kategorya krzywych odpowiada roztworom stałym jednego metalu w drugim, ponieważ odpowiednie stopy wydają się jednorodnymi i nie dzielą się po stopieniu na dwie odrębne warstwy, co powinno by zajść w przypadku mieszaniny. Ażeby objaśnić szybkie zmniejszenie się przewodnictwa, Matthiessen stawia hypotezę, że niektóre metale mogą istnieć w dwóch odrębnych stanach allotropowych, z których jeden jest stały dla metalu czystego, drugi zaś dla metalu nieczystego. Zmniejszenie się przewodnictwa zostało by wtedy spowodowane przez tę zmianę allotropową „wywołaną przez małą ilość innego metalu, gdy ilość metalu niezbędna dla zmiany całkowitej zależna jest od użytego metalu“ (loc cit. p. 44). Maxima krzywej przewodnictwa objaśniał Matthiessen przez tworzenie się połączeń chemicznych.

Ze wszystkich tych hypotez tylko ostatnia, odnośna do maksymów krzywej przewodnictwa, potwierdzona została przez późniejsze badania.

---

[1]) Bibliografia prac, dotyczących przewodnictwa elektrycznego metali i stopów, umieszczona została w poprzednich moich pracach: Journ. Chim. phys. **5**, 70, 1907; Revue de Metallurgie 8, 320, 1911; Rozprawa doktorska, Paryż 1911, str. 123.

[2]) Matthiessen, Brit. Ass. Rep. 1863, str. 37.

H. Le Chatelier wykazał, że w roztworach metali zachodzi częstokroć jak w roztworach solnych, rozdział składników podczas krzepnięcia i że rozpuszczalność w stanie ciekłym nie może służyć za dowód rozpuszczalności w stanie stałym.[1] Stopy zachowują wygląd jednorodny z powodu lepkości płynu, który nie pozwala na szybkie oddzielenie się składników strąconych w formie drobnych kryształków.

Ta uwaga pozwala Le Chatelierowi objaśnić formy krzywych przewodnictwa w sposób prostszy, potwierdzony przez badania mikroskopowe i krzywe topliwości.

„Wydaje się a priori, mówi H. Le Chatelier,[2] że stopy, wytworzone przez obokleżność kryształów, muszą mieć jako przewodnictwo sumę przewodnictw właściwych tych ilości metali, z których się składają“ (loc. cit. str. 531). W tym więc przypadku przewodnictwo jest funkcyą liniową składu.

Gdy przewodnictwo szybko się zmiejsza, „wydaje się raczej, że ten wzrost oporu spowodowany jest przez tworzenie się mieszanin izomorficznych“, czyli, inaczej mówiąc, roztworów stałych (loc. cit. str. 532). Związki chemiczne powinny być wskazywane z wielką ostrożnością, ponieważ „przejście przez związek chemiczny jest istotnie przyczyną nieciągłości w zmianie własności stopów, ale nie jedyną“.[3] Można jednak przyjąć z dostateczną pewnością, że maxima na krzywej przewodnictwa odpowiadają związkom chemicznym.

Prace późniejsze tylko potwierdziły i szczegółowiej rozwinęły dane, ustalone przez H. Le Chateliera, nie wnosząc do nich elementów istotnie nowych.

Tak więc Bakhuis Roozeboom[4] krytykuje twierdzenie H. Le Chateliera, że przewodnictwo mieszanim wyraża się przez linię prostą, gdy skład stopów wskazany jest objętościowo.

„Pogląd ten, powiada on, byłby słuszny tylko wtedy, gdyby położenie cząstek obu metali w drążku, którego przewodnictwo się mierzy, było takie, że drążek mógłby być uważany jako wytworzony przez obokleżność dwóch drążków tej samej długości i złożonych z obu metali.

„Jeżeli, przeciwnie, położenie cząsteczek jest takie, że drążek mógłby być uważany jako wytworzony przez połączenie dwóch drążków tego samego przecięcia, wtedy nie przewodnictwo, ale opór mógłby być obliczony przy składzie objętościowym na podstawie prawidła mieszanin.

---

[1]) H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. (4), **10**, 569. 1895.

[2]) H. Le Chatelier, Revue générale des Sciences **6**, 529. 1895.

[3]) H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. (4), **10**, 386. 1895.

[4]) Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, t. II, str. 187. 1901.

„W rzeczywistości żaden z tych przypadków nie zachodzi, ale cząsteczki stałe obu metali są pomieszane ze sobą w sposób byle jaki, i w ogólności ani przewodnictwo, ani opór nie mogą być wysnute ze składu objętościowego jako funkcya liniowa“ (loc. cit. str. 187).

Rozumowanie Bakhuisa Roozebooma jest zupełnie poprawne, nie osłabia ono określenia H. Le Chateliera, tylko je udokładnia. Bo gdy w ogóle przewodnictwo mieszanin nie jest wyrażone dokładnie przez linię prostą, to zbliża się ono do prostej bardzo znacznie. Określenie H. Le Chateliera, zachowuje więc swą wartość jako prawo graniczne.

Liczne badania nad budową stopów, dokonane przez analizę termiczną (metoda topliwości) pomiędzy rokiem 1895 i 1905, pozwoliły Kurnakowowi i Żemczużnemu, a także i Guertlerowi, uzupełnić prawie równocześnie zależność, znalezioną przez H. Le Chateliera.

Kurnakow i Żemczużny[1] potwierdzają tę zależność w formie ogólnej i kładą większy nacisk na kształt krzywej przewodnictwa dla roztworów stałych granicznych.

Guertler[2] podjął nanowo porównanie budowy stopów z formą krzywych przewodnictwa elektrycznego i interpretuje, poza krzywemi przewodnictwa użytemi już przez H. Le Chateliera, kilka nowych. Guertler kładzie nacisk na to, że związki chemiczne grają rolę metali czystych i że diagram przewodnictwa powinien być podzielony odpowiednio do tych związków. Widocznem się staje wówczas, że związki chemiczne wyrażone są przez maxima krzywej tylko wtedy, gdy tworzą roztwory stałe z obu sąsiadującymi składnikami i że w innych przypadkach ujawniają się jedynie przez załamanie krzywej. „Sprawa tak się tu przedstawia, mówi Guertler, że z nieobecności maximum nie można wnioskować o nieobecności związku chemicznego, natomiast obecność maximum wskazuje z zupełną pewnością na obecność związku chemicznego“.

Miałem[3] już sposobność wskazać w jednej z poprzednich prac, że te wywody nie zawierają żadnych danych, któreby już nie były zawarte w prawach H. Le Chateliera, lub we wnioskach, które z tych praw można wyciągnąć.

Streśćmy więc prawa zależności pomiędzy budową stopów i ich przewodnictwem elektrycznem.

Krzywa reprezentacyjna stopów złożonych z dwuch metali, którą kreślimy biorąc za odcięte skład objętościowy, a za rzędne przewodnictwo właściwe może być podzielone na kilka krzywych cząstkowych pomiędzy dwoma składnikami (metale lub związki chemiczne).

[1]) Kurnakow i Żemczużny, Żurnał russkago fiz.-chem. Obszcz. **38**, 1048, 1050, 1906; Zs. anorg. Chem. **54**, 149, 1907; Jahrb. d. Radioakt. **5**, 374, 1908.

[2]) Guertler, Zs. anorg. Chem. **51**, 397, 1906; Jahrb. d. Radioakt. **5**, 17, 1908; **6**, 127, 1909.

[3]) Revue de Métallurgie, **8**, 320, 1911.

Każda krzywa cząstkowa pomiędzy dwoma składnikami może być podzielona na elementy podstawowe, których jest dwa. Pierwszy z nich odpowiada roztworom stałym, drugi mieszaninom.

Przedstawiamy je schematycznie na figurze 1.

Element podstawowy, odpowiadający roztworom stałym (1, fig. 1); zaczyna się od przewodnictwa składnika i spada ku osi odciętych szybciej dla pierwszych odsetek, aniżeli dla następnych.

Element podstawowy, odpowiadający mieszaninom (2, fig. 1) pomiędzy dwoma składnikami, dwoma roztworami stałymi lub pomiędzy składnikiem i roztworem stałym, zbliża się do linii prostej. Zazwyczaj ten element odchyla się nieco do linii prostej w kierunku osi odciętych.

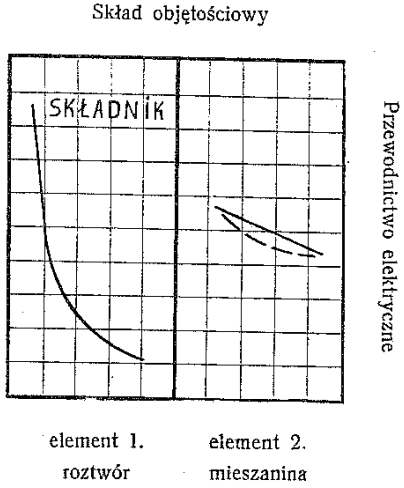

Fig. 1. Elementy podstawowe krzywych przewodnictwa elektrycznego i spółczynnika temperatury oporu elektrycznego.

Krzywa przewodnictwa pomiędzy dwoma składnikami może przybierać pięć postaci, z tych cztery są główne a jedna pochodna; podzieliliśmy je według liczby elementów podstawowych, z których się składają.

Litery służą do oznaczenia formy krzywej, w nawiasach oznaczone są elementy podstawowe, które ją składają.

Jeden element. Jeden przypadek jest możliwy.

A. (2). Krzywa przewodnictwa zlewa się z elementem (2). Oba składniki tworzą ze sobą mieszaninę (fig. 2).

Dwa elementy. Trzy przypadki mogą zachodzić.

B. (1, 1). Krzywa składa się z dwóch elementów (1). Oba składniki tworzą ze sobą roztwór stały ciągły (fig. 3).

C. (1, 2). Krzywa składa się z elementu (1) i z elementu (2). Roztwór stały drugiego składnika w pierwszym tworzy mieszaninę z drugim składnikiem.

C′ (2, 1). Forma tej krzywej pochodzi od poprzedniej przez odwrócenie składu odsetkowego. Roztwór stały pierwszego składnika w drugim tworzy mieszaninę z pierwszym składnikiem (fig. 4).

Trzy elementy. Jeden przypadek jest możliwy.

D (1, 2, 3). Krzywa składa się z dwóch elementów (1), połączonych przez element (2). Oba składniki tworzą roztwory stałe graniczne i mieszaninę tych roztworów (fig. 5).

Krzywa przewodnictwa pomiędzy dwoma składnikami nie może zawierać więcej niż trzy elementy. Tak więc, gdy krzywa przewodnictwa pomiędzy dwoma metalami zawiera więcej niż trzy elementy, wywnioskować z tego można obecność związków chemicznych.

Figury 2, 3, 4 i 5 przedstawiają niektóre krzywe typowe przewodnictwa elektrycznego stopów. Cynk z cyną (fig. 2) tworzą mieszaninę[1]. Miedź z niklem (fig. 3) roztwór stały ciągły[2]. Ołów tworzy z bizmutem (fig. 4) roztwór, który się miesza z ołowiem[3]. Nareszcie miedź ze srebrem (fig. 5) tworzy dwa roztwory stałe graniczne i ich mieszaninę[4].

Wyznaczenie dokładnej formy elementów, z których składają się krzywe przewodnictwa, było przedmiotem kilku prac.

Lichtenecker[5] stara się obliczyć dokładne przewodnictwo równoobjętościowej mieszaniny dwóch składników, opierając się na hypotezie, że odchylenie przewodnictwa od prostej spowodowane jest przez odmienne przewodnictwo właściwe obu składników.

Benediks[6] wyznaczył wzrost oporu, spowodowany przez rozmaite składniki, tworzące roztwory stałe z żelazem. Znalazł on, że węgiel, glin, mangan i krzem powodują wzrost oporu, proporcyonalny do procentowej zawartości składnika w żelazie. Krzywa oporu elektrycznego roztworów stałych

[1]) Heycock i Neville, Journ. Chem. Soc., 1897, str. 383. Kurnakow i Żemczużny, Zs. anorg. Chem. **60**, 30, 1908.
[2]) Guertler i Tamann, Zs. anorg. Chem. **52**, 25, 1907. Kurnakow i Żemczużny, Zs. anorg. Chem. **54**, 149, 1907.
[3]) Kapp, Ann. d. Phys. (4) **6**, 754, 1901.
[4]) Łepkowski, Zs. anorg. Chem. **59**, 285, 1908.
[5]) Lichtenecker, Phys. Zs. **10**, 1005, 1909.
[6]) Benedicks, Zs. phys. Chem. **40**, 545, 1902.

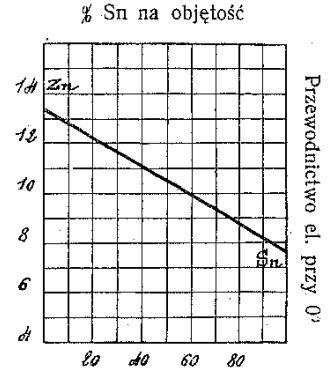

Fig. 2. Zn Sn według Schulzego (1902).

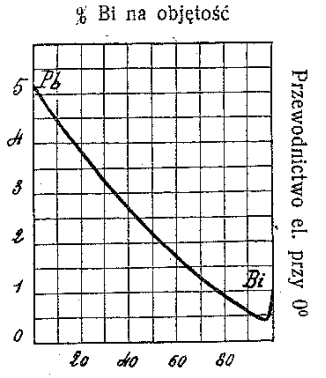

Fig. 4. Pb Bi według Schulzego (1902).

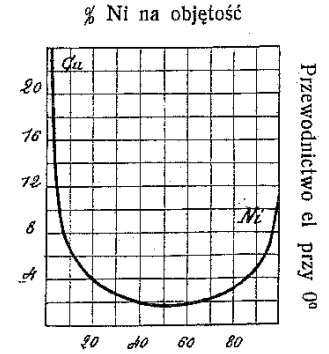

Fig. 3. Cu Ni według Feussnera (1891).

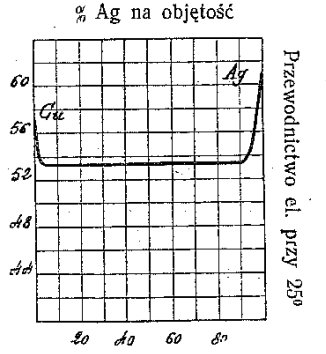

Fig. 5. Cu Ag według Kurnakowa, Puszina i Senkowskiego (1910).

Krzywe typowe przewodnictwa elektrycznego.

zbliża się, według Benediksa[1], do prostej, a więc krzywa przewodnictwa do hyperboli.

Guertler[2] sądzi, że krzywa reprezentacyjna roztworów stałych odpowiada funkcyi bardziej skomplikowanej. Wyraża on opór dodatkowy (R'') roztworu stałego, to znaczy różnicę pomiędzy oporem znalezionym i oporem obliczonym, jako dla mieszaniny, przez wzór

$$R'' = p\,(1-p)\,k\,,$$

gdzie p jest stosunkiem atomowym składników, k zaś stałą.

To samo wyrażenie musi być otrzymane ze wzorów, które Lord Rayleigh (1896) i Liebenow (1897) otrzymali drogą teoretyczną[3].

Badanie przewodnictwa elektrycznego stopów jest ważne zwłaszcza ze względu na ścisłość, z którą pozwala wyznaczyć położenie związków chemicznych, otoczonych roztworami stałymi, co z trudnością tylko daje się uskutecznić przez analizę termiczną i przez metodę chemiczną.

Spółczynnik temperatury oporu elektrycznego.

Prawidło Matthiessena i Vogta. Prawidło Barusa. Wzór Liebenowa. Analogia z krzywemi przewodnictwa. Przykłady. Hypotezy, dotyczące oporu dodatkowego.

Istnieje pomiędzy przewodnictwem elektrycznem i spółczynnikiem temperatury oporu elektrycznego pewien paralelizm, jeżeli nie prawo proporcyonalności, pozwalające krzywym przewodnictwa zachować swój kształt ze zmianą temperatury.

Matthiessen i Vogt[4] podali prawo, według którego stosunek zmiany przewodnictwa znalezionej dla stopu pomiędzy 0° i 100° (P) do zmiany przewodnictwa obliczonej pomiędzy 0° i 100° (P') równa się stosunkowi przewodnictwa znalezionego przy 100° (C_{100}) do przewodnictwa obliczonego dla 100° (C'_{100}).

---

[1]) Benediks, Zs. anorg. Chem. **61**, 181, 1909.

[2]) Guertler, Jahrb. d. Radioakt. **5**, 79, 1908.

[3]) Wzór Lorda Rayleigha jest $\frac{273\,e^2}{\frac{\lambda}{p}+\frac{\lambda'}{1-p}}$, wzór Liebenowa $R=\frac{k}{\frac{\lambda}{p}+\frac{\lambda'}{1-p}}$, gdzie e jest siłą termoelektryczną pomiędzy obu składnikami λ i λ' ich przewodnictwa cieplne i k stałą.

[4]) Matthiessen i Vogt, Pogg. Ann. **118**, 440, 1863; **122**, 87, 1864.

Jako wartości obliczone przyjęte są te, które wypadają, gdy się uważa stop za mieszaninę. Matthiessen i Vogt przyjmują, że zmiana przewodnictwa wszystkich metali czystych jest jednakowa, że więc wartości obliczone na zmianę przewodnictwa stopów pomiędzy 0° i 100° są wszystkie jednakowe i równe przeciętnie $P' = 0{,}293$.

Więc

$$P = 0{,}293\,\frac{C_{100}}{C'_{100}}\,.$$

Jeżeli we wzorze Matthiessena i Vogta zastąpimy zmianę przewodnictwa przez odpowiednią zmianę oporu (P i $P'=0{,}293$ przez α i $\alpha'=0{,}414$), zobaczymy, że znaleziony spółczynnik temperatury oporu jest proporcyonalny do stosunku znalezionego przy zerze przewodnictwa (C_0) do obliczonego przy zerze przewodnictwa (C'_0):

$$\alpha = 0{,}414\,\frac{C_0}{C'_0}\,.$$

Matthiessen i Vogt stosowali swój wzór do przypadków, w których zmniejszenie przewodnictwa, spowodowane przez metal dodany, nie przekraczało 10 do 20%. Obliczyli oni w ten sposób przewodnictwo właściwe kilku czystych metali, którego nie można było zmierzyć bezpośrednio z powodu nieregularnej średnicy drutów. Następnie rozszerzyli oni zastosowanie tego wzoru na wszystkie stopy z wyjątkiem związków chemicznych, których przewodnictwo jest nieokreślone, spółczynnik zaś temperatury zbliża się częstokroć do metali czystych.

W tej ostatniej formie prawo Matthiessena i Vogta przestaje być ścisłem, ponieważ znane są przypadki roztworów stałych o ujemnym spółczynniku temperatury (CuNiMn, CuMn), co nie powinno by zachodzić. gdyby do nich to prawo było stosowalne.

Barus[1] daje wzór

$$\alpha + m = n\,C_0\,,$$

gdzie α jest spółczynnikiem temperatury oporu, C_0 przewodnictwem właściwem stopu, m i n stałemi dla każdej seryi stopów.

Wyraz dodatkowy m pozwala na otrzymanie wartości ujemnych. Lecz wzoru tego nie można rozciągnąć na całą seryę stopów, gdy opór właściwy obu metali jest bardzo różny. Istotnie, według wzoru Barusa, przewodnictwo właściwe metali mogłoby się różnić tylko w tym stopniu, w jakim się różni ich spółczynnik temperatury, wtedy gdy w istocie zależność ta wcale nie zachodzi.

---

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

Liebenow[1] sądzi, że opór elektryczny stopu (R_0) jest złożony z dwóch części, mianowicie z oporu głównego (R'), który można obliczyć, uważając stop za mieszaninę, i z oporu dodatkowego (R_0'') spowodowanego przez zjawiska termoelektryczne.

Mielibyśmy wtedy

$$R_0 (1 + \alpha t) = R_0' (1 + \alpha' t) + R_0'' (1 + \alpha'' t),$$

gdzie α, α' i α'' są spółczynniki temperatury odpowiednich oporów.

Wzór ten jest ogólny i z niego można wyprowadzić, jak to pokazał Rudolfi[2], oba wzory poprzednie.

Wzór Matthiessena i Vogta otrzymuje się z wzoru Liebenowa wyrażonego w postaci

$$\alpha R_0 = \alpha' R_0' + \alpha'' R_0'',$$

przyjmując, że opór dodatkowy nie zmienia się z temperaturą, że więc

$$\alpha'' = 0, \qquad R_0 = \frac{1}{C_0}, \qquad R_0' = \frac{1}{C_0'}.$$

Z wzoru Liebenowa, przedstawionego w postaci

$$\frac{R_0'}{R_0}\,\alpha' = \alpha - \frac{R_0''\,\alpha''}{R_0},$$

można otrzymać wzór Barusa, przyjmując, że opór główny i jego spółczynnik temperatury nie zależą od składu stopu ($R_0'\,\alpha' = n$), oraz zakładając, że wyraz $\frac{R_0''\,\alpha''}{R_0}$, który ma wartość niewielką, jest niezmienny $\left(-\frac{R_0''\,\alpha''}{R_0} = m\right)$. Mamy, jak uprzednio, $R_0 = \frac{1}{C_0}$.

Guertler[3] pierwszy zaproponował, by zastosowano krzywe, otrzymane przez spółczynnik temperatury, do badania wewnętrznej budowy stopów i przejrzał krytycznie dane, zresztą nieliczne, dotyczące spółczynnika temperatury stopów.

Guertler sądzi, że prawo, odkryte przez Matthiessena i Vogta, daje się zastosować do poszczególnych części diagramu, podzielonego według związków chemicznych. „Wtedy, mówi on, istnieje z niewielu wyjątkami proporcyonalność pomiędzy przewodnictwem rozmaitych stopów złożonych

[1]) Liebenow, Zs. f. Elektrochemie, **4**, 201, 217, 1897/8.
[2]) Rudolfi, Phys. Zs. **9**, 198, 1908.
[3]) Guertler, Zs. anorg. Chem. **54**, 58, 1907.

z dwu składników i odpowiednimi spółczynnikami temperatury, i to przy jakiejkolwiek liczbie roztworów stałych i związków chemicznych. Zawsze, bez wyjątku istnieje analogia formy krzywej spółczynnika temperatury do formy krzywej przewodnictwa“ (loc. cit. str. 85).

Guertler[1] uznaje równocześnie proporcyonalność przewodnictwa właściwego do spółczynnika temperatury przewodnictwa i do spółczynnika temperatury oporu. Tego rodzaju dualizm jest umożliwiony jedynie przez stosunkowo małą dokładność prawa Matthiessena i Vogta. Gdy staniemy na punkcie widzenia teoretycznym, zrozumialszą się nam wyda proporcyonalność przewodnictwa do spółczynnika temperatury oporu, albowiem zachodzi ona, jak to już wzmiankowaliśmy, gdy opór dodatkowy nie zmienia się z temperaturą.

Spółczynnik temperatury związków chemicznych zbliża się częstokroć do spółczynnika temperatury metali czystych. Wtedy związki chemiczne, otoczone roztworami stałymi, wskazywane są przez spółczynnik temperatury jeszcze wyraźniej, niż przez przewodnictwo. W innych znowu przypadkach znaleziono dla związków chemicznych spółczynnik temperatury, znacznie mniejszy, niż dla metali czystych.

Wszystkie te dane pozwalają nam przyjąć, że krzywe spółczynnika temperatury oporu pomiędzy dwoma składnikami podzielone być mogą na te same elementy podstawowe, jakie wskazane zostały dla krzywych przewodnictwa. Także formy krzywych możliwe dla spółczynnika temperatury są absolutnie te same, jak i dla przewodnictwa, bez ścisłej jednak proporcyonalności obu tych wartości.

Jako przykłady podajemy na figurach 6, 7, 8 i 9 krzywe spółczynnika temperatury oporu stopów, wskazanych już poprzednio, jako przykłady przewodnictwa elektrycznego. Widzimy więc, że krzywe reprezentacyjne stopów cynk-cyna (fig. 6), miedź-nikiel (fig. 7), ołów-bizmut (fig. 8) i miedź-srebro (fig. 9) przyjmują kolejno formy A, B, C' i D, opisane dla krzywych przewodnictwa elektrycznego.

Ażeby objaśnić obniżenie przewodnictwa i spółczynnika temperatury w roztworach stałych, przyjęte zostało pojęcie oporu dodatkowego, którego istota jest mało wyjaśniona, pomimo dość licznych badań w tym kierunku.

Ostwald[2] Lord Rayleigh[3] i Liebenow[4] objaśniają opór dodatkowy zjawiskami natury termo-elektrycznej. Prąd elektryczny, przechodzący przez stop, wywołuje, zdaniem ich, przez zjawisko Peltiera różnicę temperatury na punktach zetknięcia różnorodnych cząstek, wchodzących w skład

[1]) Guertler, Phys. Zs. **9**, 29, 1908.
[2]) Ostwald, Zs. f. Phys. Chem. **11**, 515, 1893.
[3]) Lord Rayleigh, Nature (angielska) **54**, 154, 1896.
[4]) Liebenow, Zs. f. Elektrochemie, **4**, 201, 217, 458, 1897/8.

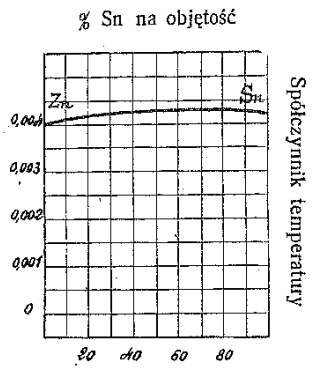

Fig. 6. Zn Sn według Matthiessena i Vogta (1864).

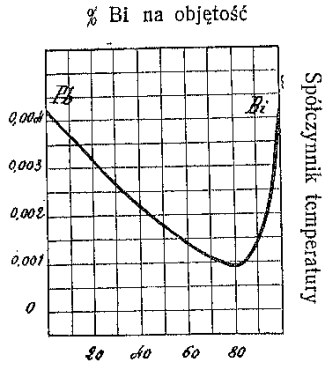

Fig. 8. Bi Pb według Matthiessena i Vogta (1864).

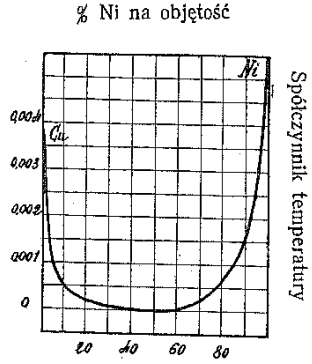

Fig. 7. Cu Ni według Feussnera (1891).

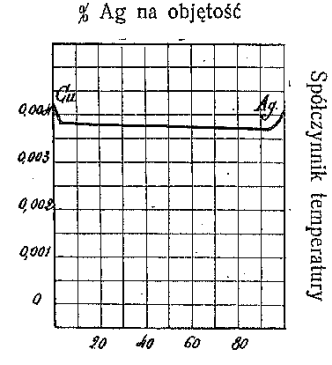

Fig. 9. Cu Ag według Kurnakowa, Puszina i Senkowskiego (1910).

Krzywe typowe spółczynnika temperatury oporu elektrycznego.

roztworu stałego. Ta różnica temperatury powoduje przez zjawisko Thomsona siłę przeciw-elektromotoryczną, równoważną z oporem dodatkowym.

Zrobiono kilka prób dla doświadczalnego sprawdzenia tej teoryi.

Willows[1] sądził, że szybka zmiana kierunku prądu nie pozwoli na ustalenie się różnic temperatury pomiędzy cząsteczkami, co zmniejszyłoby siłę przeciw-elektromotoryczną, a więc i opór dodatkowy przez nią wyrażony. W doświadczeniach swoich Willows nie mógł zauważyć zmniejszenia oporu elektrycznego dla prądów szybko-zmiennych.

Lederer[2] wychodzi z zasady, że, gdyby opór dodatkowy był wywołany przez siłę przeciw-elektromotoryczną, ciepło, wydzielone na skutek przejścia prądu przez stop, byłoby mniejsze od obliczonego dla zjawiska Joule'a. Pomiary nie pozwoliły Ledererowi na stwierdzenie tej różnicy.

Brooks[3] znalazł, że opór właściwy prasownej mieszaniny z proszków lub cienkich listków złota i srebra nie wykazuje żadnego oporu dodatkowego, gdy stop złota i srebra ma silny opór dodatkowy.

Teorya elektronowa też nie daje wyraźnej odpowiedzi w sprawie istoty oporu dodatkowego stopów.

Rieke[4] przypisuje go zmniejszeniu liczby elektronów; przeciwnie Schenk[5] sądzi, że liczba elektronów nie zmienia się, ale że ich tarcie jest większe w roztworach stałych niż w czystych metalach.

Badanie spółczynnika temperatury oporu ma tę zaletę, że nie ulega, jak przewodnictwo, wpływowi nieregularnego przecięcia i pustek w badanej próbce. Ale błędy przy pomiarach elektrycznych mocniej się odbijają na spółczynniku temperatury, aniżeli na przewodnictwie elektrycznem.

Zdolność termoelektryczna i jej zmiana.[6]

Zarys historyczny. Zależność pomiędzy formą krzywych zdolności termoelektrycznej i budową stopów. Podział krzywych. Zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą.

Pozorna zawiłość krzywych zdolności termoelektrycznej i jej zmian opóźniła zastosowanie własności termoelektrycznych do badania nad budową stopów.

[1]) Willows, Phil. Mag (5), **12**, 604, 1906.
[2]) Lederer, Wiener Ber., Mat. Nat. Kl. **117**, IIa, 311, 1908.
[3]) Brooks, Phys. Zs. **11**, 471, 1910.
[4]) Rieke, Zs. f. Elektrochemie, **15**, 473, 1909.
[5]) Schenk, Ann. d. Phys. (4), **32**, 261, 1910.
[6]) Bibliografia prac, dotyczących zdolności termoelektrycznej metali i stopów, umieszczona została w poprzednich moich pracach: Revue de Metallurgie **7**, 341, 1910; Rozprawa doktorska, Paryż 1911, str. 132.

Seebeck[1], który pierwszy wskazał zjawiska termoelektryczne, obserwował też położenie kilku stopów w rzędzie metali.

Rollmann[2] podjął na nowo te badania. Zauważył on, że częstokroć stopy umieszczone są w rzędzie po za metalami, z których się składają, i przypisał to tworzeniu się związków chemicznych.

Barus[3] zauważył, że wzrost oporu elektrycznego, spowodowany przez hartowanie stali, jest prawie proporcyonalny do równoczesnej zmiany zdolności termoelektrycznej. Wspólnie ze Strouhalem[4] chciał on uogólnić swoje prawo i sprawdził je na kilku stopach srebra. Jak to zobaczymy, istnieje dla niektórych stopów analogia pomiędzy oporem elektrycznym, albo raczej przewodnictwem, i zdolnością termoelektryczną, lecz analogia ta bynajmniej nie jest ogólna.

Najobszerniejsze i najbardziej systematyczne prace przeprowadził Battelli[5]. Dochodzi on do niedość wyraźnego wniosku, że „siła termoelektryczna stopów nie rozkłada się pomiędzy siłami obu metali stosownie do składu. Niekiedy przyłącza się ona bardziej do siły jednego metalu, zniża się dla niektórych stosunków składu i wzrasta dla innych".

Englisch[6] widzi analogię pomiędzy zmianą oporu elektrycznego i zmianą siły termoelektrycznej ciekłego stopu (Bi Hg Pb).

Steinmann[7] wnioskuje z badań nad kilku niepełnemi seryami, że „krzywe siły elektromotorycznej stopów złożonych z dwóch metali układają się na sobie w porządku zawartości jednego ze składników i są zawarte wszystkie albo pomiędzy siłami obu składników, albo wszystkie po za niemi".

Tuturin[8], podaje jako wynik swych nieogłoszonych prac, że zdolność termoelektryczna pomiędzy dwoma związkami chemicznymi wyraża się zawsze linią prostą, co się wręcz sprzeciwia doświadczeniu.

Puszin i Maximenko[9] zauważyli w stopie srebro-cynk, że „oddalenie krzywej siły elektromotorycznej od linii zerowej odpowiada zwiększeniu oporu stopu". Zależność ta jest ogólniejsza, ale też i mniej określona od podanej przez Barusa.

[1]) Seebeck, Abh. Akad. Berlin, **1822—23**, str. 265.
[2]) Rollmann, Pogg. Ann. **83**, 77, 1851; **84**, 275, 1851; **89**, 90, 1853.
[3]) Barus, Phil. Mag. (5), **8**, 341, 1879.
[4]) Strouhal i Barus, Abh. K. Böm. Gesell. d. Wiss. (6), **12**, 1883. Mat. Nat. Kl. №№ 14 i 15.
[5]) Battelli, Mem. Acc. Torino (2), **36**, 487, 1885; Atti Inst. Veneto (6), **5**, 1187, 1886/7.
[6]) Englisch, Wied. Ann. **45**, 591, 1892.
[7]) Steinmann, Comptes Rendus, **130**, 1300, 1900.
[8]) Tuturin, Żurnał russ. fiz.-chim. Obszcz. **37**, 1286, 1905.
[9]) Puszin i Maximenko, Żurnał russ. fiz.-chim. Obszcz **41**, 500, 1909.

Haken[1] znajduje dla stopów telluru że „przebieg krzywych (zdolności termoelektrycznej) pomiędzy metalami i związkami chemicznymi jest ciągły i wydaje się, iż tworzenie roztworów stałych wyraża się mocniejszą krzywizną odpowiedniej krzywej, wtedy gdy przy mieszaninie w stanie stałym krzywizna jest mniejsza". Zobaczymy, że uwaga ta jest ogólna i zupełnie usprawiedliwiona.

Rudolfi[2] znajduje dla kilku stopów prostych, utworzonych przez mieszaniny lub przez roztwory stałe ciągłe, że krzywe zdolności termoelektrycznej mają formę analogiczną do krzywych przewodnictwa. Rudolfi sądzi, że analogia ta jest ogólna.

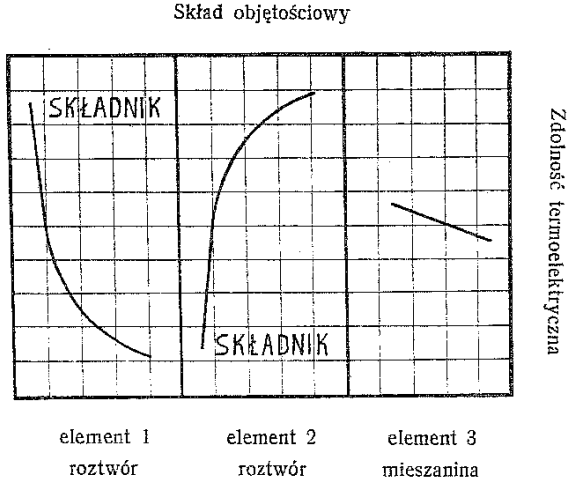

Fig. 10. Elementy podstawowe krzywych zdolności termoelektrycznej i jej zmiany.

Wyniki te niezbyt jasne i częstokroć sprzeczne pobudziły mnie do ponownego zbadania[3] danych, dotyczących zdolności termoelektrycznej, i porównania ich z budową stopów, ustaloną przy pomocy innych metod.

Streszczę tu wyniki, do których doszedłem.

Krzywa reprezentacyjna stopu dwóch metali, nakreślona przy przyjęciu za odcięte składu objętościowego, a za rzędne zdolności termoelektrycznej, może być podzielona na kilka krzywych cząstkowych pomiędzy dwoma składnikami (metale lub związki chemiczne).

[1]) Haken, Ann. d. Phys. (4), **32**, 291, 1910.
[2]) Rudolfi, Zs. anorg. Chem. **67**, 65, 1910.
[3]) Revue de Metallurgie, **7**, 341, 1910.

Każda krzywa cząstkowa pomiędzy dwoma składnikami może być podzielona na elementy podstawowe, których jest trzy; z nich dwa pierwsze odpowiadają roztworom stałym, trzeci mieszaninom.

Przedstawiamy je schematycznie na figurze 10.

Pierwszy element podstawowy, odpowiadający roztworom stałym (1, fig. 10), zaczyna się od zdolności termoelektrycznej składnika i spada w kierunku ujemnych rzędnych szybciej dla pierwszych odsetek, niż dla następnych.

Drugi element podstawowy, odpowiadający roztworom stałym (2, fig. 10), zaczyna się od zdolności termoelektrycznej składnika i podnosi się w kierunku rzędnych dodatnich szybciej dla pierwszych odsetek, niż dla następnych.

Element podstawowy, odpowiadający mieszaninom (3, fig. 10) pomiędzy dwoma składnikami, dwoma roztworami stałymi lub pomiędzy składnikiem i roztworem stałym, zbliża się do linii prostej.

A priori można było przewidzieć, że siła termoelektryczna stopów, utworzonych przez mieszaniny, powinna być pośrednia pomiędzy siłami składników, tworzących mieszaniny. W tym bowiem przypadku muszą się wytwarzać dwójki miejscowe, w których prądy, pobudzone przez różnicę siły elektromotorycznej obu składników, obniżają siłę termoelektryczną silniejszego składnika tem bardziej, im ilość słabszego składnika się zwiększa, a więc jego opór się zmniejsza.

Trudniej było przewidzieć, że roztwory stałe mogą powiększyć lub zmniejszyć zdolność termoelektryczną stopów. Wynik ten można objaśnić, przyjmując, że w roztworach stałych tworzą się dwójki, których siły, dodane jedna do drugiej, zmieniają siłę termoelektryczną ogólną. Zwrot tej zmiany (dodatni lub ujemny) zależy od natury stopów i może się zmienić stosownie do tego, czy dany składnik jest rozpuszczony, czy jest rozpuszczalnikiem. Wielkość tej zmiany zależy od natury stopu i od liczby dwójek, i podobnie jak ta liczba, przechodzi ona przez maximum w roztworze stałym ciągłym.

Wszystko więc się odbywa, jak gdyby dwójki zewnątrz jednej fazy ugrupowane były w szereg, dwójki zaś wytworzone przez dwie fazy ugrupowane były na powierzchni.

Krzywa zdolności termoelektrycznej pomiędzy dwoma składnikami może przybierać 13 postaci, mianowicie 6 głównych i 7 pochodnych; podzielimy je według liczby elementów podstawowych, z których się składają.

Litery służą do oznaczenia formy krzywej, w nawiasach wskazane są elementy podstawowe, które ją składają.

1 element. Jeden przypadek jest możliwy.

A (3). Krzywa zdolności termoelektrycznej zlewa się z elementem (3). Oba składniki tworzą ze sobą mieszaninę (fig. 11).

2 elementy. Ośm przypadków może zachodzić.

B (1, 1). Krzywa składa się z dwóch elementów (1). Oba składniki tworzą ze sobą roztwór stały ciągły (fig. 12).

B′ (2, 2). Krzywa składa się z dwóch elementów (2). Jest pochodną formy poprzedniej, gdy zmienimy definicyę dodatniego zwrotu prądu termoelektrycznego. Oznacza to samo.

C (1, 2). Krzywa składa się z elementu (1) i z elementu (2). W tym przypadku krzywa jest nieciągła, oba elementy skierowane są do siebie w kierunku odwrotnym i zdolność termoelektryczna przechodzi raptownie z maximum do minimum. Oba składniki tworzą roztwór stały nieprzerwany.

C′ (2, 1). Jest pochodna formy poprzedniej, gdy zmienimy definicyę dodatniego zwrotu prądu. Oznacza to samo.

Te formy nieciągłe nie zostały dotąd zaobserwowane; mogą one raczej być uważane jako granice, do których dążą formy F i F′.

D (1, 3). Krzywa składa się z elementu (1) i z elementu (3). Roztwór stały drugiego składnika w pierwszym tworzy mieszaninę z drugim składnikiem.

D′ (2, 3). Jest pochodna formy poprzedniej, gdy zmienimy definicyę dodatniego zwrotu prądu. Oznacza to samo.

D″ (3, 1). Jest pochodna formy D przez odwrócenie składu odsetkowego. Roztwór stały pierwszego składnika w drugim tworzy mieszaninę z pierwszym składnikiem.

D‴ (3, 2). Jest pochodna formy D′ przez odwrócenie składu procentowego. To same znaczenie jak dla formy D″ (fig. 13).

3 elementy. Cztery przypadki są możliwe, w których oba składniki tworzą dwa roztwory stałe graniczne i ich mieszaninę.

E (1, 3, 1). Krzywa składa się z dwóch elementów (1), związanych przez element (3).

E′ (2, 3, 2). Jest pochodna formy poprzedniej, gdy zmienimy definicyę dodatniego zwrotu prądu.

F (1, 3, 2). Krzywa składa się z elementu (1) i z elementu (2), związanych przez element (3) (fig. 14).

F′ (2, 3, 1). Jest pochodna formy poprzedniej, gdy zmienimy definicyę dodatniego zwrotu prądu.

Krzywa zdolności termoelektrycznej nie może zawierać więcej niż trzy elementy pomiędzy dwoma składnikami; jeżeli krzywa zdolności termoelektrycznej pomiędzy dwoma metalami składa się z większej liczby elementów, wskazuje to na obecność związków chemicznych.

Położenie związku chemicznego na krzywej zdolności termoelektrycznej zależy od elementów, które on łączy. Tak więc, gdy związek chemiczny łączy dwa elementy (1) lub dwa elementy (2), zajmuje on maximum lub minimum

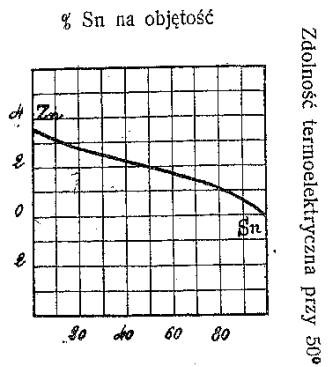

Fig. 11. Zn Sn według Rudolfiego (1910).

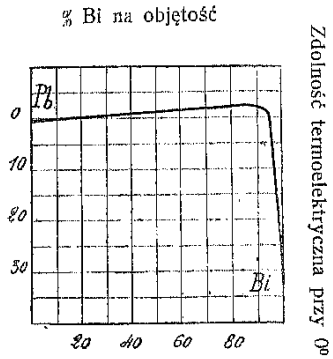

Fig. 13. Pb Bi według Battelliego (1886).

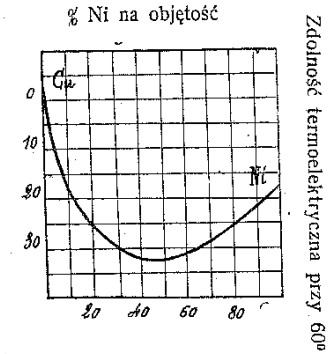

Fig. 12. Cu Ni według Englischa (1893).

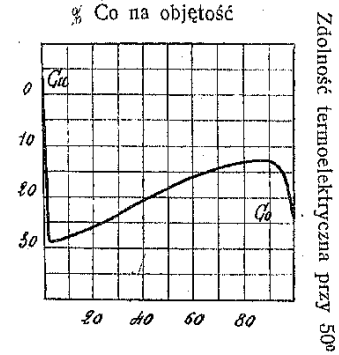

Fig. 14. Cu Co według Reichardta (1901).

Krzywe typowe zdolności termoelektrycznej.

krzywej. Gdy związek chemiczny łączy element (3) z innym jakimkolwiek elementem, ujawnia się to przez załamanie krzywej. Nareszcie, gdy łączy element (1) z elementem (2), związek chemiczny znajduje sie po środku krzywej, mającej kształt litery S, i nie ujawnia się przez żadną nieciągłość.

Figury 11, 12, 13 i 14 przedstawiają kilka form typowych krzywych zdolności termoelektrycznej. Po za stopami cynk-cyna (fig. 11), miedź-nikiel (fig. 12), ołów-bizmut (fig. 13), których budowa została poprzednio wskazana, podana jest jeszcze krzywa zdolności termoelektrycznej stopu miedź-kobalt (fig. 14), który składa się z dwóch roztworów stałych granicznych i z ich mieszaniny [1].

Jeżeli wykreślimy diagramy zmiany zdolności termoelektrycznej z temperaturą, znajdziemy, że się składają z tych samych elementów podstawowych, jak i diagramy zdolności termoelektrycznej, ale że elementy te są częstokroć ugrupowane w odmienny sposób, tak że element (1) zastępuje niekiedy element (2), zaś element (2) zastępuje element (1). Naprzykład formom D i E zdolności termoelektrycznej mogą odpowiadać formy D′ i F zmiany zdolności termoelektrycznej.

Forma krzywej zdolności termoelektrycznej zmienia się więc z temperaturą i przy niektórych temperaturach elementy podstawowe, odpowiadające roztworom stałym, mogą zmienić kierunek przechodząc przez prostą. Nieobecność więc elementów (1) i (2) na krzywej zdolności termoelektrycznej nie może być dowodem nieobecności roztworu stałego, gdy obecność ich jest pewną wskazówką obecności roztworu stałego.

Krzywa zmiany zdolności termoelektrycznej nie zmienia się z temperaturą, albo zmienia się bardzo nieznacznie i mogłaby nam dać bardziej dokładne wskazówki, niż krzywa zdolności termoelektrycznej, lecz ulega ona znacznie bardziej od tej drugiej błędom doświadczalnym.

Ta niedostateczna dokładność pomiarów, która się odbija i na ekstrapolacyi krzywych zdolności termoelektrycznej po za temperaturami doświadczenia, nie pozwala nam też na przyjęcie najbardziej logicznego rozwiązania, polegającego na badaniu zdolności termoelektrycznej przy zerze bezwzględnem i jej zmiany.

Granice elementów podstawowych, przedstawiających roztwory stałe, są częstokroć niewyraźne przez to, że element (3), przedstawiający zdolność termoelektryczną mieszanin, nie zlewa się dokładnie z prostą, ale tylko zbliża się do niej, zachowując lekką krzywiznę.

Jeżeli porównamy ze sobą krzywe zdolności termoelektrycznej z krzywemi przewodnictwa elektrycznego, zobaczymy, że te drugie są prostsze, gdyż

[1] Sahmen, Zs. anorg. Chem. **57**, 1, 1908.

składają się z tych samych elementów podstawowych (fig. 10), ale dwóch' mianowicie (1) i (3). Tak więc niektóre formy krzywych zdolności termoelektrycznej (A, B, D, D″, E) podobne są do krzywych przewodnictwa, odnoszących się do tej samej budowy stopów, inne zaś formy różnią się znacznie.

Róznica pomiędzy formą krzywych zdolności termoelektrycznej i krzywych przewodnictwa pochodzi, jak sądzę, stąd, że zdolność termoelektryczna może mieć zwrot dodatni i ujemny, wtedy gdy przewodnictwo może mieć tylko zwrot dodatni. Tak więc zmiana zdolności termoelektrycznej, która dla roztworów stałych zachodzi w obu kierunkach, odbija się na przewodnictwie tylko w jednym kierunku, opierając się zawsze przechodzącemu prądowi.

Biorąc pod uwagę tę różnicę, znaleść można z łatwością równoległość pomiędzy krzywemi zdolności termoelektrycznej i krzywemi przewodnictwa.

Jak większość metod nie bezpośrednich, badania zdolności termoelektrycznej nie mogą dać zupełnie pewnych wskazówek co do budowy stopów, są one jednak bardzo pomocne, gdy są stosowane razem z innemi metodami elektrycznemi i kontrolowane przez mikrografię.

Siła elektromotoryczna rozpuszczalności. [1]

Zależność ustaiona przez Laurie. Uwaga H. Le Chateliera. Układ stosu. Metody pomiarów. Podział krzywych. Przykłady.

Laurie[2] pierwszy robił badania nad siłą elektromotoryczną rozpuszczalności stopów i wyraża w ten sposób jej zasadę.

„Jeżeli umieścimy w jakim roztworze dwie sztabki, jednę z cynku, a drugą z miedzi, otrzymamy pomiędzy elektrodami pewną siłę elektromotoryczną, którą możemy zmierzyć elektrometrem. Jeżeli zastąpimy sztabkę cynkową przez miedzianą, nie będziemy mogli praktycznie zauważyć żadnej siły elektromotorycznej pomiędzy dwiema miedzianemi elektrodami. Jeżeli przymocujemy mały kawałeczek cynku do sztabki miedzianej pod roztworem, otrzymamy prawie tę samą siłę elektromotoryczną, jak pomiędzy miedzią i cynkiem; i jeżeli przypuścimy, że cynk, znajdujący się nawet w małej ilości, jest regularnie zmieszany z miedzią, zpolaryzowałby on miedź, i płytka zrobiona z mieszaniny dałaby taką samą siłę elektromotoryczną, jak gdyby zawierała tylko cynk. Ale gdyby cynk połączył się z miedzią, nie byłby on już

[1]) Bibliografia prac, dotyczących siły elektromotorycznej rozpuszczalności, umieszczona została w mej rozprawie doktorskiej, Paryż 1911, str. 138.

[2]) Laurie, J. Chem. Soc. **65**, 1032, 1894.

zdolny do spolaryzowania miedzi i mielibyśmy wtedy do czynienia z nowym metalem, a nie z mieszaniną dwóch metali".

Po za stopami, utworzonymi z mieszaniny i których siła elektromotoryczna pozostaje niezmienna dla wszystkich stosunków pomiędzy dwoma składnikami, Laurie wskazał kilka stopów, których siła elektromotoryczna zmieniała się stopniowo. Le Chatelier[1]) zwrócił uwagę na to, że stopy te odpowiadają roztworom stałym.

Każdemu związkowi chemicznemu odpowiada właściwa mu siła elektromotoryczna, zazwyczaj pośrednia pomiędzy siłami metali składających stop.

Doświadczenia, robione nad siłą elektromotoryczną stopów, z trudnością mogą być ze sobą porównywane i dały dotąd wyniki niezbyt ścisłe. Ten brak dokładności pochodzi głównie ze sposobu układania stosu i robienia pomiarów.

Sposób układania stosów różni się znacznie zależnie od badaczy.

Laurie[2]) stosował w swych ostatnich doświadczeniach chlorek sodu jako elektrolit dla wszystkich stopów; jako drugiej elektrody używał on szlachetniejszego z metali, wchodzących, w skład stopu.

Ostwald[3]) krytykuje ten układ, ponieważ rozpuszczenie się stopu zmienia skład elektrolitu i powoduje przez to zmianę siły elektromotorycznej stosu.

Herschkowitsch[4]), idąc za wskazówkami Ostwalda, bierze najmniej szlachetny metal jako drugą elektrodę stopu, a jako elektrolit sól tego metalu.

Ten układ został też przyjęty przez większość późniejszych badaczy.

Reinders[5]) zwraca uwagę na to, że oba metale stopu przechodzą do roztworu i używa za elektrolit mieszaniny soli obu metali, a za drugą elektrodę mniej szlachetnego z tych metali.

We wszystkich tych udoskonaleniach główny wysiłek został zwrócony na otrzymanie niezmiennego składu elektrolitu, aczkolwiek zmiana tego składu i błąd przy pomiarze siły elektromotorycznej, który stąd wynika, mogą z łatwością stać się niedostrzegalnymi przez dodanie do jakiegokolwiek elektrolitu kilku procentów soli, zawierających oba metale stopu.

Przeciwnie, nie przedsiębrano zazwyczaj żadnych środków ostrożności

[1]) H Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. (4), **10**, 192, 1895.

[2]) Laurie, loco cit.

[3]) Ostwald, Zs. phys. Chem. **16**, 749, 1895.

[4]) Herschkowitsch, Zs. phys. Chem. **27**, 123, 1899.

[5]) Reinders, Zs. phys. Chem. **54**, 609, 1906.

by zabezpieczyć anodę od polaryzacyi przez prąd główny, aczkolwiek ta przyczyna błędu może wysoce wpłynąć na wyniki pomiarów.

I sposób, w jaki częstokroć bywały wykonywane pomiary siły elektromotorycznej rozpuszczalności, może ulegać zarzutom.

Większość badaczy czekała, by siła elektromotoryczna stosu stała się przybliżenie niezmienną, nie pogłębiając przyczyny jej zmian, które są różne, zależnie od tego, czy stop jest złożony z mieszaniny, czy z roztworu stałego. Jeżeli bierzemy stop, utworzony przez mieszaninę dwóch składników, wytwarzają się w tym stopie stosy miejscowe, w których składnik bardziej czynny tworzy anodę i polaryzuje się. Podczas tej polaryzacyi, która zazwyczaj trwa tylko ułamek minuty, siła elektromotoryczna wzrasta aż do swej wartości w składniku bardziej czynnym, który wtedy sam podtrzymuje pracę stosu i wyczerpuje się w ciągu mniej lub więcej długiego czasu, zależnie od swej zawartości w stopie. Siła elektromotoryczna spada wtedy aż do swej wartości w składniku mniej czynnym i znów pozostaje stałą, aż do chwili, gdy przez rozpuszczenie się mniej czynnego składnika odsłonią się nowe kryształy składnika bardziej czynnego. Gdy wzięty jest roztwór stały, składające go kryształy mają zazwyczaj skład niezupełnie jednakowy, a więc i nie jednakową siłę elektromotoryczną; następuje tu, jak i w poprzednim przypadku, polaryzacya najmniej czynnych składników i wzrost siły elektromotorycznej, ale znacznie bardziej powolny, trwający niekiedy całe godziny.

Krzywe siły elektromotorycznej mogą więc być zestawione albo z wartości maksymalnych tej siły, odpowiadających najbardziej czynnym składnikom, albo z wartości minimalnych, odpowiadających składnikom najmniej czynnym. Wartości maksymalne mogą być łatwiej i dokładniej zaobserwowane.

Przeciwnie, skoro bierzemy wartości siły elektromotorycznej, gdy się staje prawie niezmienną, krzywe reprezentacyjne są częstokroć zestawione z elementów różnorodnych, odpowiadających maksymalnej sile elektromotorycznej dla roztworów stałych i minimalnej sile elektromotorycznej dla mieszanin.

Streśćmy prawa zależności pomiędzy budową stopów i ich siłą elektromotoryczną rozpuszczalności.

Krzywe reprezentacyjne stopów, złożonych z dwóch metali i nakreślone, przy przyjęciu za odcięte składu objętościowego, a za rzędne siły elektromotorycznej rozpuszczalności, mogą być podzielone na kilka krzywych cząstkowych pomiędzy dwoma składnikami (metale lub związki chemiczne).

Krzywe siły elektromotorycznej rozpuszczalności zachowują swą formę charakterystyczną przy składzie wagowym lub atomowym. Brany więc tu jest skład objętościowy jedynie przez analogię z innemi własnościami elektrycznemi.

Każda krzywa cząstkowa pomiędzy dwoma składnikami może być podzielona na elementy podstawowe, których jest dwa. Pierwszy z nich odpowiada roztworom stałym, drugi mieszaninom.

Przedstawiliśmy schematycznie na figurze 15-ej elementy podstawowe; linia ciągła daje ich formę dla maksymalnej siły elektromotorycznej, linia przerywana ich formę dla siły elektromotorycznej minimalnej.

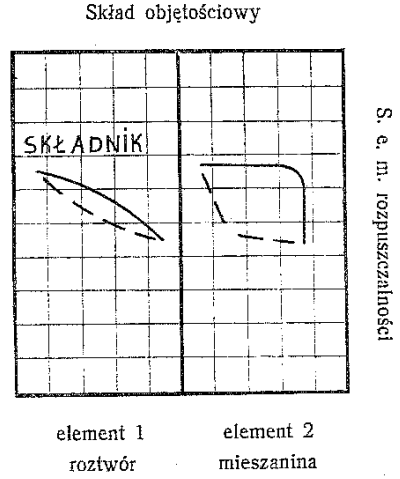

Fig. 15. Elementy podstawowe krzywych siły elektromotorycznej rozpuszczalności.

Oba elementy różnią się od siebie tylko swą krzywizną, która jest mniej wydatna dla roztworów stałych, niż dla mieszanin, gdzie się zbliża do kąta prostego.

Krzywe siły elektromotorycznej rozpuszczalności pomiędzy dwoma składnikami mogą przybierać pięć postaci, które podzielimy według liczby elementów podstawowych, z których się składają.

Jeden element. Dwa przypadki są możliwe.

A (1). Krzywa siły elektromotorycznej rozpuszczalności zlewa się z elementem (1). Oba składniki tworzą ze sobą roztwór stały ciągły (fig. 16).

B (2). Krzywa zlewa się z elementem (2). Oba składniki tworzą ze sobą mieszaninę (fig. 17).

Dwa elementy. Dwa przypadki mogą zachodzić.

C (1 i 2). Roztwór stały składnika mniej czynnego w składniku bardziej czynnym tworzy mieszaninę ze składnikiem mniej czynnym.

D (2 i 1). Roztwór stały składnika bardziej czynnego w składniku mniej czynnym tworzy mieszaninę ze składnikiem bardziej czynnym (fig. 18).

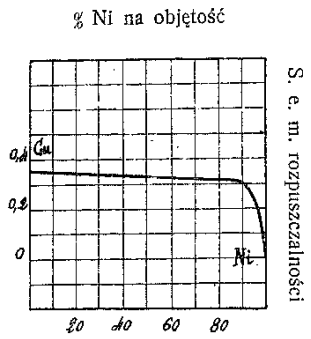

Fig. 16. Cu Ni według Vigouroux'a (1909).

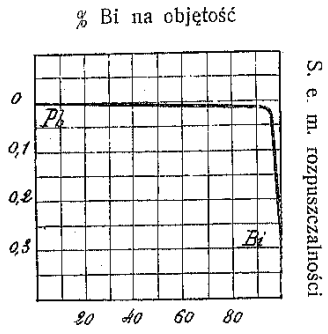

Fig. 18. Pb Bi według Puszina (1907).

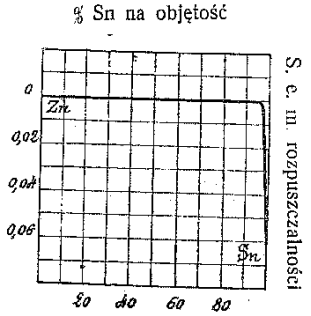

Fig. 17. Zn Sn według Herschkowitscha (1898).

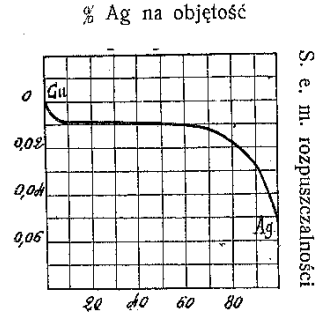

Fig. 19. Cu Ag według Herschkowitscha (1898).

Krzywe typowe siły elektromotorycznej rozpuszczalności.

Trzy elementy. Jeden przypadek jest możliwy.

E (1, 2, 1). Składniki tworzą dwa roztwory stałe graniczne i ich mieszaninę (fig. 19).

Krzywa siły elektromotorycznej rozpuszczalności pomiędzy dwoma składnikami nie może być złożona więcej, niż z trzech elementów. Jeżeli ta krzywa pomiędzy dwoma metalami wykazuje większą liczbę elementów, wnioskować z tego można obecność związków chemicznych.

Gdy związek chemiczny ma siłę elektromotoryczną wyższą od obu swych sąsiednich składników, z którymi tworzy mieszaninę, nie jest on wskazany przez żadną nieciągłość. Przypadek ten rzadko zachodzi.

Na figurach 16, 17, 18 i 19 przedstawione są krzywe siły elektromotorycznej rozpuszczalności stopów miedź-nikiel, które tworzą roztwór stały (fig. 16), cynk-cyna, tworzących mieszaninę (fig. 17), ołów-bizmut, tworzących roztwór stały graniczny ołowiu w bizmucie (fig. 18) i miedź-srebro, które tworzą dwa roztwory stałe graniczne (fig. 19).

Krzywe te zostały otrzymane zwykłemi metodami, którym postawiliśmy poprzednio pewne zarzuty. Widzimy, że na tych krzywych roztwory stałe mało się różnią od mieszanin, zapewne z powodu zbyt szybkiego oziębienia stopów, co mogło spowodować niejednorodność roztworów stałych.

Siła elektromotoryczna rozpuszczalności wskazuje zwłaszcza związki chemiczne, tworzące ze sobą mieszaniny, wtedy gdy inne własności elektryczne wyraźniej wskazują związki chemiczne, otoczone roztworami stałymi.

Rozmaite metody elektryczne dopełniają się więc wzajemnie i mogą w ten sposób, gdy są użyte równolegle i kontrolowane przez mikrografię, dać dokładne wskazówki co do budowy stopów.

II. Przygotowanie próbek i pomiary.

Dwie metody przygotowania próbek. Pomiary oporu elektrycznego i jego zmiany. Pomiary zdolności termoelektrycznej i jej zmiany. Pomiary siły elektromotorycznej rozpuszczalności. Mikrografia.

Badania nad własnościami elektrycznemi stopów robione były na odlanych sztabkach, gdyż kruchość większości stopów nie pozwalała wyciągać ich na druty. Forma tych sztabek pozwala na wykonanie wszystkich pomiarów na tej samej próbce.

Dla przygotowania sztabek posługiwałem się równolegle dwiema metodami. Pierwsza dawała próbki dla badań ogólnych, wtedy gdy druga, bardziej dokładna, ale też bardziej zmudna, dawała próbki dla kontroli.

Metoda pierwsza. Metale wchodzące w skład stopu, zważone z dokładnością jednego centygrama, topione były w piecu Mekera, ogrzewanym mieszaniną gazu i ściśniętego powietrza. Topienie odbywało się pod warstwą równocząsteczkowej mieszaniny chlorku sodowego i potasowego w naczyniach z gliny ogniotrwałej, pokrytych warstwą tlenku glinu, albo w naczyniach grafitowych (dla stopów magnu).

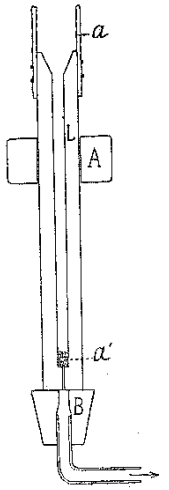

Fig. 20. Forma 1/3 wielkości naturalnej.

L forma; *A* pierścień ściskający; *B* korek gumowy; *a* i *a'* azbest.

Stopiony metal wlewano do formy wsysającej, której schemat podany jest na figurze 20-ej. Kształt jej specyalny był niezbędny dla zwiększenia szybkości wciekania stopów niezbyt ciekłych i dla zapobieżenia w ten sposób przedwczesnemu krzepnięciu. Forma (*L*) miała długości 15 cm., wewnętrznej średnicy 5 mm. i kończyła się rurką o średnicy 1 mm. Rurka ta łączyła formę z pompą wodną za pośrednictwem korka gumowego (*B*), na którem forma była oparta. Lejek z azbestu (*a*) pozwalał na szybkie wlewanie stopu, azbest (*a'*) nie dopuszczał stopu do rurki wązkiej. Pierścień (*A*) ściskał za pomocą śruby obie połowy formy.

Metoda druga. Ażeby przygotować próbki do kontroli, służące zwłaszcza do sprawdzenia własności związków chemicznych, używałem odmiennej metody.

Do topienia używany był piec o oporze elektrycznym systemu Guntza[1], dający się łatwo regulować z dokładnością 10^0. Rura z porcelany glazurowanej przechodziła przez piec i pozwalała na robienie próżni do $\frac{1}{1000}$ milimetra przy pomocy pompy rtęciowej Berlemonta (metoda Springela, podnoszenie rtęci Verneuila). Para Le Chateliera z 10 odsetkami rodu wskazywała temperaturę pieca na galwanometrze skalibrowanym dla pary.

Po pierwszem stopieniu w piecu, stop, którego jednorodność mogła być niedostateczna, łamano na drobne kawałki, które umieszczano ponownie w piecu. Na tych kawałkach opierała się rurka ze stopionego kwarcu, mająca 15 cm. długości, 5 mm. średnicy wewnętrznej, zatopiona na górnym końcu. Próżnię robiono na zimno w piecu, a więc i w rurce z kwarcu. Następnie ogrzewano piec, a rurka z kwarcu zanurzała się częściowo swym odkrytym końcem w ciekłym stopie. Wystarczało wpuścić do pieca jaki gaz nieczynny,

[1]) Guntz, Bull. Soc. Chim. **27**, 153, 1902.

naprzykład suchy CO_2, ażeby jego ciśnienie wprowadziło stop do rurki kwarcowej, którą wtedy wyjmowano i zanurzano w zimnej wodzie. Wysoka cena rurek kwarcowych i działanie na te rurki stopów obfitujących w glin (lub w magn) stanowią niedogodne strony tej metody.

Obie metody pozwalają na dość dokładne zachowanie syntetycznego składu stopów. Analizy, robione w celu zbadania stopnia dokładności, wykazały, że różnice pomiędzy syntezą i analizą nie przekraczają 0,4% przy pierwszej metodzie i obniżają się do granic błędów doświadczalnych analizy przy metodzie drugiej.

Pomiary, robione na sztabkach otrzymanych za pośrednictwem jednej ze ze wskazanych metod i szybko oziębionych po odlaniu, dają wartości dla stopów wzmiankowanych jako hartowane.

Dla odżarzania umieszczano sztabki w próżni elektrycznego pieca oporowego, gdzie je ogrzewano w ciągu 4—5 godzin o jakie 50 stopni niżej od ich początkowej temperatury topienia; następnie oziębiano je bardzo powoli.

Opór elektryczny. Opór elektryczny rozmaitych próbek, który się wahał pomiędzy 50 i 5000 mikroohmów, mierzono za pomocą mostku Thomsona. Druty do odgałęzienia prądu przymocowane były do sztabki za pośrednictwem pierścienia, który dotykał próbki tylko ostrzem śruby cisnącej, gdyż reszta pierścienia była izolowana od sztabki. Pozycya odgałęzienia na sztabce odpowiadała więc pozycyi śrub i mogła być w ten sposób dokładnie określona. Stosowałem to urządzenie głównie z powodu trudności lutowania na stopach glinu.

Pomiary oporu wykonano przy stałych temperaturach 0^0 i 100^0. Próbki, zawarte w rurkach z cienkiego szkła, potrzebowały od 10 do 15 minut, ażeby przyjąć temperaturę otoczenia, mogłoby to więc powodować znaczne błędy, gdyby pomiary były wykonywane przy temperaturach zmiennych.

Przecięcie średnie sztabki obliczano, przyrównywając je do elipsy, której dwie osi wyznaczono z dokładnością 0,01 mm. za pomocą śruby Palmera.

Przewodnictwo właściwe zostało określone jako odwrotność oporu w mikroohmach jednego centymetru sześciennego przy 0^0. W tablicach i na diagramach wartości te zostały pomnożone przez 100.

Spółczynnik temperatury oporu przedstawia średnią zmianę oporu dla 1^0 pomiędzy 0^0 i 100^0, odniesioną do oporu przy 0^0.

Na diagramach oporu i spółczynnika temperatury linia ciągła odpowiada stopom odżarzonym, linia kropkowana stopom hartowanym.

Zdolność termoelektryczna. Siłę termoelektryczną stopów mierzono przez odchylenie galwanometru Deprez-d'Arsonvala, o znanym oporze (199,6 ohmów) i stałej (22 megahmów). Wobec tego, że opór próbek był bardzo

nieznaczny w stosunku do oporu galwanometru, uważać można było siły elektryczne za proporcyonalne do odchyleń galwanometru. Siłę elektryczną mierzono pomiędzy 0^0 i $+100^0$ i pomiędzy 0^0 i -78^0; tę ostatnią temperaturę otrzymano przy pomocy mieszaniny dwutlenku węglowego z acetonem. Pomiary te pozwalają na wyprowadzenie spółczynników zdolności termoelektrycznej, wyrażonej przez funkcyę liniową

$$\frac{dE}{dt} = A + Bt.$$

Kierunek spółrzędnych zdolności termoelektrycznej określono przyjmując za Taitem, że prąd płynie przez gorące zlutowanie pary do ciała o większej zdolności termoelektrycznej.

Zdolność termoelektryczną mierzono w stosunku do miedzi i odnoszono następnie do ołowiu, wiedząc, że zdolność termoelektryczna użytej miedzi w stosunku do czystego ołowiu jest:

$$\frac{dE}{dt} = 2{,}88 + 0{,}0098\ t.$$

Wartości zdolności termoelektrycznej podane są w mikrowoltach.

Na diagramach zdolności termoelektrycznej i jej zmiany linia ciągła odpowiada stopom odżarzonym, linia kropkowana stopom hartowanym.

Siła elektromotoryczna rozpuszczalności. Siłę elektromotoryczną rozpuszczalności stopów mierzono w nasyconym roztworze chlorku amonowego, do którego dodawano kilka (2 do 3) procentów soli obu metali, wchodzących w skład stopu. Jako anoda służyła płytka grafitu zdepolaryzowana dwutlenkiem manganu. Na początku i przy końcu pomiarów siłę elektromotoryczną stosu sprawdzano typowym stopem i robiono odpowiednie poprawki. Siłę elektromotoryczną stosu mierzono bezpośrednio woltmetrem, wskazującym 0,01 wolta, i notowano jej wartość maksymalną i minimalną. Wartości te wyrażone są w voltach.

Gdy stopy są jednorodne, różnice spowodowane w ich sile elektromotorycznej rozpuszczalności przez hartowanie, są mniejsze od błędów doświadczalnych, wskazywałem więc tylko wartości otrzymane dla stopów odżarzonych.

Na diagramach siły elektromotorycznej rozpuszczalności linia ciągła odpowiada wartościom maksymalnym, linia kropkowana wartościom minimalnym.

Mikrografia. Badania mikrograficzne są niezbędną pomocą w badaniu stopów bez względu na stosowaną w tym celu metodę główną. W pracy niniejszej mikrografię robiono przy pomocy mikroskopu Le Chateliera na

wszystkich próbach użytych do badania własności elektrycznych. Dla reprodukcyi fotograficznej próbki te topiono ponownie i oziębiano bardzo powoli dla zwiększenia wielkości kryształów. Podaję tylko małą liczbę z otrzymanych mikrografij, wybierając przeważnie te, które odpowiadają związkom chemicznym, przezemnie znalezionym lub odrzuconym.

Poza fotografiami próbek robiłem jeszcze fotografię fliacyj odpowiednich metali. Zasada filiacyj, która wskazana została przez H. Le Chateliera[1], polega na superpozycyi w stanie ciekłym w ciągu paru minut obu metali, umieszczonych w porządku ich gęstości. Dyfuzya jednego metalu do drugiego pozwala wtedy na otrzymanie w jednej próbce całej seryi stopów, którą oba metale są zdolne ze sobą wytworzyć. Prostota metody i jasność wyników, pozwalają jej na oddanie wielkich usług, zarówno przy badaniach wstępnych, jak i przy kontrolowaniu wyników, otrzymanych innemi metodami.

III. Stopy, nie tworzące związków chemicznych.

Stopy glinu z cynkiem, cyną i bizmutem nie tworzą związków chemicznych. W stanie ciekłym glin rozpuszcza się we wszystkich stosunkach w cynku i cynie, lecz bardzo mało w bizmucie. Wszystkie te stopy mają anormalną siłę elektromotoryczną rozpuszczalności, która jest wyższa dla stopów, niż dla składających je metali.

Glin z cynkiem.

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Stopy glinu z cynkiem dają się kuć, są znacznie twardsze i mniej czułe na odczynniki, niż czysty glin.

Gautier[2] wyznaczył krzywą początku krzepnięcia i znalazł, że się składa z dwóch ramion, przecinających się w punkcie eutektycznym, że więc krzywa nie wskazuje związków chemicznych. Krzywa ta podana jest na figurze 21.

Do tych samych wyników doszli Heycock i Neville[3], którzy, jak Gautier, oznaczyli jedynie krzywą początku krzepnięcia, nie oznaczając rozciągłości eutektyki.

---

[1] H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. (3), **6**, 365, 1900.
[2] Gautier, Bull. Soc. Encour. (5), **1**, 1293, 1896.
[3] Heycock i Neville, J. Chem. Soc. **71**, 383, 1897.

Shepherd[1] znajduje za pomocą badań mikrograficznych, że stopy glinu z cynkiem złożone są z dwóch roztworów stałych i z mieszaniny tych roztworów. Oznacza on na 50% wagowych granicę rozpuszczalności cynku w glinie i na 4% granicę rozpuszczalności glinu w cynku.

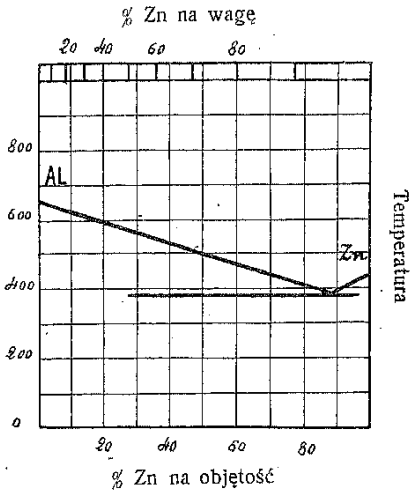

Fig. 21. Krzywa topliwości AlZn według Gautiera (1896).

Battelli[2] podaje kilka wartości na siłę termoelektryczną pomiędzy 0° i 100° w stosunku do ołowiu. Różnią się one mało od otrzymanych przezemnie.

Pecheux[3] badał siłę termoelektryczną stopów glinu z cynkiem w stosunku do miedzi pomiędzy 9°,5 i 380°. Wartości, otrzymane pomiędzy 9°,5 i 100°, były następuje:

% Zn na wagę	Siła termoel. w mikrowoltach	% Zn na wagę	Siła termoel. w mikrowoltach
Al	— 177,90	54,7	— 166,54
16,7	— 166,54	70,7	— 113,55
19,4	— 181,68	82,9	— 64,35
28,6	— 174,12	88,0	— 49,21
37,6	— 161,47	Zn	— 18,92
44,5	— 151,40		

[1]) Shepherd, J. phys. Chem. **9**, 504, 1905.
[2]) Battelli, Atti R. Inst. Veneto (6), **5**, 1148, 1886/7.
[3]) Pécheux, C. R. **139**, 1202, 1904.

Siła termoelektryczna miedzi w stosunku do ołowiu odpowiadała w doświadczeniach Pecheux'a 2,57 mikrovoltom na 1°. Liczby te dają więc krzywą, zbliżającą się bardziej do linii ołowiu, niż w moich doświadczeniach. Różnica jest jednak niezbyt wielka.

Glin użyty w tych doświadczeniach, był czysty na 99,8% i zawierał 0,1% żelaza i 0,1% krzemu. Cynk zawierał tylko ślady zanieczyszczeń.

Do obliczenia objętościowego składu odsetkowego przyjęto na gęstość glinu 2,70, na gęstość cynku 7,13.

Liczby, otrzymane przy badaniach elektrycznych własności stopów glinu z cynkiem, wskazane są w poniższej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów, podanych na figurach 22, 23, 24 i 25.

Krzywa przewodnictwa (fig. 22) dla stopów odżarzonych i krzywa spółczynnika temperatury dla stopów hartowanych i dla stopów odżarzonych przyjmują formę D naszego podziału (na str. 185). Krzywa przewodnictwa dla stopów hartowanych przybiera formę anormalną z powodu bardzo nizkiego przewodnictwa hartowanego cynku. Ta anormalność może być wyjaśniona odmianą alotropową cynku, który jak to wykazał H. Le Chatelier[1]), zmienia budowę w okolicach 360° i może zachować przez hartowanie tę budowę przy zwykłej temperaturze.

Przewodnictwo i spółczynnik temperatury wzrastają po odżarzeniu. Pochodzi to zapewne od zwężenia granic obu roztworów stałych. Oba składniki, będące mniej rozpuszczalne przy temperaturze odżarzenia niż przy temperarurze krzepnięcia, oddzielają się przez odżarzenia, zmieniając przez to skład obu roztworów stałych granicznych i przewodnictwo ich mieszaniny.

Krzywe zdolności termoelektrycznej i jej zmiany (fig. 24) przybierają formę E′ naszego podziału (na str. 196). Wpływ odżarzenia daje się mało odczuwać, widzimy tylko na krzywej *A* dość silny wzrost zdolności termoelektrycznej, spowodowany przez hartowanie stopów zbliżonych do cynku. Może to być wyjaśnione w ten sam sposób, jak i anormalna forma krzywej przewodnictwa dla stopów hartowanych.

Siła elektromotoryczna rozpuszczalności (fig. 25) większa jest dla stopów glinu z cynkiem, niż dla składających je metali. Zjawisko to może być wyjaśnione w dwojaki sposób: albo zakładając, że roztwór stały jednego ze składników mniej się polaryzuje niż czysty metal; albo zakładając, że ten roztwór stały tworzy się przy pochłonięciu ciepła i że energia wolna stosu zostaje w ten sposób zwiększona. Istotnie Luginine i Schukareff[2]) znajdują, że stopy glinu z cynkiem pochłaniają ciepło, które dochodzi do 4% ogólnej

[1]) H. Le Chatelier, C. R. **111**, 494, 1890. Journ. de Physique (2), **10**, 369, 1891.
[2]) Luginine i Schukareff, Arch. phys. et nat. Genève (4), **13**, 5, 1902.

Skład: Wzory	Skład: % Zn na objętość	Przewodnictwo $\times 10^2$: Odżarz.	Przewodnictwo $\times 10^2$: Hartow.	Współczynnik temperatury: Odżarz.	Współczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	−0,07	− 0,04	−0,0002	−0,0006	1,20	1,10
„	4,60	25,6	25,8	0,00223	0,00166	+0,41	+0,55	+0,0007	+0,0029	1,48	1,25
„	9,50	20,1	18,6	0,00194	0,00120	+0,53	+0,78	+0,0032	+0,0040	1,51	1,40
„	19,3	17,5	15,4	0,00172	0,00110	+0,71	+0,88	+0,0044	+0,0047	1,50	1,44
„	29,0	17,2	15,1	0,00163	0,00121	+0,98	+1,01	+0,0052	+0,0058	1,48	1,44
„	39,3	16,8	14,7	0,00148	0,00112	+1,19	+1,17	+0,0066	+0,0069	1,48	1,45
„	49,6	16,8	14,5	0,00168	0,00119	+1,40	+1,43	+0,0100	+0,0104	1,50	1,46
„	60,0	16,9	14,4	0,00159	0,00113	+1,56	+1,64	+0,0105	+0,0113	1,49	1,45
„	68,7	16,8	14,2	0,00173	0,00129	+1,68	+1,83	+0,0120	+0,0130	1,48	1,45
„	78,4	16,5	14,5	0,00165	0,00137	+1,83	+1,85	+0,0126	+0,0131	1,50	1,44
„	89,0	16,6	14,4	0,00186	0,00122	+2,02	+2,13	+0,0154	+0,0150	1,48	1,44
„	95,0	16,8	14,3	0,00245	0,00156	+2,09	+2,60	+0,0169	+0,0156	1,49	1,44
Zn	100	18,5	11,2	0,00438	0,00205	+1,84	+1,62	+0,0159	+0,0136	1,47	1,43

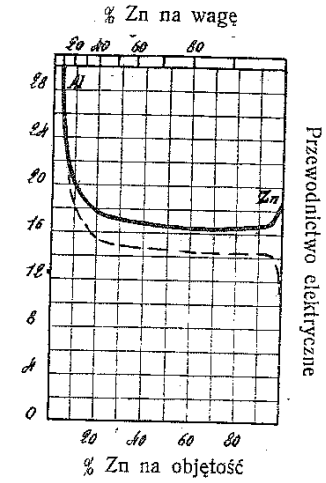

Fig. 22. Al Zn. Przewodnictwo elektryczne.

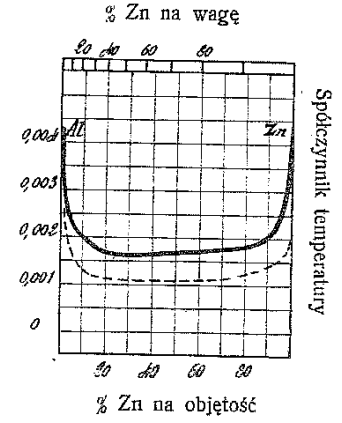

Fig. 23. Al Zn. Spółczynnik temperatury.

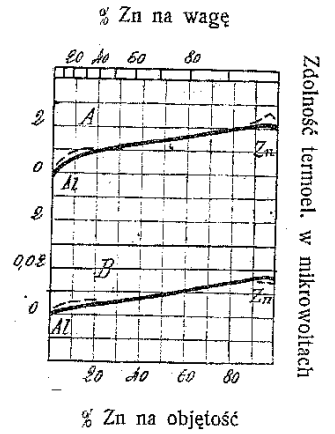

Fig. 24. Al Zn. Zdolność termoelektryczna.

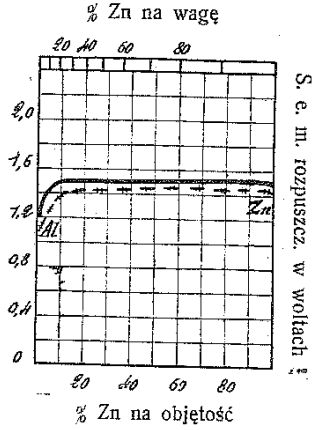

Fig. 25. Al Zn. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

ilości ciepła rozpuszczalności stopu. Objaśnienie to mogłoby więc wystarczyć dla stopów glinu z cynkiem, w których siła elektromotoryczna rozpuszczalności stopów jest niewiele co wyższa od siły rozpuszczalności składników, byłoby jednak niewystarczające dla innych stopów tej samej kategoryi, w których zjawisko to znacznie mocniej się przejawia. Wpływ polaryzacyi glinu był tem prawdopodobniejszy, że ciepło rozpuszczalności równoważnika chemicznego glinu (41 kal.) jest znacznie większe, niż dla równoważnika chemicznego cynku (15 kal.), gdy jego siła elektromotoryczna rozpuszczalności mniejsza jest niż dla cynku.

Starałem się przeto zbadać, czy glin nie może być zdepolaryzowany przez amalgamowanie, które służy zazwyczaj do zdepolaryzowania cynku. Można w ten sposób stwierdzić, że siła elektromotoryczna glinu i wszystkich jego stopów z cynkiem wzrasta do 1,90 voltów, gdy próbki są uprzednio amalgamowane dwuchlorkiem rtęci i że krzywa reprezentacyjna przybiera wtedy kształt normalny. Objaśnienie to wydaje mi się więc bardziej ogólnem i lepiej usprawiedliwionem od poprzedniego.

Figura 36 przedstawia filiacyę glinu z cynkiem, do której użyto, jako odczynnika, bardzo rozcieńczonego kwasu azotowego, działającego silniej na eutektykę niż na składniki. Ukazuje się tam bardzo prosta budowa. Na lewo widzimy kryształy roztworu stałego cynku w glinie, następnie eutektykę i na prawo kryształy roztworu stałego glinu w cynku.

Badania nad własnościami elektrycznemi potwierdziły więc prostą budowę stopów glinu z cynkiem, składających się z dwóch roztworów stałych granicznych i z mieszaniny tych roztworów.

Glin z cyną.

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Stopy glinu z cyną, używane częstokroć do lutowania glinu, są mniej odporne na odczynniki niż czysty glin.

Krzywa topliwość stopów glinu z cyną ma według Leverriera maximum zbliżone do składu Al_4Sn (w równoważnikach). H. Le Chatelier[1], który podjął doświadczenia w celu skontrolowania tego faktu, nadmienia tylko, że badania jego nie doprowadziły do wyraźnych wyników.

Gautier[2], badając krzywą początku krzepnięcia, znajduje maximum w okolicach 84% cyny, co mogłoby odpowiadać związkowi AlSn lub Al_2Sn_3.

[1] H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. (4), **10**, 569, 1895.
[2] Gautier, Bull. Soc. Encour. (5), **1**, 1311, 1896; C. R. **123**, 109, 1896.

Campbell i Mathews[1] odnajdują to maximum oraz minimum przy 80% cyny, lecz zaznaczają, że nie mogli zauważyć eutektyki, odpowiadającej temu minimum. Badania mikrograficzne prowadzą ich do oznaczenia na 10% granicy roztworu stałego cyny w glinie.

Guillet[2] wyodrębnił z odlewów, otrzymanych przez aluminotermię stopy, odpowiadające składowi Al_4Sn i AlSn.

Anderson i Lean[3] zaprzeczają istnieniu maximum na krzywej topliwości.

Gwyer[4] otrzymał krzywą topliwości, podaną na figurze 26. Temperatura początku krzepnięcia obniża się coraz bardziej od glinu aż do cyny, krzepnięcie kończy się dla wszystkich stopów przy temperaturze eutektyki, która zlewa się prawie z temperaturą topienia cyny.

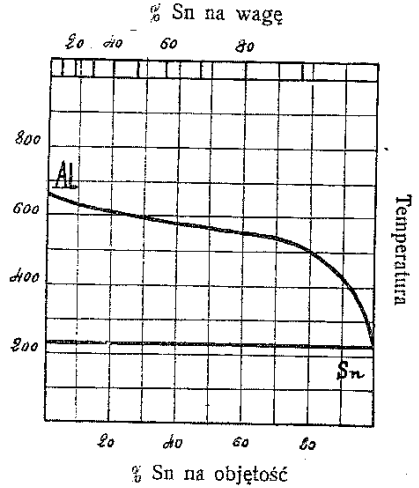

Fig. 26. Krzywa topliwości AlSn według Gwyera (1906).

Pécheux[5] podaje kilka liczb, dotyczących siły termoelektrycznej stopów glinu z cyną pomiędzy 17°,5 i 180° w stosunku do miedzi. Podaję tu liczby wskazane przez Pecheux'a na siłę termoelektryczną pomiędzy 17°,5 i 100°.

[1] Campbell i Mathews, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 253, 1902.
[2] L. Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-i sem. 1902, str. 240: C. R. **133**, 935, 1901.
[3] Anderson i Lean, Proc. Roy. Soc. **72**, 277, 1903.
[4] Gwyer, Zs. anorg. Chem. **49**, 311, 1906.
[5] Pecheux, C. R. **139**, 1202, 1904.

% Sn na wagę	Siła termoelektr. w mikrovoltach	% Sn na wagę	Siła termoelektr. w mikrovoltach
Al	— 162,75	95,7	— 196,82
59,6	— 208,18	Sn	— 227,10
90,0	— 223,31	Pb	— 211,96

Liczby te zbliżają się dość znacznie do otrzymanych przezemnie.

Widzimy, że metoda topliwości w niezgodzie sama ze sobą i z metodą chemiczną nie zdołała rozwiązać ostatecznie kwestyi istnienia związków chemicznych w stopach glinu z cyną.

Używałem w swych doświadczeniach cyny z Malakki, zawierającej mniej niż 0,2% zanieczyszczeń. Do obliczenia objętościowego składu odsetkowego przyjęto na gęstość cyny 7,28.

Liczby, otrzymane przy badaniach elektrycznych własności stopów glinu z cyną, wskazane są w poniższej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów, podanych na figurach 27, 28, 29 i 30.

Liczby te prowadzą do wniosku, że stopy glinu z cyną nie zawierają związków chemicznych.

Krzywa przewodnictwa (fig. 27) i spółczynnika temperatury (fig. 28) mają formę C przyjętego podziału (na str. 185).

Krzywa przewodnictwa dla stopu hartowanego jest dość wklęsła w swej części, odpowiadającej mieszaninie składników. Wklęsnięcie to wzrasta z każdym odżarzeniem. Także liczby, wskazane dla stopu odżarzonego i odpowiadające trzeciemu odżarzeniu, nie wydają się ostatecznemi. Spółczynnik temperatury zmniejsza się przez odżarzenie równocześnie z przewodnictwem.

Dwie hypotezy mogą być przyjęte do wyjaśnienia tego zjawiska. Pierwsza polegałaby na przyjęciu wpływu odmiany alotropowej, cyny, która zachodzi według Tamanna[1] i jego współpracowników w okolicach 200° i na którą Guertler[2] powołuje się dla objaśnienia innych nienormalności w stopach cyny. Druga hypoteza objaśnić może zmniejszenie przewodnictwa przez oddzielenie się kryształów obu składnikow. Ta druga hypoteza wydaje mi się bardziej zadawalającą. Gdyby zmiana przewodnictwa była wywołana przemianą alotropową, nie zostałoby przewodnictwo zmienione przez dalsze odżarzenia. Prawdopodobnie też odmiana alotropowa wpłynęłaby bardziej na zdolność termoelektryczną, która prawie się nie zmienia przez odżarzenie stopów glinu z cyną.

Sądzę więc, że zmiana oporu elektrycznego i spółczynnika temperatury

[1]) Werigin, Lewkojeff i Tamann, Ann. d. Phys. **10**, 650, 1903.
[2]) Guertler, Z. f. Elektrochem. **15**, 125, 1909.

Elektryczne własności stopów glinu z cyną.

Skład: Wzory	Skład: % Zn na objętość	Przewodnictwo × 10³: Odżarz.	Przewodnictwo × 10³: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	—0,07	—0,04	— 0,0002	— 0,0006	1,20	1,10
„	5,03	27,3	27,4	0,00287	0,00279	—0,40	—0,34	+0,0025	+0,0046	1,76	1,15
„	10,1	24,7	26,0	0,00269	0,00256	—0,44	—0,47	+0,0023	+0,0048	1,75	1,15
„	19,4	18,4	21,6	0,00255	0,00275	—0,51	—0,54	+0,0038	+0,0054	1,76	1,14
(Al_4Sn) . . .	29,2	14,3	20,2	0,00246	0,00299	—0,54	—0,60	+0,0053	+0,0066	1,77	1,06
„	40,2	11,3	17,3	0,00278	0,00276	—0,54	—0,51	+0,0053	+0,0064	1,78	0,99
„	49,8	12,1	15,0	0,00275	0,00318	—0,54	—0,50	+0,0056	+0,0064	1,77	0,94
„	51,4	11,3	15,2	0,00284	0,00303	—0,51	—0,45	+0,0048	+0,0055	1,76	0,93
„	59,4	10,6	13,4	0,00290	0,00293	—0,52	—0,43	+0,0054	+0,0061	1,73	0,94
(Al_2Sn)	62,0	10,4	13,1	0,00278	0,00280	—0,36	—0,45	+0,0045	+0,0055	1,72	0,93
„	69,8	9,81	12,1	0,00308	0,00324	—0,47	—0,38	+0,0048	+0,0061	1,73	0,90
„	80,0	9,42	10,9	0,00297	0,00313	—0,30	—0,28	+0,0053	+0,0058	1,59	0,90
„	90,5	9,30	9,80	0,00293	0,00308	—0,17	—0,18	+0,0048	+0,0053	1,47	0,90
„	95,0	8,25	8,96	0,00315	0,00350	—0,14	—0,14	+0,0042	+0,0042	1,05	0,89
Sn.	100	8,75	8,85	0,00317	0,00340	—0,14	—0,14	+0,0042	+0,0042	0,93	0,88

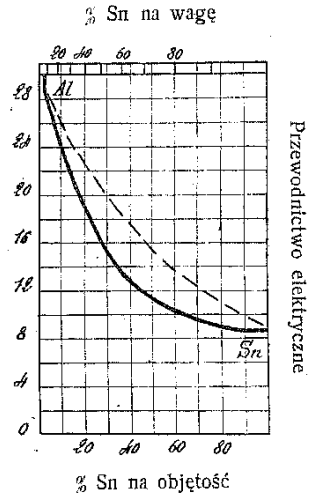

Fig. 27. Al Sn. Przewodnictwo elektryczne.

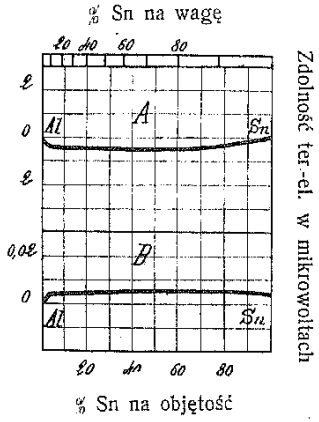

Fig. 29. Al Sn. Zdolność termoelektryczna.

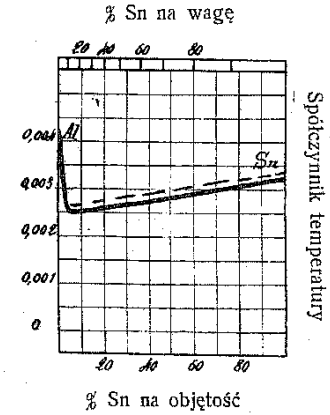

Fig. 28. Al Sn. Spółczynnik temperatury.

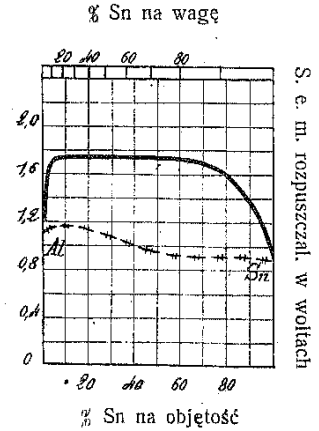

Fig. 30. Al Sn. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

stopów glinu z cyną jest analogiczna do zjawiska, które stwierdziliśmy wspólnie z prof. Guntzem[1], dla telluru, którego opór właściwy może być dziesięćkrotnie zwiększony przez kolejne odżarzenia, powodujące oddzielenie się kryształów. Zmniejszenie spółczynnika temperatury pochodzi wtedy od wzrostu oporu właściwego, do którego odniesiona zostaje zmiana oporu z temperaturą.

Krzywa zdolności termoelektrycznej przy 0° odpowiada formie D, krzywa zmiany zdolności termoelektrycznej odpowiada formie D′ naszego podziału (na str. 196). Widzieć można na figurze 29, że jej części, odpowiadające mieszaninie składników, nie zlewają się z linią prostą.

Krzywa siły elektromotorycznej rozpuszczalności (fig. 30) przedstawia zjawisko już zauważone w stopach glinu z cynkiem, lecz w stopniu znacznie większym. Maksymalna siła elektromotoryczna rozpuszczalności dosięga 1,78 voltów, wtedy gdy glin daje 1,20, a cyna 0,93 volta. Krzywa ta, gdyby nie była kontrolowana przez inne własności elektyczne, mogłaby nam dać mylne wyobrażenie o istnieniu związku chemicznego, którego elektromotoryczna siła rozpuszczalności większa jest niż u składających go metalów. Po amalgamowaniu próbek roztworem dwuchlorka rtęciowego krzywa przybiera postać prawidłową i zachowuje wartość 1,90 voltów dla glinu i dla wszystkich jego stopów.

Figura 37 przedstawia filiacyę glinu z cyną, pod wpływem rozcieńczonego kwasu azotowego, który działa zwłaszcza na cynę. Na lewo widzimy rozgałęzienia, wytworzone przez kryształy glinu; ich liczba i wielkość zmniejszają się coraz bardziej, bez żadnej nieciągłości, aż do czystej cyny.

Na figurach 38 i 39 przedstawiona została budowa stopów odpowiadających składowi Al_4Sn i Al Sn. Budowa ta jest widocznie różnorodna i nie może odpowiadać związkowi chemicznemu.

Badania własności elektrycznych i mikrografia wskazują więc, że stopy glinu z cyną składają się ze słabego roztworu stałego cyny w glinie i z mieszaniny tego roztworu granicznego z cyną. Istnienie związków chemicznych Al_4Sn i Al Sn nie zostało potwierdzone.

Glin z bizmutem.

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Glin i bizmut nie rozpuszczają się w stanie ciekłym we wszystkich stosunkach i tworzą poza granicami rozpuszczalności dwie warstwy o składzie

[1]) Guntz i Broniewski, Prace mat.-fiz. **21**, 21, 1910; C. R. **147**, 1908.

roztworów granicznych. Podawano liczby bardzo rozmaite na granicę rozpuszczalności.

Heycock i Neville[1] znajdują, że punkt topienia bizmutu obniża się przez dodanie glinu.

Guillet[2] wskazuje, że nie udało mu się zmieszać bizmutu z glinem, gdyż otrzymane odlewy podzielone były bardzo wyraźnie na dwie części, z których jedna zawierała cały glin, druga zaś cały bizmut.

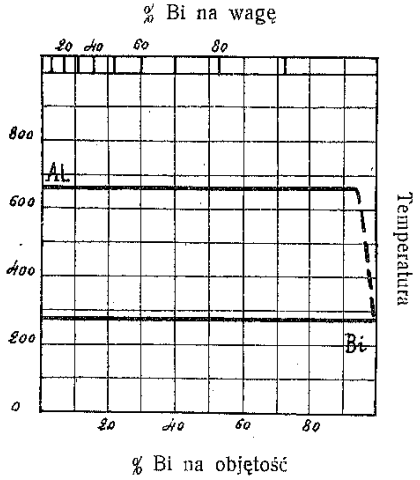

Fig. 31. Krzywa topliwości AlBi według Gwyera (1906).

Przeciwnie, Pécheux[3] twierdzi, że stopy, zawierające przeszło 30% bizmutu, dzielą się na trzy warstwy: dolną, obfitą w bizmut, warstwę górną, zawierającą 10% bizmutu i warstwę pośrednią. Pécheux twierdzi, że otrzymał w ten sposób „stopy zupełnie jednorodne", zawierające od 6 do 25% bizmutu.

Gwyer[4] znajduje przy pomocy analizy termicznej, że rozpuszczalność bizmutu w glinie zbliża się do 4%, rozpuszczalność zaś glinu w bizmucie zbliża się do 2% przy 650° i staje się niedostrzegalną przy temperaturze krzepnięcia bizmutu. Stopy o składzie pośrednim dzielą się na dwie warstwy. Figura 31 przedstawia krzywą topliwości, otrzymaną przez Gwyera.

Kilka liczb, dotyczących siły termoelektrycznej stopów glinu z bizmutem

[1] Heycock i Neville, J. Chem. Soc. **61**, 888, 1892.
[2] Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-i sem. 1902 r., 259 str.
[3] Pécheux, C. R. **138**, 1501, 1904.
[4] Gwyer, Zs. anorg. Chem. **49**, 316, 1906.

w stosunku do miedzi pomiędzy 17°,5 i 180°, podaje Pécheux[1]. Następujące wartości otrzymane były pomiędzy 17°,5 i 100°.

% Bi na wagę	Siła termoelektr. w mikrovoltach	% Bi na wagę	Siła termoelektr. w mikrovoltach
Al	— 162,75	25	— 98,41
6	— 155,19	Bi	— 59,16
12	— 159,18	Pb	— 211,96

Liczby te wskazują zdolność termoelektryczną, oddalającą się od linii ołowiu nieco bardziej niż w moich doświadczeniach.

Bizmut sprzedawany jako czysty zawiera kilka tysiącznych części cyny i ołowiu. Wobec wielkiej czułości elektrycznych własności bizmutu na najmniejsze ślady tych zanieczyszczeń, oczyściłem bizmut elektrolitycznie. Elektroliza odbywała się na zimno w kwaśnym roztworze azotanu bizmutowego; na anodę użyto handlowego bizmutu, na katodę płytki z grafitu. Własności elektryczne tak otrzymanego bizmutu, a zwłaszcza spółczynnik temperatury oporu, wykazały, że mógł on być uważany za czysty. Gęstość bizmutu, przyjęta do obliczenia objętościowego składu odsetkowego stopów, była 9,78.

Przed odlewaniem mieszano mocno ciekły stop. Odlewy zawierały pożądaną ilość obu metali, ale miały budowę niejednorodną, gdyż były wytworzone przez mieszaninę lub emulsyę.

Liczby, otrzymane przy badaniu własności elektrycznych stopów glinu z bizmutem, wskazane są w poniższej tablicy i użyte zostały do wykreślenia krzywych, przedstawionych na figurach 32, 33, 34 i 35.

Krzywe przewodnictwa (fig. 32) i spółczynnika temperatury (fig. 33) wskazują, że dodatek glinu do bizmutu zmniejsza wartość tych dwóch własności elektrycznych, zwłaszcza dla stopów zahartowanych. Wskazuje nam to na istnienie roztworu stałego glinu w bizmucie i na częściowe rozszczepienie tego roztworu stałego przez odżarzenie. Rozpuszczalność bizmutu w glinie jest dość wątpliwa w stanie stałym, i uważać można, że odpowiednie krzywe przyjmują raczej formę C′ niż formę D naszego podziału (na str. 185).

Krzywa zdolności termoelektrycznej i jej zmiany (fig. 34) przyjmują formę D″ naszego podziału (na str. 196). Istnienie roztworu stałego glinu w bizmucie jest na nich widoczne dla hartowanych stopów, lecz nie daje się prawie zauważyć dla stopów odżarzonych.

Krzywa elektromotorycznej siły rozpuszczalności (fig. 35) ma tak samo formę anormalną, jak w stopach glinu z cynkiem i cyną. Postać krzywej przybiera formę normalną po depolaryzacyi stopów przez amalgamowanie.

[1] Pécheux, C. R. **139**, 1202, 1904.

Elektryczne własności stopów glinu z bizmutem.

Skład: Wzory	Skład: % Bi na objętość	Przewodnictwo $\times 10^3$: Odżarz.	Przewodnictwo $\times 10^3$: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	— 0,07	—0,04	—0,0002	—0,0006	1,20	1,10
„	1,89	34,3	32,0	0,00420	0,00408	—0,36	—0,25	—0,0001	—0,0005	1,54	1,19
„	4,83	30,4	28,5	0,00418	0,00382	—0,85	—0,46	—0,0012	—0,0001	1,55	1,20
„	10	27,8	26,1	0,00391	0,00343	—0,92	—0,54	—0,0020	—0,0002	1,58	1,21
„	30	12,8	11,7	0,00338	0,00238	—9,27	—9,06	—0,0205	—0,0209	1,53	1,20
„	50	5,21	5,14	0,00324	0,00158	—21,9	—22,5	—0,0214	—0,0214	1,51	1,12
„	70	2,19	2,18	0,00285	0,00150	—32,6	—36,8	—0,0360	—0,0836	1,38	0,80
„	90	1,37	1,09	0,00322	0,03117	—45,7	—55,1	—0,0012	—0,0302	0,68	0,61
„	94,6	0,94	0,83	0,00339	0,00121	—52,7	—58,6	+0,0124	—0,0348	0,60	0,59
„	97,9	0,85	0,70	0,00398	0,00225	—57,8	—65,6	+0,0146	—0,0201	0,60	0,59
Bi elektrolityczny . .	100	0,93	0,85	0,00478	0,00431	—58,7	—55,7	+0,0326	—0,0034	0,60	0,59
Bi handlowy.	100	„	0,61	„	0,00082	„	—47,4	„	—0,1940	0,58	0,56

Fig. 32. Al Bi. Przewodnictwo elektryczne.

Fig. 33. Al Bi. Spółczynnik temperatury.

Fig. 34. Al Bi. Zdolność termoelektryczna.

Fig. 35. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

Fig. 36. Filiacya glinu z cynkiem. Powiększone 60 razy.

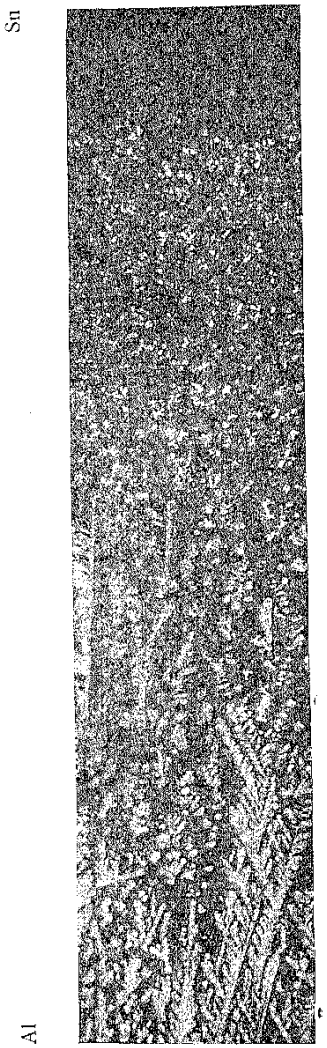

Fig. 37. Filiacya glinu z cyną. Powiększone 60 razy.

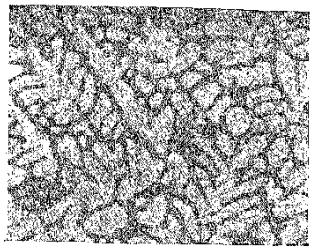

Fig. 38. Skład Al_4Sn.
Pow. 60 razy.

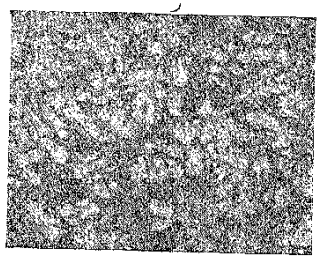

Fig. 39. Skład AlSn.
Pow. 60 razy.

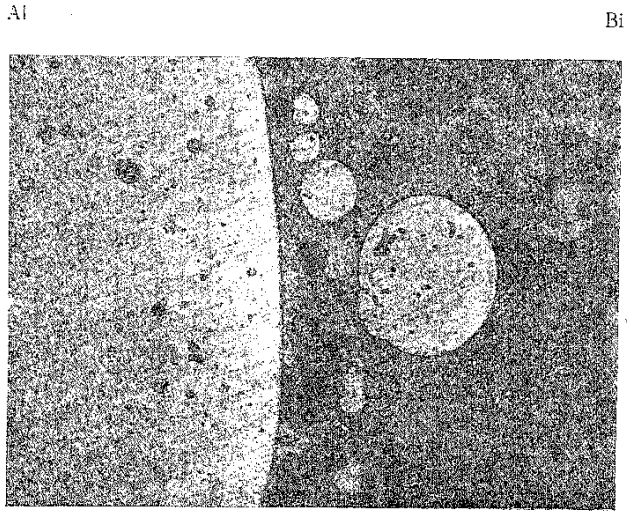

Fig. 40. Filiacya glinu z bizmutem. Pow. 60 razy.

Figura 40 przedstawia filiacyę glinu z bizmutem przy użyciu jako odczynnika rozcieńczonego kwasu azotowego. Oba metale są wyraźnie oddzielane od siebie przez powierzchnię wypukłą dla glinu i wklęsłą dla bizmutu. W bizmucie widać kulki glinu, pochodzące od zmniejszenia rozpuszczalności w stanie ciekłym, i drobne kryształy glinu, wydzielone podczas krzepnięcia. Maleńkie kulki w glinie wskazują nam, że bizmut jest w nim częściowo rozpuszczalny w stanie ciekłym, lecz znacznie mniej niż glin w bizmucie.

IV. Stopy, tworzące związki chemiczne.

Z pomiędzy stopów, tworzących związki chemiczne, zostały zbadane w całej rozciągłości stopy glinu z magnezem, ze srebrem i z miedzią. Metody elektryczne wskazują w tych stopach wspólny typ związku chemicznego, odpowiadający wzorowi Al_2M_3, gdzie M oznacza magnez, srebro lub miedź. Związki te są otoczone roztworami stałymi i nie zostały przez to uwydatnione innemi metodami.

Dołączony został do tejże grupy stop potrójny wytworzony przez dwa związki chemiczne $AlCu_3$ i Al_2Ag_3.

Glin z magnezem. [1]

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Badania nad budową stopów glinu z magnezem doprowadziły do wyników dość sprzecznych.

Próby nad rozpuszczalnością stopów pozwoliły Wöhlerowi [2] stwierdzić istnienie związku chemicznego, którego skład nie został ustalony.

Baudouard [3] znalazł na krzywej początku krzepnięcia dwa maxima, odpowiadające związkom AlMg i $AlMg_2$. Badania metodą chemiczną potwierdziły mu istnienie tych związków i wskazały nowy związek Al_4Mg.

Grube [4] znalazł na krzywej topliwości jedno tylko maximum, mogące odpowiadać związkowi Al_2Mg_3 lub Al_3Mg_4, które są odległe od siebie zaledwie o 3%. Przyjmuje on, że tworzy się związek Al_3Mg_4. Krzywa topliwości, otrzymana przez Grubego, podana jest na figurze 41.

[1] Broniewski, C. R. **152**, 85, 1911.
[2] Wöhler, Lieb. Ann. **138**, 253, 1866.
[3] Boudouard, C. R. **132**, 1325, 1901; **133**, 1003, 1901.
[4] Grube, Zs. anorg. Chem. **45**, 225, 1905.

Pécheux [1] bada siłę termoelektryczną kilku stopów glinu z magnezem

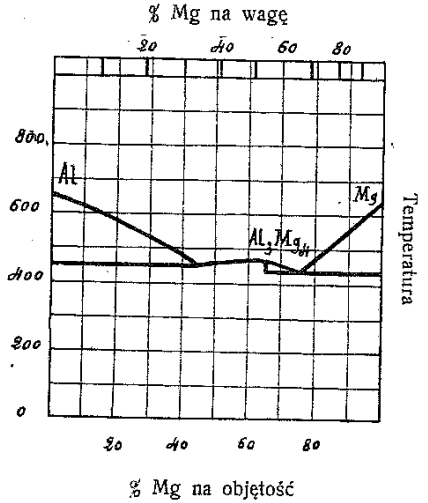

Fig. 41. Krzywa topliwości AlMg według Grubego (1905).

w stosunku do miedzi pomiędzy 17°,5 i 380°. Otrzymuje on następujące liczby na siłę termoelektryczną pomiędzy 17°,5 i 100°.

% Mg na wagę	Siła termoelektr. w mikrovoltach	% Mg na wagę	Siła termoelektr. w mikrovoltach
Al	— 162,75	32	— 83,27
15	— 121,12	34	— 128,69
23	— 105,98	Mg	— 136,26
27	— 181,68	Pb	— 211,96

Liczby te nie zgadzają się z otrzymanemi przezemnie. Sądzę, że różnica ta pochodzi z niewystarczających środków ostrożności, przyjętych przez Pécheux'a dla otrzymania zupełnie czystych stopów, nie zawierających naprzykład żelaza, którem przytrzymywał magnez pod ciekłym glinem, pomimo rozpuszczalności żelaza w tych warunkach.

Użyty do stopów magnez był czysty na 99,2%, gdyż zawierał 0,3% żelaza i 0,5% krzemu. Przy obliczaniu objętościowego składu odsetkowego przyjęto na gęstość magnezu 1,75.

[1] Pécheux, C. R. **139**, 1202, 1904.

Metale stapiano w naczyniach grafitowych, gdyż magnez działał na naczynia z gliny ogniotrwałej, nawet gdy pokryte były warstwą tlenku glinowego. Z powodu wielkiej kruchości stopów, zawierających od 40 do 70% magnezu, ogrzewano formę przed odlewem do 150°—200°, ażeby zmniejszyć względne kurczenie się stopu podczas oziębiania. Zdołałem otrzymać w ten sposób próbki nawet dla bardzo kruchych stopów, ale stopień ich hartowania był mniejszy, niż próbek odlanych w formie zimnej.

Liczby, otrzymane przy badaniu własności elektrycznych stopów glinu z magnezem, wskazane są w poniższej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów, podanych na figurach 42, 43, 44 i 45.

Liczby te wskazują nam na istnienie związków chemicznych AlMg i Al_2Mg_3.

Krzywa przewodnictwa (fig. 42) i spółczynnika temperatury (fig. 43) przyjmują formę D naszego podziału (na str. 185) pomiędzy Al i AlMg, a pomiędzy Al_2Mg_3 i Mg, formę B albo D pomiędzy AlMg i Al_2Mg_3. Związek Al_2Mg_3 mocniej jest zaznaczony niż związek AlMg, zwłaszcza przez spółczynnik temperatury, który się zbliża do spółczynnika metali czystych. Zmniejszenie granic rozpuszczalności zachodzi przy odżarzaniu stopów pomiędzy związkiem Al_2Mg_3 i Mg.

Krzywa zdolności termoelektrycznej (fig. 44 — A) przyjmuje formę E′ naszego podziału (na str. 196) pomiędzy Al i AlMg, formę E pomiędzy Al_2Mg_3 i Mg. Związek AlMg jest mocno zaznaczony przez maximum krzywej, gdy związek Al_2Mg_3, zawarty pomiędzy elementem 1 i elementem 2, nie jest zaznaczony żadną nieciągłością.

Krzywa zmiany zdolności termoelektrycznej (fig. 44 — B) przyjmuje formę F pomiędzy Al i AlMg, formę C albo F pomiędzy AlMg i Al_2Mg_3 i formę F pomiędzy Al_2Mg_3 i Mg. Oba związki chemiczne, zawarte pomiędzy elementami 1 i 2, nie są zaznaczone żadną nieciągłością krzywej.

Krzywa siły elektromotorycznej rozpuszczalności (fig. 45) słabo wskazuje związek AlMg, znacznie mocniej związek Al_2Mg_3. Jest to, zresztą, naturalne, z powodu roztworów stałych, otaczających AlMg. Można tu stwierdzić, że posługując się jedynie krzywą „minimów", nie moglibyśmy dojść do żadnych wniosków, dotyczących związków chemicznych.

Ażeby upewnić się, że drugi związek chemiczny odpowiada istotnie wzorowi Al_2Mg_3, jak mi wskazały moje pierwsze pomiary, nie zaś związkowi Al_3Mg_4, przygotowałem seryę stopów do kontroli, topiąc je w próżni w naczyniach grafitowych, co usuwało możliwość wpływu krzemu i tlenu. Wyniki, otrzymane na tych próbkach zwłaszcza na spółczynnik temperatury i siłę elektromotoryczną rozpuszczalności, świadczyły wyraźnie na korzyść związku Al_2Mg_3.

Trudno rozstrzygnąć, czy związki chemiczne AlMg i Al_2Mg_3 tworzą ze sobą roztwór stały ciągły, czy też dwa roztwory graniczne bardzo zbliżone.

Elektryczne własności stopów glinu z magnezem.

Skład: Wzory	Skład: g Sn na objętość	Przewodnictwo $\times 10^3$: Odżarz	Przewodnictwo $\times 10^3$: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	− 0,07	− 0,04	− 0,0002	− 0,0006	1,20	1,10
„	5,68	16,6	15,5	0,00210	0,00192	+0,84	+1,04	−0,0039	− 0,0059	1,23	1,14
„	10,28	14,3	14,1	0,00180	0,00180	+1,12	+1,11	−0,0058	−0,0058	1,25	1,16
„	20,7	9,61	9,60	0,00117	0,00134	+0,85	+0,91	− 0,0055	−0,0058	1,29	1,19
(Al_1Mg) . . .	25,4	8,19	8,09	0,00094	0,00109	+0,72	+0,75	− 0,0070	− 0,0056	1,35	1,23
„	30,3	6,80	6,68	0,00065	0,00091	+0,21	+0,25	−0,0042	− 0,0037	1,35	1,22
„	39,5	3,76	3,52	0,00069	0,00049	− 0,40	− 0,82	− 0,0040	− 0,0028	1,36	1,25
„	41,2	3,60	3,21	0,00045	0,00050	− 0,42	− 0,76	−0,0055	− 0,0043	1,35	1,25
„	46,0	2,46	2,69	0,00038	0,00034	−0,56	−1,36	− 0,0060	−0,0037	1,37	1,27
„	50,7	2,03	2,20	0,00034	0,00025	− 0,95	−2,49	− 0,0082	− 0,0056	1,37	1,32
AlMg	58,5	2,63	2,68	0,00047	0,00028	−4,19	−4,56	− 0,0108	− 0,0088	1,42	1,34
„	62,8	2,22	2,30	0,00029	0,00026	+1,68	+1,57	− 0,0153	− 0,0150	1,44	1,37
„	64,3	2,60	2,75	0,00041	0,00034	+3,51	+3,48	−0,0118	− 0,0099	1,43	1,37
(Al_3Mg_4) . .	65,3	3,07	3,18	0,00144	0,00080	+3,53	+3,43	+0,0086	+0,0060	1,44	1,37
Al_3Mg_5 . . .	67,8	4,53	4,33	0,00410	0,00375	+1,22	+1,01	+0,0030	+0,0036	1,45	1,38
„	70,1	3,25	3,35	0,00090	0,00103	−0,05	− 0,13	+0,0010	+0,0023	1,90	1,45
($AlMg_2$) . . .	73,9	4,08	3,65	0,00102	0,00075	− 0,33	− 0,99	+0,0009	− 0,0002	2,05	1,45
„	80,7	5,02	4,38	0,00103	0,00084	−0,78	− 1,52	− 0,0005	−0,0016	2,30	1,52
„	89,9	6,07	5,78	0,00132	0,00110	−1,64	− 1,86	− 0,0018	− 0,0022	2,33	1,70
„	95,3	7,03	7,14	0,00145	0,00128	−1,64	− 1,46	− 0,0018	−0,0055	2,35	2,15
Mg	100	24,6	23,5	0,00430	0,00415	+0,18	+0,24	−0,0102	−0,0083	2,35	2,25

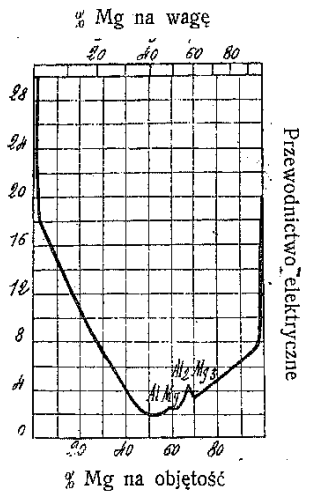

Fig. 42. Al Mg. Przewodnictwo elektryczne.

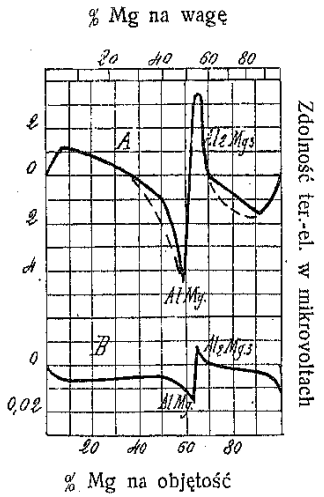

Fig. 44. Al Mg. Zdolność termoelektryczna.

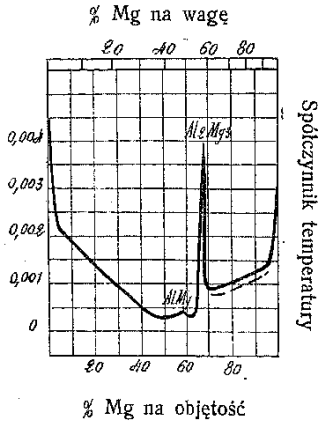

Fig. 43. Al Mg. Spółczynnik temperatury.

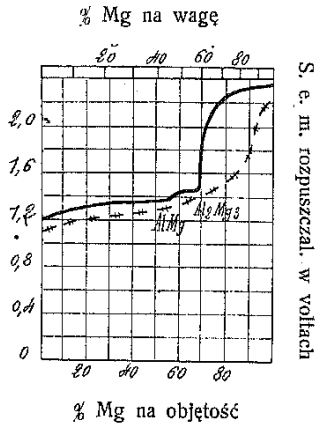

Fig. 45. Al Mg. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

Figura 60 przedstawia filiacyę glinu z magnezem, otrzymaną w rurce grafitowej. Jako odczynników użyto kolejno wodorotlenku sodowego, działającego na części obfite w glin i rozcieńczonego kwasu solnego, działającego zwłaszcza na części obfite w magn. Widzimy po lewej stronie filiacyi, że rozgałęzienia wytworzone przez kryształy glinu dochodzą aż do związku Al Mg, mało ulegającego wpływowi odczynników. Następnie widać związek Al_2Mg_3, oddzielony od poprzedniego przez ciemny pas roztworów stałych, bardziej czułych na czynniki, niż składniki czyste. Pomiędzy Al_2Mg_3 i Mg widzimy eutektykę, która dzieli kryształy roztworów stałych obu składników.

Figury 63 i 64 przedstawiają budowę związków Al Mg i Al_3Mg_3 pod wpływem rozcieńczonego kwasu azotowego. Figury 62 i 65 przedstawiają budowę stopów, odpowiadających składowi Al Mg i $AlMg_2$. Ta budowa jest widocznie różnorodna i nie może odpowiadać związkom chemicznym. Jako odczynnika użyto rozcieńczonego kwasu azotowego, który pozostawia na biało kryształy glinu i związku Al_2Mg_3. Stop, odpowiadający składowi Al_3Mg_4, ma jednorodną budowę, gdyż jest wytworzony przez roztwór stały związku Al Mg w związku Al_2Mg_3.

Widzimy więc, że badanie własności elektrycznych stopów glinu z magnezem pozwoliły na stwierdzenie istnienia związków Al Mg i Al_2Mg_3. Związek Al_2Mg_3 znajduje się przy maximum krzywej topliwości, związek Al Mg jest otoczony przez roztwory stałe i z trudnością tylko mógłby być wskazany przez analizę termiczną.

Stopy pomiędzy Al i związkiem Al Mg składają się z dwóch roztworów stałych granicznych i z mieszaniny tych roztworów. Związki Al Mg i Al_2Mg_3 tworzą roztwór stały ciągły lub prawie ciągły. Pomiędzy związkiem Al_2Mg_3 i Mg stopy składają się z dwóch roztworów stałych granicznych i z mieszaniny tych roztworów.

Glin ze srebrem.[1]

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Stopy glinu ze srebrem są twarde, mało ulegają wpływowi odczynników i nie mają obrębu kruchości, który się przejawia u większości stopów tworzących związki chemiczne.

Gautier[2], badając krzywą początku krzepnięcia, znajduje na niej maximum, odpowiadające składowi $AlAg_2$.

[1]) Broniewski, C. R. **150**, 1754, 1910.
[2]) Gautier, C. R. **123**, 109, 1896; Bull. Soc. Encour. (5), **1**, 1312, 1896.

Guillet[1] wydzielił z odlewów otrzymanych przez aluminotermię stop, odpowiadający składowi Al_3Ag_4.

Petrenko[2] otrzymał dla stopów glinu ze srebrem krzywą topliwości, przedstawioną na figurze 46, która wskazuje na związki chemiczne $AlAg_2$ i $AlAg_3$. Związek $AlAg_2$ i roztwory stałe, które go otaczają, ulegają według Petrenki, zmianie ustroju wewnętrznego, widocznej przez zjawiska termiczne.

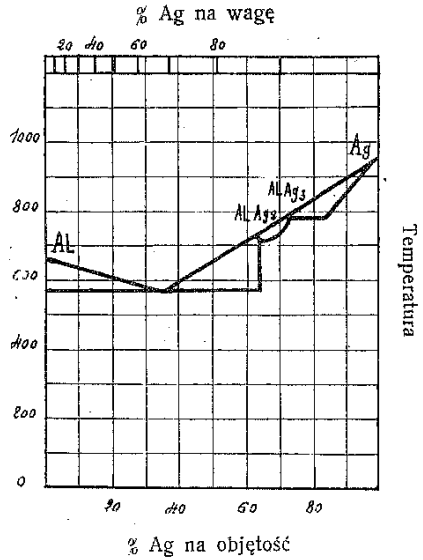

Fig. 46. Krzywa topliwości AlAg według Petrenki (1905).

Puszin[3] znajduje, że siła elektromotoryczna rozpuszczalności stopów glinu ze srebrem zmienia się wyraźnie po składzie odpowiadającym AlAg, który on uważa za związek chemiczny.

Nareszcie, Dewar i Fleming[4] podają zmianę oporu elektrycznego pomiędzy $+100^0$ i -183^0 dla stopu, zawierającego 6% srebra.

Srebro sprzedawane jako „dziewicze“ zawierało blizko 1% miedzi i ślady ołowiu. Dla oczyszczenia srebro to zamieniano na chlorek, myto gorącą wodą, redukowano przez stopienie z węglanem sodowym i rafinowano

[1]) Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-i sem. 1902, str. 264.
[2]) Petrenko, Zs. anorg. Chem. **46**, 49, 1905.
[3]) Puszin, Żurn. Russ. Fiz.-Chim. Obszcz. **39**, 13, 353, 528, 869, 1907.
[4]) Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5), **36**, 271, 1893.

przez elektrolizę w roztworze kwaśnym azotanu srebrowego. Za anodę użyto srebra zredukowanego węglanem sodowym, za katodę — płytki grafitu.

Osad metalu tworzył się w tych warunkach w formie długich i cienkich kryształów, które mi dostarczyły czystsze srebro niż gładki osad, dawany przez cyanki.

Srebro to, stopione w próżni dało na spółczynnik oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100^0:

$$\alpha = 0{,}00415.$$

Kamerlingh Onnes i Clay[1] znaleźli na ten spółczynnik α=0,00411. Wartość, którą znajduję, zbliża się znacznie do tej (α=0,00417), którą wskazuje wzór, wyprowadzony przy założeniu proporcyonalności pomiędzy zmianą oporu elektrycznego z temperaturą i równoczesną zmianą przestrzeni wolnej pomiędzy cząsteczkami[2]

$$r_t = (2F + T)\,T.\,\text{const.},$$

gdzie F jest bezwzględną temperaturą topienia, T bezwzględną temperaturą metalu i r_t jego oporem elektrycznym.

Dla obliczenia objętościowego składu odsetkowego przyjęto na gęstość srebra 10,50.

Liczby otrzymane przy badaniu elektrycznych własności stopów glinu ze srebrem, wskazane są w poniższej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów, podanych na figurach 47, 48, 49 i 50. Wskazują one nam na istnienie związków Al_2Ag_3 i $AlAg_3$.

Krzywa przewodnictwa (fig. 47) i spółczynników temperatury (fig. 48) przyjmują formę D naszego podziału (na str. 185) pomiędzy Al i związkiem Al_2Ag_3, a także pomiędzy $AlAg_3$ i Ag. Krzywe te przyjmują formę B pomiędzy obu związkami chemicznemi, które tworzą ze sobą ciągły roztwór stały.

Pomiędzy glinem i związkiem Al_2Ag_3 krzywa zdolności termoelektrycznej (fig. 49—A) przybiera formę F′, zaś krzywa zmiany zdolności termoelektrycznej (fig. 49—B) formę E naszego podziału (str. 196). Pomiędzy związkami Al_2Ag_3 i $AlAg_3$ obie krzywe przyjmują formę B, pomiędzy związkiem $AlAg_3$ i srebrem mają one formę F′. Związek Al_2Ag_3 jest mocno zaznaczony przez maximum krzywej, gdy związek $AlAg_3$, łączący element 1 z elementem 2, nie jest oznaczony przez żadną nieciągłość.

Krzywa siły elektromotorycznej rozpuszczalności (fig. 50) wskazuje wyraźnie związek $AlAg_3$. Położenie związku $AlAg_2$, który ma siłę elektromo-

[1]) Kamerlingh Onnes i Clay, Comm. phys. lab. Leiden № 99 (1907).
[2]) W. Broniewski, Prace mat.-fiz. **18**, 171, 1907; **19**, 77, 1908.

Elektryczne własności stopów glinu ze srebrem.

Skład: Wzory	Skład: % Ag na objętość	Przewodnictwo × 10^2: Odżarz.	Przewodnictwo × 10^2: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna A.: Odżarz.	Zdolność termoelektryczna A.: Hartow.	$\frac{dE}{dt} = A + Bt$ B.: Odżarz.	$\frac{dE}{dt} = A + Bt$ B.: Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	S. e. m. rozpuszczal.: Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	− 0,07	− 0,04	− 0,0002	− 0,0006	1,20	1,10
‚	4,98	22,1	19,5	0,00210	0,00152	+ 0,67	+ 0,43	− 0,0022	− 0,0035	1,20	1,18
„	10,1	18,3	12,5	0,00203	0,00139	+ 0,74	+ 0,70	− 0,0016	− 0,0019	1,21	1,18
„	20,1	14,6	7,40	0,00180	0,00068	+ 0,93	+ 0,05	+ 0,0032	+ 0,0013	1,20	1,17
„	30,3	10,3	5,70	0,00156	0,00079	+ 1,24	+ 1,39	+ 0,0063	+ 0,0044	1,20	1,17
„	39,7	7,20	4,81	0,00117	0,00063	+ 1,58	+ 1,84	+ 0,0068	+ 0,0053	1,18	1,15
(Al Ag) . . .	50,6	5,40	3.67	0,00106	0,00066	+ 2,24	+ 2,75	+ 0,0081	+ 0,0095	1,17	1,12
„ . . .	56,1	3,89	3,38	0,00086	0,00076	+ 2,90	+ 3,25	+ 0,0115	+ 0,0122	1,18	1,80
(Al_3Ag_4) . . .	58,0	3.80	3,41	0,00092	0,00090	+ 3.01	+ 3,56	− 0,0120	− 0,0124	1,10	0.55
Al_2Ag_3 . . .	60,9	3,85	3,62	0,00135	0,00107	+ 3,67	+ 4,03	+ 0,0213	+ 0,0154	0,59	0,53
„ . . .	63,5	3,19	3,24	0,00067	0,00074	+ 2,75	+ 2,88	+ 0,0096	+ 0,0081	0,52	0,48
($Al Ag_2$) . . .	67,4	2,95	3,09	0,00065	0,00080	+ 1,74	+ 1,80	+ 0,0056	+ 0,0058	0,53	0,47
„ . . .	69,8	2,83	3,05	0,00051	0,00071	+ 1,37	+ 1,53	+ 0,0034	+ 0,0022	0,55	0,47
„ . . .	73,2	2,14	3,03	0,00044	0,00067	+ 0,95	+ 1,36	+ 0,0037	+ 0,0025	0,57	0,48
Al Ag_3 . . .	75,4	2,75	2,88	0,00069	0,00075	+ 1,08	+ 1,23	+ 0,0040	+ 0,0029	0,57	0,47
„ . . .	80,0	3,22	3.15	0,00047	0,00027	+ 2,23	+ 2,15	+ 0,0055	+ 0,0064	0,54	0,46
„ . . .	90,3	5,91	6,06	0,00045	0,00058	+ 1,83	+ 1,76	+ 0,0035	+ 0,0048	0,45	0,40
„ . . .	95,1	9,05	9 20	0,00052	0,00065	+ 1,51	+ 1,46	+ 0,0047	+ 0,0040	0,45	0,38
Ag	100	680,	65,8	0,00415	0,00397	+ 2,51	+ 2,44	+ 0,0076	+ 0,0072	0,40	0,38

Fig. 47. Al Ag. Przewodnictwo elektryczne.

Fig. 48. Al Ag. Spółczynnik temperatury.

Fig. 49. Al Ag. Zdolność termoelektryczna.

Fig. 50. Al Ag. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

toryczną większą od obu sąsiednich składników, jest mniej dokładnie oznaczone.

Figura 61 przedstawia filiacyę glinu ze srebrem, na którą użyto kolejno, jako odczynników, wodorotlenku sodowego, działającego na części, obfitujące w glin i siarczku amonowego barwiącego związek $AlAg_3$, co pozwala go odróżnić od związku Al_2Ag_3 i od srebra. Na lewo widzimy, jak znane nam kryształy glinu wchodzą do eutektyki, która je dzieli od związku Al_2Ag_3. Pomiędzy związkami Al_2Ag_3 i $AlAg_3$ linia graniczna jest wyraźnie oznaczona, jak gdyby roztwory stałe obu składników nie zlewały się przy zetknięciu. Pomiędzy związkiem $AlAg_3$ i srebrem widzimy, jak kryształy srebra dochodzą aż do związku, który się utożsamia prawie z eutektyką.

Figura 66 pokazuje budowę stopu o składzie AlAg przy użyciu kwasu azotowego, jako odczynnika. Budowa ta jest widocznie różnorodna i nie może odpowiadać związkowi chemicznemu. Omyłka Puszina, który stop ten za związek uważał, pochodzi stąd, że obserwował on siłę elektromotoryczną rozpuszczalności „graniczną", która opada przed związkiem Al_2Ag_3 z powodu wyczerpania elektrody.

Na figurze 67 widać komórki krystaliczne związku Al_2Ag_3, uwydatnione kwasem azotowym. Granica roztworu stałego glinu w tym związku odpowiada w przybliżeniu składowi Al_3Ag_4 i wydzielona została metodami chemicznemi zamiast związku.

Stop, odpowiadający składowi $AlAg_2$, przedstawia jednolitą budowę, gdyż należy do roztworów stałych związku Al_2Ag_3, co utrudniało ustalenie jego położenia przez analizę termiczną.

Badanie elektrycznych własności stopów glinu ze srebrem pozwoliło nam potwierdzić istnienie związku $AlAg_3$ i wskazać nowy związek Al_2Ag_3. Glin i związek Al_2Ag_3 tworzą dwa roztwory stałe graniczne i mieszaninę tych roztworów. Ta sama budowa uwydatnia się pomiędzy związkiem $AlAg_3$ i srebrem. Oba związki tworzą ze sobą ciągły roztwór stały. Istnienie związków AlAg, Al_3Ag_4 i $AlAg_2$ nie zostało stwierdzone.

Glin z miedzią.[1]

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Budowa stopów glinu z miedzią została znacznie lepiej zbadana niż budowa innych stopów glinu, zapewne z powodu praktycznego zastosowania bronzu glinowego (złoto amerykańskie), który do nich należy.

[1]) Broniewski, C. R. **149**, 853, 1909.

Debray[1]) sądził, że stopy glinu z miedzią tracą kolor żółty przez tworzenie się związku $AlCu_2$.

H. Le Chatelier[2]) znalazł metodą chemiczną związek AlCu. Badania nad krzywą topliwości[3]) nie potwierdziły wyraźnie istnienia tego związku, ale wskazały dwa nowe AlCu i $AlCu_3$.

Istnienie związków Al_2Cu, AlCu i $AlCu_3$ zostało potwierdzone przez Guilleta[4]) metodą chemiczną, a także badaniem krzywej topliwości.

Brunck[5]) wyodrębnił metodą chemiczną stop, odpowiadający składowi Al_9Cu_4.

Campbell i Mathews[6]) wskazują za pomocą analizy termicznej związki Cu_2Al_5 i $AlCu_3$. Tą samą metodą Carpenter i Edwards[7]) znajdują związki Al_2Cu, $AlCu_3$ i $AlCu_4$.

Curry[8]) twierdzi, że badanie topliwości może z pewnością wskazać tylko położenie związku Al_2Cu; co do innych związków, Curry podaje jedynie granice roztworów stałych, które je zawierają, nie przytaczając wzorów chemicznych. Streszcza on swe doświadczenia w następującej tablicy:

Faza	Granice roztworów stałych w procentach miedzi		
	Przy 1000°	Przy 700°	Przy 500°
α	100—92	100—91	100—91
β	90—85	88,5—87	Rozkłada się poniżej 566°
γ	84—83	84—80	84—79
δ	Topi się	77—75	Rozkłada się poniżej 570°
ε	„	Topi się	76—73,5
Al_2Cu	„	„	53,7
γ_1	„	„	11—0

Gwyer[9]), badając ponownie metodą topliwości stopy glinu z miedzią, odnajduje związki Al_2Cu, AlCu i $AlCu_3$, z których Al_2Cu rozkłada się

[1]) Debray, C. R. **48**, 925, 1856.
[2]) H. Le Chatelier, C. R. **120**, 835, 1051, 1895; Bull. Soc. Encour. (4), **10**, 388, 1895.
[3]) H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. (4), **10**, 569, 1895.
[4]) L. Guillet, Bull. Soc. Encour. **1902**, str. 236 (metoda chemiczna). Revue de Metall 2, 567, 1905 (topliwość).
[5]) Brunck, Ber. Chem. Gesell. **34**, 2733, 1901.
[6]) Campbell i Mathews, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 253, 1902.
[7]) Carpenter i Edwards (Proc. Inst. Mec. Eng. 1907); Revue de Metall. **5**, 412, 1908.
[8]) Curry, J. of phys. Chem. **11**, 425, 1907.
[9]) Gwyer, Zs. anorg. Chem. **57**, 113, 1908.

przed topieniem. Krzywę topliwości, otrzymaną przez Gwyera, przedstawia figura 51.

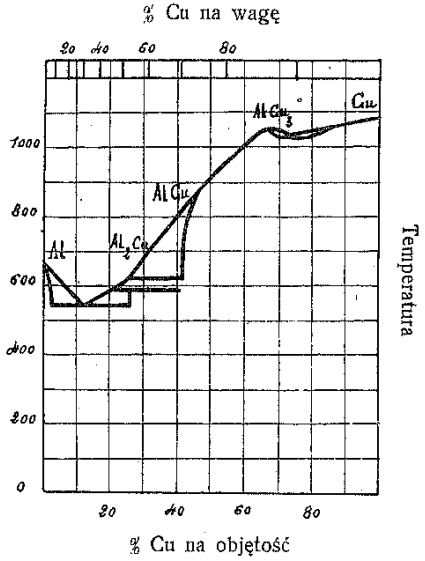

Fig. 51. Krzywe topliwości AlCu według Gwyera (1908).

Badania elektrycznych własności stopów glinu z miedzią są mało posunięte. H. Le Chatelier[1] mierzy zmianę oporu elektrycznego stopu o 10% miedzi pomiędzy 0° i 800° i znajduje pomiędzy 550° i 650° pas przełomowy, odpowiadający zapewne zmianie budowy wewnętrznej.

Dewar i Fleming[2] badają zmianę oporu elektrycznego pomiędzy $+100°$ i $-182°$ stopów o 6% i o 97% miedzi.

Battelli[3] zbadał dla stopów o 79, 83 i 91% miedzi siłę termoelektryczną w stosunku do ołowiu pomiędzy 0° i 100°.

Steinmann[4] ustalił w tych samych warunkach siłę termoelektryczną stopów o 90, 92 i 95% miedzi.

Puszin[5] bada siłę elektromotoryczną rozpuszczalności stopów glinu z miedzią, biorąc pod uwagę jedynie wartości „graniczne". Znajduje on w ten sposób tylko związek AlCu.

[1] H. Le Chatelier, C. R. **111**, 454, 1890.
[2] Dewar i Fleming, Phil. Mag. (5), **36**, 271, 1893.
[3] Battelli, Atti R. Inst. Veneto (6), **5**, 1148, 1886/7.
[4] Steinmann, C. R. **130**, 1300, 1900.
[5] Puszin, Żur. Russ. Fiz.-Chem. Obszcz. **39**, 528, 1907.

Pécheux[1] bada opór elektryczny i zdolność termoelektryczną w stosunku do miedzi kilku próbek handlowego bronzu glinowego.

Otrzymuje on następujące wyniki.

% Cu na wagę	Opór elektryczny	Zdolność ter.-el. w mikrovoltach
4,0	$3{,}10\ (1 + 0{,}0038\ t + 0{,}000003\ t^2)$	$-(2{,}21 + 0{,}00680\ t)$
90,0	$12{,}61\ (1 + 0{,}00032\ t + 0{,}000002\ t^2)$	$-(1{,}21 + 0{,}00104\ t)$
92,5	$13{,}62\ (1 + 0{,}00036\ t + 0{,}000001\ t^2)$	$-(1{,}59 + 0{,}00090\ t)$
94,0	$11{,}62\ (1 + 0{,}00055\ t + 0{,}000002\ t^2)$	$-(1{,}78 + 0{,}00040\ t)$
95,0	$10{,}21\ (1 + 0{,}00070\ t + 0{,}000002\ t^2)$	$-(2{,}53 + 0{,}00320\ t)$
98,0	$8{,}26\ (1 + 0{,}00102\ t + 0{,}000003\ t^2)$	$-(2{,}31 + 0{,}00300\ t)$

Liczby Pécheux'a na przewodnictwo i spółczynnik temperatury są znacznie mniejsze od otrzymanych przezemnie; zdolność termoelektryczna zbliża się w jego doświadczeniach bardziej do linii ołowiu. Różnice te pochodzą zapewne od zanieczyszczeń (Fe, Mn), znajdujących się zawsze w bronzach handlowych.

Używałem miedzi elektrolitycznej, zawierającej zaledwie ślady zanieczyszczeń. Przy obliczeniu objętościowego składu procentowego przyjęto na gęstość miedzi 8,94.

Liczby, otrzymane przy badaniach elektrycznych własności stopów glinu z miedzią, wskazane są w następujących tablicach i użyte zostały do wykreślenia diagramów, podanych na figurach 52, 53, 54 i 55.

Liczby te wskazują nam na istnienie związków chemicznych Al_2Cu, $AlCu$, Al_2Cu_3 i $AlCu_3$, z których związek Al_2Cu_3 zostaje po raz pierwszy wskazany.

Krzywa przewodnictwa (fig. 52) i spółczynnika temperatury (fig. 53) przybierają w swych odcinkach kolejno formy C, A, C', D i D naszego podziału (na str. 185). Hartowanie powoduje dość znaczną zmianę w formie krzywych. Rozkład związku Al_2Cu przed topieniem, zaznaczony przez Gwyera, jest zapewne główną przyczyną zmniejszenia przewodnictwa i spółczynnika temperatury przez hartowanie stopów, zawartych pomiędzy glinem i związkiem $AlCu$. Rozszerzenie granic roztworów stałych przez hartowanie stopów pomiędzy związkiem $AlCu_3$ i miedzią powoduje ten sam skutek.

Przeciwnie, widzimy wzrost przewodnictwa przez hartowanie związku $AlCu_3$ i zbliżonych do niego stopów. Zmiana ta zachodzi pomiędzy 550°

[1] Pécheux, C. R. **148**, 1041, 1909.

Elektryczne własności stopów glinu z miedzią.

Skład: Wzory	Skład: % Cu na objętość	Przewodnictwo × 10^2: Odżarz.	Przewodnictwo × 10^2: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	−0,07	−0,04	−0,0002	−0,0006	1,20	1,10
„	1,18	31,0	23,5	0,00375	0,00293	+0,29	−0,44	+0,0023	+0,0007	1,04	1,00
„	2,78	27,9	22,1	0,00343	0,00206	+0,37	+0,62	+0,0058	+0,0022	1,01	0,99
„	6,41	25,4	18,9	0,00325	0,00210	+0,27	+0,50	+0,0045	+0,0015	1,01	0,99
„	10,6	23,2	18,5	0,00304	0,00190	+0,09	+0,34	+0,0027	+0,0006	1,01	0,99
„	16,3	19,7	16,7	0,00268	0,00196	+0,03	+0,12	+0,0020	+0,0003	1,01	0,99
$(Al_5 Cu_2)$ . . .	22,1	17,4	15,8	0,00245	0,00215	−0,24	+0,06	−0,0024	−0,0047	1,02	0,99
$(Al_9 Cu_4)$ . . .	24,1	16,5	15,0	0,00231	0,00220	−0,20	−0,05	−0,0040	−0,0041	1,01	0,99
$Al_2 Cu$	26,2	15,2	13,9	0,00223	0,00225	−0,28	−0,11	−0,0042	−0,0041	0,99	0,95
„	31,6	14,1	12,4	0,00222	0,00205	+1,44	+1,32	+0,0061	+0,0048	0,98	0,81
„	37,9	13,0	11,5	0,00111	0,00201	+3,65	+3,39	+0,0138	+0,0126	0,92	0 79
Al Cu.	417,	12,1	9,14	0,00208	0,00109	+3,80	+3,96	+0,0155	+0,0146	0,78	0,76
„	47,3	9,80	6,82	0,00147	0,00091	+3,48	+3,30	+0,0132	+0,0114	0,78	0,74

Prace mat.-fiz., t. XXIV. 17

Elektryczne własności stopów glinu z miedzią.

Skład: Wzory	Skład: % Cu na objętość	Przewodnictwo × 10^2: Odżarz.	Przewodnictwo × 10^2: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al Cu.	50,1	8,61	6,53	0,00118	0,00099	+2,72	+2,98	+0,0115	+0,0100	0,78	0,74
$Al_2 Cu_3$ . . .	51,7	8,84	6,48	0,00141	0,00102	+2,81	+2,76	+0,0120	+0,0096	0,73	0,71
„	52,6	3,56	3,50	0,00080	0,00080	+6,64	+5,83	+0,0134	+0,0160	0,73	0,70
„	54,4	3,46	3,54	0,00065	0,00062	+11,80	+11,25	+0,0265	+0,0234	0,73	0,68
„	58,8	4,72	6,45	0,00070	0,00058	+6,07	+6,10	+0,0100	+0,0158	0,72	0,64
„	64,7	6,33	8,35	0,00091	0,00120	−2,32	−1,22	+0,0023	+0,0050	0,71	0,63
$Al Cu_3$	68,3	7,30	13,4	0,00140	0,00166	−1,36	+1,48	+0,0037	+0,0077	0,63	0,62
$(Al Cu_4)$ . . .	74,3	8,47	6,85	0,00113	0,00071	+1,78	+2,33	+0,0074	+0,0079	0,62	0,59
„	80,3	9,22	7,52	0,00097	0,00059	+2,06	+2,27	+0,0071	+0,0073	0,60	0,58
„	86 0	10,05	9,62	0,00081	0,00055	+2,15	+2,17	+0,0068	+0,0069	0,59	0,58
„	94,0	17,1	17,5	0,00085	0,00086	+2 24	+2,24	+0,0066	+0,0066	0,59	0,58
Cu	100	65,0	64,0	0,00428	0,00425	+2,88	+2,88	+0,0098	+0,0098	0,58	0,57

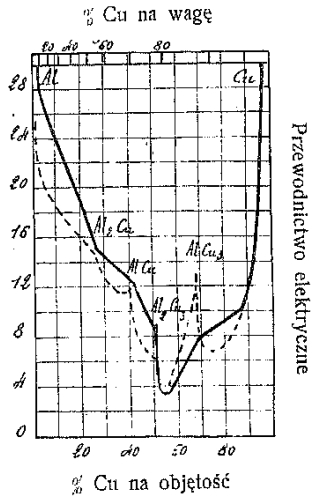

Fig. 52. Al Cu. Przewodnictwo elektryczne.

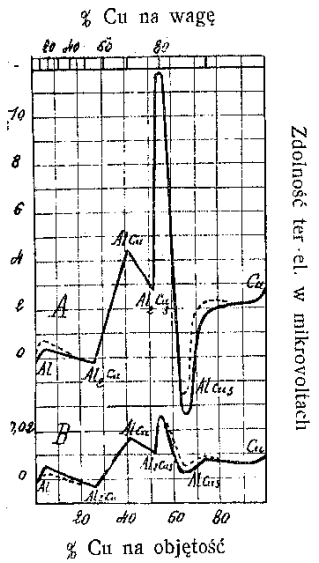

Fig. 54. Al Cu. Zdolność termoelektryczna.

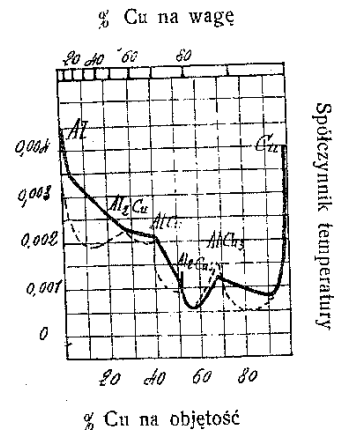

Fig. 53. Al Cu. Spółczynnik temperatury.

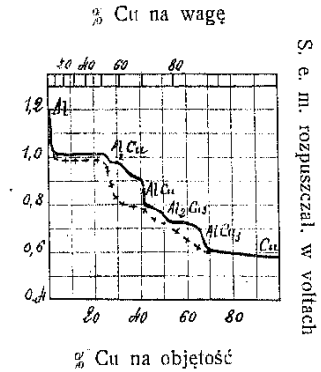

Fig. 55. Al Cu. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

i 650°, gdzie H. Le Chatelier zauważył punkt przełomowy. Można objaśnić to zjawisko przez polimeryzacyę odmiany stałej przy wysokich temperaturach (odmiana β) na odmianę stałą przy zwykłej temperaturze (odmiana α), mającą większy opór właściwy. Mikrograficznie przedstawia się ta zmiana ustroju odmiany β na odmianę α przez rozkład dużych komórek krystalicznych (fig. 89) na seryę jednorodnych i bardzo drobnych kryształów (fig. 88).

Krzywa zdolności termoelektrycznej (fig. 54—A) ma przebieg identyczny z krzywą zmiany zdolności termoelektrycznej (fig. 54 - B). Przybierają one kolejno w swych odcinkach formy D′, A, D″ (albo A), F′ i F′ naszego podziału (na str. 196).

Badania nad siłą elektromotoryczną rozpuszczalności przedsiębrano kilkakrotnie i wskazane liczby są to średnie z rozmaitych pomiarów. Związki chemiczne wskazane są dość wyraźnie przez wartości maksymalne siły elektromotorycznej rozpuszczalności.

Oba odcinki, podane na figurze 68, przedstawiają po złożeniu całą filiacyę glinu z miedzią, na którą działano kolejno bardzo rozcieńczoną mieszaniną kwasu solnego i kwasu chromowego, barwiącą części obfite w glin i chlorkiem żelazowym, barwiącym zwłaszcza części zbliżone do miedzi. Na początku filiacyi widzimy, jak kryształy krzaczaste glinu wchodzą w eutektykę, oddzielającą je od związku Al_2Cu, ukazującego się w formie dużych kryształów. Związek Al Cu przedstawia się też w formie kryształów krzaczastych, dochodzących aż do związku Al_2Cu. Następnie widać ciemny pas, dzielący związek Al Cu od związku Al_2Cu_3 i złożony zapewne z mieszaniny dwóch składników. Nareszcie ostatni związek $AlCu_3$ widoczny jest na tle swych roztworów stałych bardziej od niego zabarwionych; te roztwory stałe tworzą mieszaniny po jednej stronie ze związkiem Al_2Cu_3, po drugiej stronie z miedzią.

Figury 69, 70 i 72 wskazują, że budowa stopów o składzie Al_5Cu_2, Al_9Cu_4 i $AlCu_4$ jest różnorodna i nie może odpowiadać związkom chemicznym. Jako odczynnika użyto kwaśnego chlorku żelazowego.

Na figurze 71 widać komórki krystaliczne związku Al_2Cu_3 uwidocznione przez mocne działanie kwaśnego chlorku żelazowego.

Badania elektrycznych własności stopów glinu z miedzią potwierdziły więc istnienie związków Al_2Cu, Al Cu i $AlCu_3$ oraz wskazały nowy związek Al_2Cu_3. Związek Al_2Cu tworzy z glinem słaby roztwór stały i mieszaninę z tym roztworem. Pomiędzy Al_2Cu i Al Cu zachodzi tylko mieszanina. Pomiędzy związkami Al Cu i Al_2Cu_3 widzimy roztwór stały ze strony Al_2Cu_3 i mieszaninę tego roztworu z Al Cu. Pomiędzy Al_2Cu_3 i $AlCu_3$, jak i pomiędzy $AlCu_3$ i miedzią, mamy dwa roztwory stałe graniczne i mieszaninę tych roztworów. Istnienie związków Al_5Cu_2, Al_9Cu_4 i $AlCu_4$ nie zostało stwierdzone.

Stopy związku $AlCu_3$ ze związkiem Al_2Ag_3.

Podstawy badania. Własności elektryczne i mikrografia.

Badania stopów potrójnych zostały zaledwie rozpoczęte z powodu trudności teoretycznych i doświadczalnych znacznie większych niż przy stopach podwójnych.

W niektórych przypadkach badania te mogą być uproszczone i sprowadzone do badania stopów podwójnych, w których wzięto jako składniki dwa związki chemiczne (z dwóch metali), zawierające jeden metal wspólny. Prawidło faz wskazuje nam, że w tym przypadku trzy fazy najwyżej mogą współistnieć; skład tych faz jest zależny od powinowactw chemicznych możliwych w tych stopach. Jeżeli powinowactwo chemiczne jest najwyższe przy tworzeniu się użytych związków chemicznych, związki te powinny się zachować. Liczba faz zostałaby wtedy zredukowana do dwóch lub do jednej, jak to, naprzykład, zachodzi przy stapianiu dwóch soli.

Szło mi o przekonanie się, czy w stopach, wytworzonych przez związki $AlCu_2$ i Al_2Ag_3, nie da się zauważyć powstanie trzeciej fazy, wytworzonej przez stopy miedzi ze srebrem lub przez związek chemiczny trzech metali.

Oba związki chemiczne, wzięte jako składniki, mają każdy w swej seryi najmniejszą siłę elektromotoryczną rozpuszczalności, a więc można było przypuszczać, że mają też najmniejszą energię wolną i największą stałość.

Stopy miedzi ze srebrem, których tworzenie się było możliwe, składają się tylko z dwóch roztworów stałych granicznych i z mieszaniny tych roztworów.

Oba związki chemiczne uważane były jak metale i wskazany jest ich objętościowy skład odsetkowy, biorąc na gęstość $AlCu_3$ 7,0, na gęstość zaś Al_2Ag_3 7,5.

Liczby, otrzymane przy badaniach własności elektrycznych, wskazane są w następującej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów podanych na figurach 56, 57, 58 i 59.

Krzywe te wskazują nam istnienie trzeciej fazy.

Istotnie, gdyby to nie zachodziło, krzywe reprezentacyjne własności elektrycznych przyjęłyby jednę z form prostych i typowych stopów podwójnych, a nie formy stosunkowo zawiłe, przedstawione na figurach 56, 57 i 58.

Zjawienie się fazy miedź-srebro wydaje się prawdopodobnem po stronie związku Al_2Ag_3. Tak więc przewodnictwo stopu 92%-owego większe jest niż przewodnictwo związku Al_2Ag_3, co może być objaśnione przez bardzo wysokie przewodnictwo stopów miedzi ze srebrem, większe od 50, gdy przewodnictwo związku Al_2Ag_3 jest mniejsze od 4. Mikrografia wskazuje, po użyciu jako odczynnika rozcieńczonej mieszaniny kwasów azotowego i chromowego,

Elektryczne własności stopów $AlCu_3$ z Al_2Ag_3.

Skład: Wzory	Skład: % Al_2Ag_3 na objętość	Przewodnictwo $\times 10^2$: Odżarz.	Przewodnictwo $\times 10^2$: Hartow.	Współczynnik temperatury: Odżarz.	Współczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
$AlCu_3$	0	7,30	13,4	0,00140	0,00166	—1,36	+1,48	+0,0037	+0,0077	0,63	0,52
„	11,6	5,38	5,16	0,00068	0,00051	—4,18	—3,79	—0,0091	+0,0011	0,69	0,62
„	31,3	5,13	4,33	0,00074	0,00057	+3,71	—2,43	+0,0239	+0,0031	0,69	0,62
„	50,2	2,94	2,64	0,00058	0,00046	+6,94	+9,56	+0,0175	+0,0247	0,68	0,62
„	69,1	3,25	1,47	0,00071	0,00029	+3,99	+6,27	+0,0130	+0,0182	0,69	0,61
„	92,4	3,91	3,73	0,00126	0,00059	+2,78	+3,15	+0,0118	+0,0097	0,69	0,61
Al_2Ag_3 . . .	100	3,85	3,62	0,00135	0,00107	+3,67	+4,03	+0,0213	+0,0154	0,59	0,53

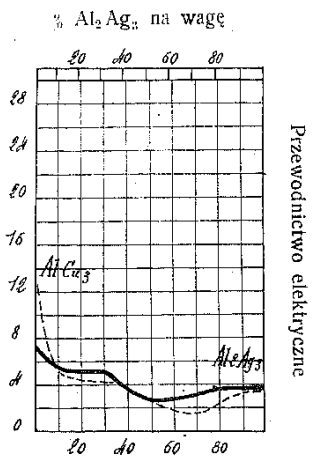

Fig. 56. $AlCu_3$-Al_2Ag_3. Przewodnictwo elektryczne.

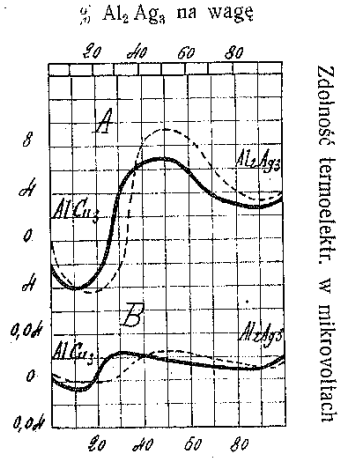

Fig. 58. $AlCu_3$-Al_2Ag_3. Zdolność termoelektryczna.

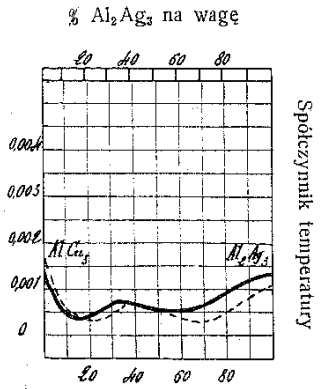

Fig. 57. $AlCu_3$-Al_2Ag_3. Spółczynnik temperatury.

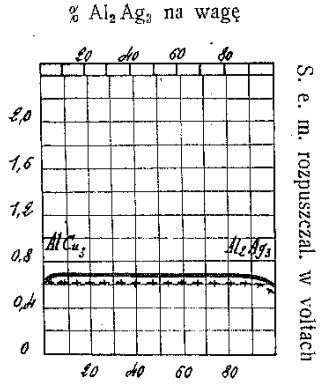

Fig. 59. $AlCu_3$-Al_2Ag_3. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

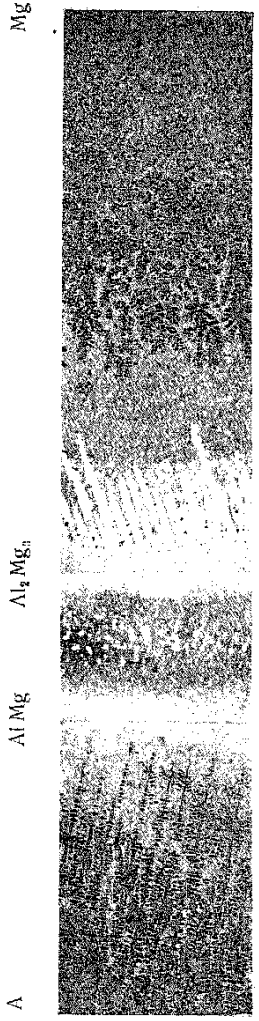

Fig. 60. Filacya glinu z magnezem. Powiększone 30 razy.

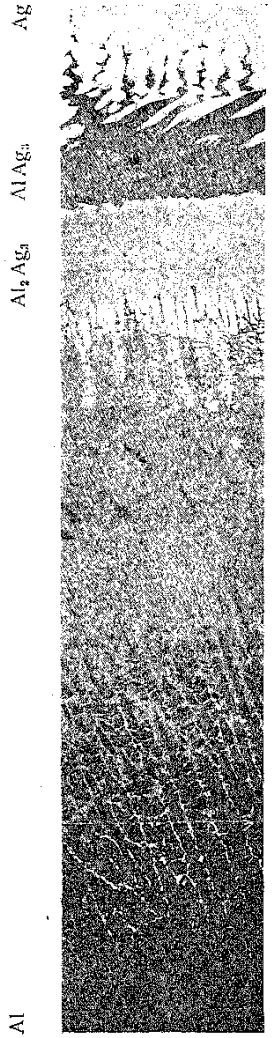

Fig. 61. Filacya glinu ze srebrem. Powiększone 30 razy

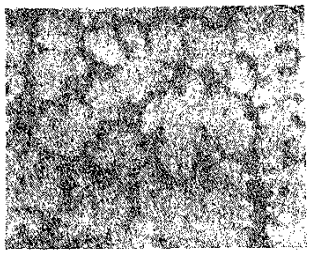

Fig. 62. Skład Al_4Mg. Powiększone 60 razy.

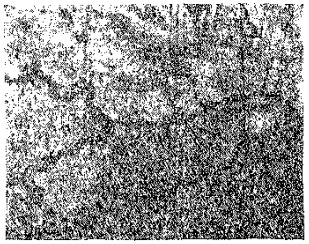

Fig. 63. Związek Al Mg. Powiększone 60 razy.

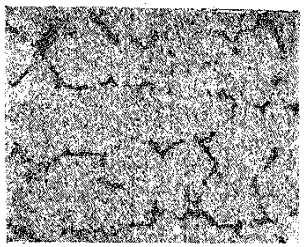

Fig. 64. Związek Al_2Mg_3. Powiększone 60 razy.

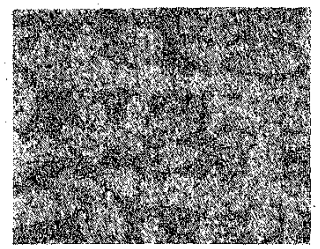

Fig. 65. Skład $AlMg_2$. Powiększone 60 razy.

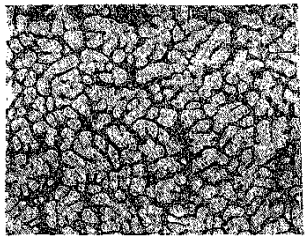

Fig. 66. Skład Al Ag. Powiększone 60 razy.

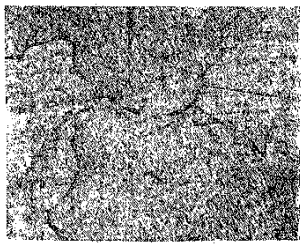

Fig. 67. Związek Al_2Ag_3. Powiększone 60 razy.

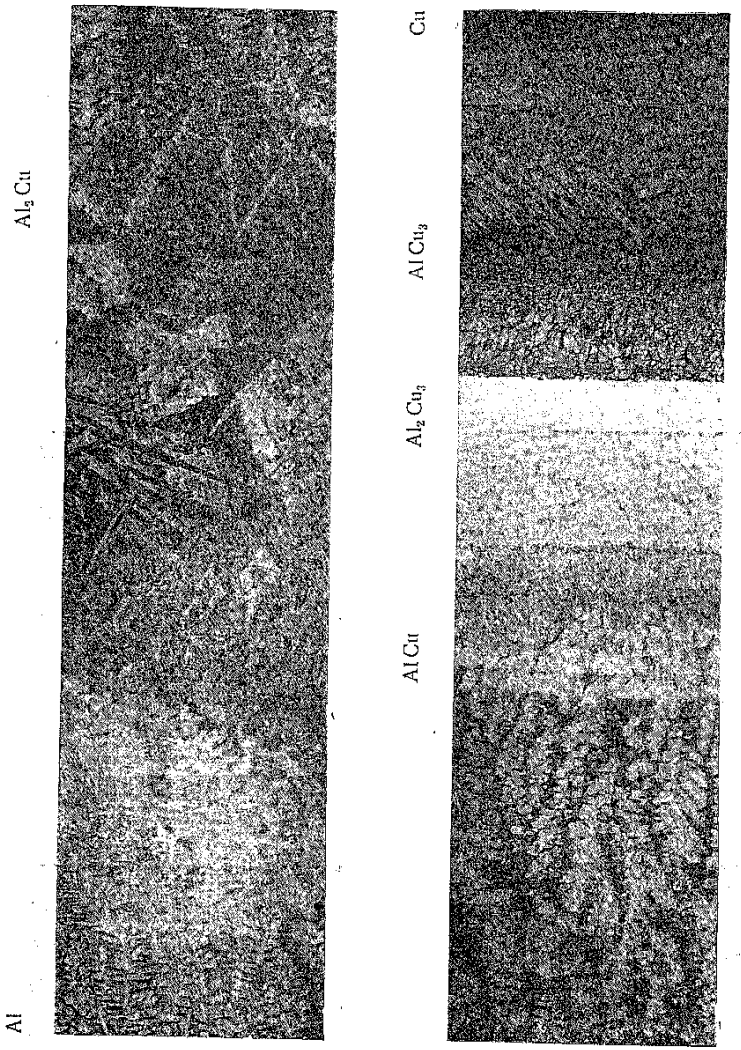

Fig. 68. Filiacya glinu z miedzią. Powiększone 30 razy.

Fig. 69. Skład Al_5Cu_2. Pow. 60 razy.

Fig. 70. Skład Al_2Cu_1. Pow. 60 razy.

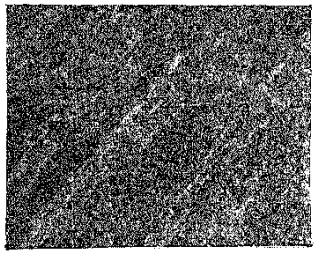

Fig. 71. Związek Al_2Cu_3. Pow. 60 razy.

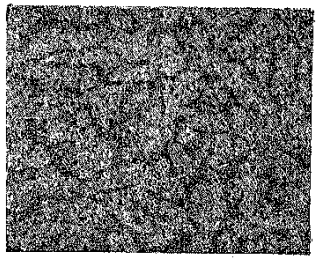

Fig. 72. Skład $AlCu_1$. Pow. 60 razy.

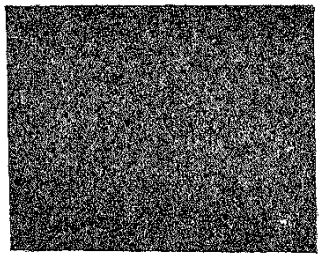

Fig. 73. $12\,Al_2Ag_3$, $88\,AlCu_3$ objętościowo. Pow. 500 razy.

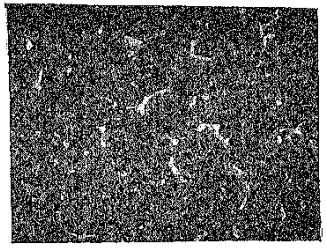

Fig. 74. $92\,Al_2Ag_3$, $8\,AlCu_3$ objętościowo. Pow. 60 razy.

na istnienie fazy mniej czułej od obu składników i którą widać na ciemnem tle figury 74.

Ze strony $AlCu_3$ dodatek Al_2Ag_3 pozwala otrzymać białe twarde stopy, dające się kuć i mające bardzo drobną budowę krystaliczną, przedstawioną na figurze 73 przy mocnem powiększeniu.

Istnienie związku chemicznego, zawierającego trzy metale, nie jest niemożebne i objaśniłoby przebieg krzywych w okolicach 30% Al_2Ag_3, lecz nie zostało stwierdzone z pewnością, gdyż nowy związek, o ile się tworzy, nie zachodzi przez cząsteczkowe połączenie obu użytych składników, i stopy zachowują różnorodny wygląd przy każdym składzie.

Metody elektryczne i mikrografia pozwalają więc nam jedynie stwierdzić zjawienie się nowej fazy, lecz nie dają podstawy do wypowiedzenia sądu o jej składzie.

V. Stopy z metalami grupy żelaza.

(Serye niezupełne).

Niektóre części stopów glinu z żelazem, manganem i niklem nie zostały zbadane z powodu ich bardzo wielkiej kruchości lub bardzo wysokiego punktu topienia.

Glin z żelazem.

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Stopy glinu z żelazem o bardzo rozmaitym składzie zostały wydzielone przy pomocy metod chemicznych.

Calvert i Johnson[1] znajdują związki $AlFe_4$ i Al_2Fe_3.

Wöhler i Michel[2] związek Al_2Fe.

Brunck[3] znajduje związek Al_3Fe.

Gullet[4] wydzielił z odlewów otrzymanych przez aluminotermię stopy o składzie Al_3Fe i Al_3Fe_2; uważa on istnienie związku $AlFe$ za prawdopodobne.

Gwyer[5] badał krzywą topliwości stopów glinu z żelazem. Potwierdza

---

[1]) Calvert i Johnson, Ann. de Chim. et de Phys. (3), **45**, 454, 1855.
[2]) Wöhler i Michel, Lieb. Ann. **115**, 102, 1860.
[3]) Brunck, Ber. Chem. Gesell. **34**, 2733, 1901.
[4]) Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-i sem. **1902**, str. 246.
[5]) Gwyer, Zs. anorg. Chem. **57**, 126, 1908.

on istnienie związku Al_3Fe, który tworzy mieszaninę z glinem. Ze strony żelaza zachodzi roztwór stały aż do 67% żelaza. Budowa stopów pomiędzy związkiem Al_3Fe i roztworem stałym granicznym nie została przez Gwyera ściśle ustalona.

Barrett, Brown i Hadfield[1], a także i Portevin[2] badali opór elektryczny kilku stopów glinu z żelazem obfitujących w żelazo. Znaleźli oni, że glin powiększa bardzo znacznie opór właściwy stali i żelaza.

W tych badaniach używałem szwedzkiego żelaza, zawierającego, jako zanieczyszczenie, tylko 0,03% węgla. Jego opór właściwy wynosił 9,85 mikro-ohmów-cm. Dla obliczenia objętościowego składu odsetkowego przyjęto na gęstość żelaza 7,80.

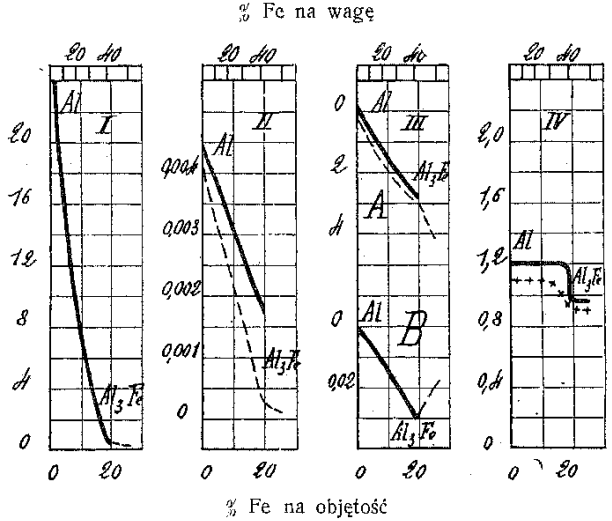

Fig. 75. Al Fe. I. Przewodnictwo elektryczne. II. Spółczynnik temperatury. III. Zdolność termoelektryczna. IV. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

Liczby, otrzymane przy badaniu elektrycznych własności stopów glinu z żelazem, wskazane są w następującej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów podanych na figurze 75. Liczby te potwierdzają istnienie związku Al_3Fe.

Istnienie tego związku jest najwidoczniej wskazane przez siłę elektromotoryczną rozpuszczalności (fig. 75—IV). Inne własności elektryczne przed-

[1]) Barret, Brown i Hadfield, Sc. Trans. Dublin Soc. (2), **7**, 67, 1900; Barrett, Proc. Roy. Soc. **69**, 480, 1902.

[2]) Portevin, Revue de Métall. **6**, 1304, 1909.

Elektryczne własności stopów glinu z żelazem.

Skład: Wzory	Skład: % Fe na objętość	Przewodnictwo × 10^2: Odżarz.	Przewodnictwo × 10^2: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ A.: Odżarz.	Zdolność termoelektryczna A.: Hartow.	Zdolność termoelektryczna B.: Odżarz.	Zdolność termoelektryczna B.: Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	S. e. m. rozpuszczal.: Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	− 0,07	−0,04	−0,0002	−0,0006	1,20	1,10
„	4,85	15,4	14,8	0,00351	0,00296	− 0,65	− 1,07	−0,0053	− 0,0039	1,21	1,10
„	9,90	7,50	7,06	0,00319	0,00226	− 1,46	−2,04	−0,0137	− 0,0126	1,20	1,10
„	14,9	2,31	2,23	0,00256	0,00153	− 2,13	−2,45	−0,0203	−0,0190	1,20	0,96
Al_3Fe	19,1	0,71	0,60	0,00168	0,00023	−2,65	−2,85	−0,0314	−0,0286	1,06	0,92
„	52,7	„	0,12	„	0,00010	„	− 4,17	„	−0,0098	0,95	0,90

stawione są przez linię prostą pomiędzy glinem i związkiem Al_3Fe, co wskazuje, że te dwa składniki tworzą ze sobą mieszaninę. Eutektyka zbliża się bardzo do glinu, ale się z nim nie zlewa, jak to pokazuje figura 82, na której widać przez polerowanie reliefem kryształy Al_3Fe na tle eutektyki.

Figura 83 przedstawia budowę stopu o składzie zbliżonym do związku Al_3Fe (polerowanie reliefem).

Widzimy więc, że w granicach, w których dokonane zostały badania nad własnościami stopów glinu z żelazem, istnienie związku Al_3Fe zostało potwierdzone. Związek ten tworzy tylko mieszaninę z glinem.

Glin z manganem.

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Stopy glinu z manganem, zawierające powyżej 40% manganu, są bardzo kruche. Zachodzi w nich zapewne przy oziębianiu przemiana budowy cząsteczkowej, gdyż po odlaniu kruszą się nawet poza formą.

Wöhler i Michel[1] znajdują metodą chemiczną związek Al_3Mn.

Brunck[2] wyodrębnił stop o składzie Al_7Mn_2.

Guillet[3] wyodrębnił z odlewów otrzymanych przez aluminotermię stopy o składzie Al_3Mn i Al_3Mn_2; istnienie związku AlMn uznaje on za prawdopodobne.

Hindrichs[4] znajduje, że badania krzywej topliwości nie mogą wskazać z pewnością związków chemicznych w stopach glinu z manganem z powodu ich rozkładu przed topieniem. Istnienie związków Al_3Mn i $AlMn_3$ uważa on za prawdopodobne.

Użyty przezemnie mangan był otrzymany przez aluminotermię i zawierał 3,2% zanieczyszczeń, z tych 1,8% Al, 0,9% Si i 0,5% Fe. Glin zawarty w manganie uwzględniony został przy obliczeniu składu. Dla obliczenia objętościowego składu procentowego przyjęto na gęstość manganu 7,4.

Liczby, otrzymane przy badaniu elektrycznych własności, wskazane są w poniższej tablicy i użyte zostały do wykreślenia diagramów podanych na figurze 76. Potwierdzają one istnienie związku Al_3Mn.

Krzywe spółczynnika temperatury (fig. 76—II) i siły elektromotorycznej rozpuszczalności (fig. 76—IV) wskazują najbardziej wyraźnie istnienie tego związku.

[1]) Wöhler i Michel, Lieb. Ann. **115**, 102, 1860.
[2]) Brunck, Ber. Chem. Gesell. **34**, 2733, 1901.
[3]) Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-i sem. 1902, str. 249; C. R. **137**, 236, 1902.
[4]) Hindirchs, Zs. anorg. Chem. **59**, 414, 1908.

Elektryczne własności stopów glinu z manganem.

Skład: Wzory	Skład: % Mn na objętość	Przewodnictwo $\times 10^3$: Odżarz.	Przewodnictwo $\times 10^3$: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} + A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	—0,07	—0,04	—0,0002	—0,0002	1,20	1,10
„	2,40	7,01	6,92	0,00026	0,00024	—5,04	—5,17	—0,0046	—0,0080	1,20	1,10
„	5,01	4,98	4,84	0,00034	0,00041	—4,93	—4,68	—0,0091	—0,0097	1,19	1,11
„	8,99	2,80	2,89	0,00042	0,00070	—4,81	—4,62	—0,0071	—0,0112	1,19	1,11
„	15,1	1,19	1,04	0,00066	0,00082	—4,53	—4,47	—0,0058	—0,0108	1,20	1,10
„	19,8	0,20	0,34	0,00110	0,00122	—0,56	—1,62	—0,0148	—0,0166	0,88	0,82
Al_3Mn	24,1	0,05	0,14	—0,00063	0,00042	+27,3	+3,44	+0,0259	—0,0021	0,88	0,81
„											

Związek Al_3Mn tworzy roztwór stały w glinie, jak to wskazuje przewodnictwo, spółczynnik temperatury i zdolność termoelektryczna. Roztwór ten stały jest mało rozległy, gdyż budowa stopu zawierającego objętościowo 2% manganu jest już różnorodna, jak to widać na figurze 84 (polerowanie reliefem).

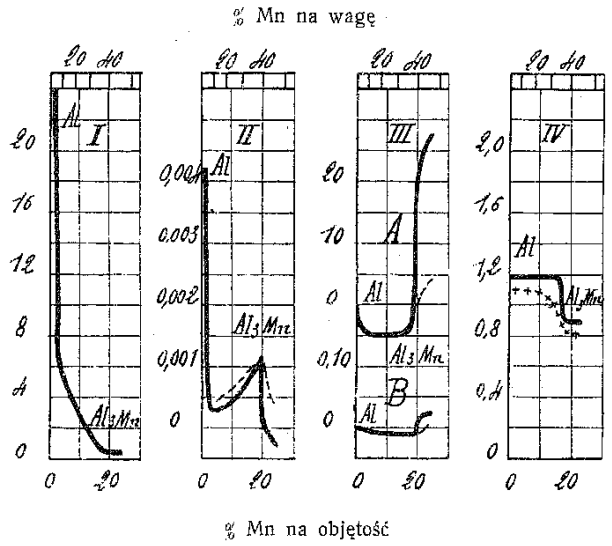

Fig. 76. Al Mn. I. Przewodnictwo elektryczne. II. Spółczynnik temperatury. III. Zdolność termoelektryczna. IV. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

Krzywe zdolności termoelektrycznej i jej zmiany, a także krzywa spółczynnika temperatury wskazują, że glin rozpuszcza się w niewielkiej ilości w związku Al_3Mn. Przeciwnie, istnienie tego roztworu stałego nie ujawnia się na krzywej przewodnictwa. Wynika to zapewne z bardzo wysokiego oporu właściwego związku Al_3Mn (500 mikroohmów-cm.), wobec którego opór dodatkowy, charakteryzujący roztwory stałe, przedstawia się jako bardzo mały. Zmniejszenie przewodnictwa przez roztwór stały jest wtedy nieznaczne i z łatwością może zaginąć śród błędów doświadczalnych.

Figura 85 przedstawia budowę związku Al_3Mn (polerowanie reliefem).

Widzimy więc, że w granicach, w których dokonane zostały badania nad własnościami elektrycznemi stopów glinu z manganem, istnienie związku Al_3Mn zostało potwierdzone. Związek ten tworzy z glinem dwa roztwory stałe graniczne i mieszaninę tych roztworów. Istnienie związku Al_7Mn_2 nie zostało potwierdzone.

Glin z niklem.

Prace poprzedników. Własności elektryczne. Mikrografia.

Stopy glinu z niklem nie są tak kruche, jak stopy glinu z żelazem i manganem, i tylko bardzo wysoka temperatura topienia stopów, otaczających związek AlNi, wyższa nad 1600°, stoi na przeszkodzie przygotowywaniu próbek o tym składzie.

Wöhler i Michel[1] przyjmują, po badaniu metodą chemiczną, że istnieje związek Al_6Ni.

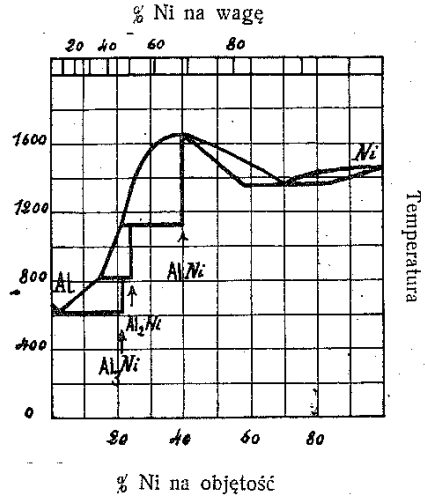

Fig. 77. Krzywa topliwości AlNi według Gwyera (1908).

Brunck[2] znajduje, też metodą chemiczną, związek Al_3Ni.

Guillet[3] wydzielił z odlewów otrzymanych przez aluminotermię stopy o składzie Al_2Ni, $AlNi_2$ i $AlNi_8$. Uważa on za możliwe istnienie związku $AlNi_4$.

Gwyer[4] znajduje przez analizę termiczną związki Al_3Ni, Al_2Ni i AlNi, z których dwa pierwsze rozkładają się przed topieniem. Krzywa topliwości, otrzymana przez Gwyera, podana jest na figurze 77.

[1]) Wöhler i Michel, Lieb. Ann. **115**, 102, 1860.
[2]) Brunck, Ber. Chem. Gesell. **34**, 2733, 1901.
[3]) Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-i sem., 1902, str. 259.
[4]) Gwyer, Zs. anorg. Chem. **57**, 133, 1908.

Elektryczne własności stopów glinu z niklem.

Skład: Wzory	Skład: % Ni na objętość	Przewodnictwo $\times 10^3$: Odżarz.	Przewodnictwo $\times 10^3$: Hartow.	Spółczynnik temperatury: Odżarz.	Spółczynnik temperatury: Hartow.	Zdolność termoelektryczna $\frac{dE}{dt} = A + Bt$: A. Odżarz.	A. Hartow.	B. Odżarz.	B. Hartow.	S. e. m. rozpuszczal.: Max.	Min.
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	—0,07	— 0,04	—0,0002	— 0,0006	1,20	1,10
„	3,18	24,2	25,0	0,00254	0,00263	—0,56	—0,50	—0,0007	— 0,0010	1,20	1,13
„	8,12	12,8	14,2	0,00156	0,00220	—0,75	—0,68	—0,0010	—0,0027	1,20	1,12
„	11,7	10,1	10,9	0,00155	0,00174	—1,30	—1,21	— 0,0015	— 0,0032	1,20	1,13
Al_3Ni	18,4	3,47	6,60	0,00253	0,00145	—1,35	— 0,83	— 0,0022	—0,0073	1,06	0,81
„	19,8	2,87	4,25	0,00112	0,00098	—0,91	—0,80	—0,0036	—0,0076	0,78	0,67
„	60,7	1,59	1,24	0,00106	0,00062	— 0,93	— 4,57	—0,0031	—0,0339	0,65	0,48
„	66,4	1,68	1,55	0,00088	0,00049	+6,02	+6,07	+0,0039	— 0,0005	0,66	0,51
„	70,3	1,32	1,38	0,00067	0,00029	+10,4	+10,3	— 0,0024	—0,0045	0,68	0,51
„	79,5	1,63	1,49	0,00053	0,00019	— 5,30	— 4,93	— 0,0139	—0,0350	0,68	0,52
„	90,0	4,01	3,20	0,00105	0,00085	—17,3	—14,9	—0,0494	— 0,0798	0,69	0,52
„	94,9	5,66	5,62	0,00207	0,00153	—16,8	—16,9	— 0,0562	— 0,0696	0,68	0,51
Ni	100	8,36	7,61	0,00522	0,00498	—16,2	—16,2	—0,0595	— 0,0595	0,61	0,50

Fig. 78. Al Ni. Przewodnictwo elektryczne.

Fig. 79. Al Ni. Spółczynnik temperatury.

Fig. 80. Al Ni. Zdolność termoelektryczna.

Fig. 81. Al Ni. Siła elektromotoryczna rozpuszczalności.

Nikel, przezemnie użyty, pochodził z fabryki L. Monde, gdzie był otrzymany przez rozkład nikel-karbnylu; zawierał on jako zanieczyszczenie tylko ślady żelaza. Dla obliczenia objętościowego składu odsetkowego przyjęto na gęstość niklu 8,80.

Liczby, otrzymane przy badaniu elektrycznych własności stopów glinu z niklem, wskazane są w tablicy na str. 258 i użyte zostały do wykreślenia diagramów, podanych na figurach 78, 79, 80 i 81.

Liczby te wskazują na istnienie związku Al_3Ni w stopach o małej zawartości niklu. W stopach o wielkiej zawartości niklu nie zdołano stwierdzić istnienia żadnego związku.

Krzywe spółczynnika temperatury (fig. 79) i siły elektromotorycznej rozpuszczalności (fig. 81) wskazują wyraźniej od innych istnienie związku Al_3Ni. Krzywa spółczynnika temperatury wskazuje, że związek ten jest otoczony przez wązki pas roztworów stałych, lecz inne własności elektryczne tylko słabo potwierdzają tę wskazówkę i zmuszają nas do przepuszczenia, że stopy pomiędzy glinem i związkiem są wytworzone całkowicie lub prawie całkowicie przez mieszaninę.

Figura 86 przedstawia budowę stopu, odpowiadającego składowi Al_6Ni. Budowa ta jest widocznie różnorodna, tak że stop ten nie może być uważany za związek.

Figura 87 przedstawia budowę związku Al_3Ni. W obu mikrografiach budowa stopu została uwydatniona przez chlorek żelazowy.

Dla stopów o znacznej zawartości niklu krzywa zdolności termoelektrycznej i jej zmiany (fig. 80) wskazują na istnienie dwóch roztworów stałych granicznych i ich mieszaniny, jeżeli przyjmiemy formę F′ naszego podziału (str. 196). Krzywe przewodnictwa (fig. 78) i spółczynnika temperatury (fig. 79) wskazują wyraźnie roztwór stały ze strony niklu, lecz nie dają poznać drugiego roztworu stałego, wskazanego przez krzywe zdolności termoelektrycznej. Pochodzi to zapewne stąd, że w granicach, w których badania zostały wykonane, widać na krzywych tylko część roztworu stałego, mianowicie tę część o słabej krzywiźnie, która graniczy z mieszaniną, wtedy gdy częścią charakterystyczną elementów krzywej, przedstawiających roztwory stałe, jest część granicząca ze składnikiem, na której widać szybką zmianę i mocną krzywiznę. Na krzywej zdolności termoelektrycznej (fig. 80) oba elementy, przedstawiające roztwory stałe, są skierowane w strony odwrotne i ich granice mogą być ściśle oznaczone, gdy na krzywych przewodnictwa i spółczynnika temperatury elementy te są zawsze skierowane w tym samym kierunku i kresy roztworów stałych zlewają się częstokroć na krzywych reprezentacyjnych z początkiem mieszanin.

Widzimy więc, że w granicach, w których badania własności elektrycznych zostały wykonane, istnienie związku chemicznego Al_3Ni zostało po-

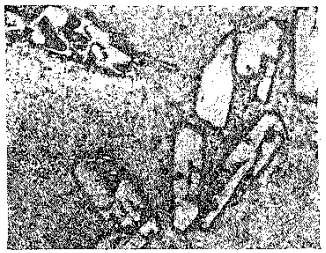

Fig. 82. 5 Fe, 95 Al objętościowo. Powiększone 60 razy.

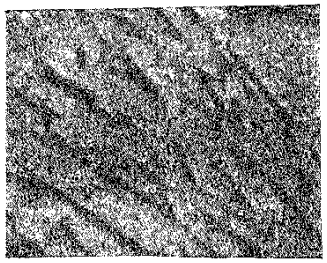

Fig. 83. Związek Al_3Fe. Powiększone 60 razy.

Fig. 84. 2 Mn, 98 Al objętościowo. Powiększone 60 razy.

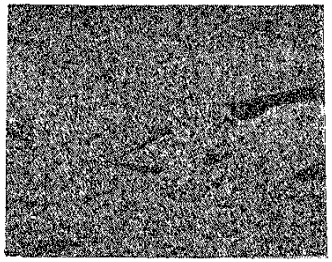

Fig. 85. Związek Al_3Mn. Powiększone 60 razy.

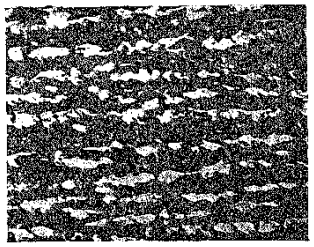

Fig. 86. Skład Al_6Ni. Powiększone 60 razy.

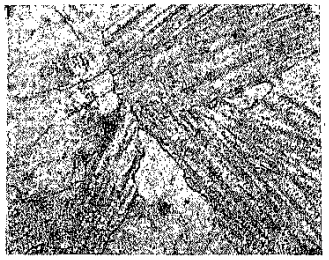

Fig. 87. Związek Al_3Ni: Powiększone 60 razy.

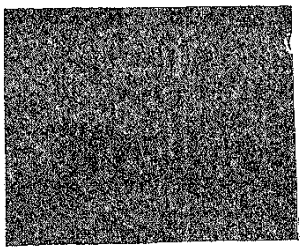

Fig. 88. Związek $AlCu_3$ odżarzony. Powiększone 500 razy.

Fig 89. Związek $AlCu_3$ hartowany Powiększone 60 razy.

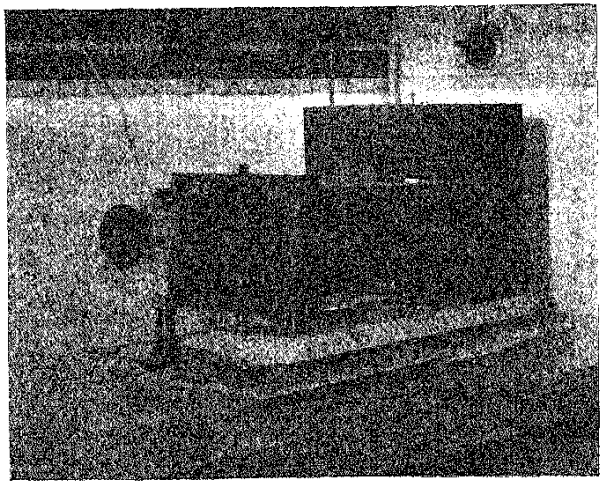

Fig. 90. Aparat regestrujący fotograficznie H. Le Chateliera i W. Broniewskiego.

twierdzone. Związek ten tworzy mieszaninę z glinem. Stopy o znacznej zawartości niklu są utworzone przez dwa roztwory stałe graniczne i mieszaninę tych roztworów. Istnienie związków Al_6Ni, $AlNi_4$ i $AlNi_8$ nie zostało potwierdzone.

VI. Punkty przełomowe związku $AlCu_3$.

Prace poprzedników. Automatyczne regestrowanie. Przygotowywanie próbki. Instalacya. Wyniki doświadczalne. Mikrografia.

Bronzy glinowe, zbliżone pod względem składu do związku $AlCu_3$, wykazują punkty przełomowe, podobne do uwydatnionych w żelazie i odpowiadające zapewne zmianie budowy wewnętrznej. Te punkty przełomowe zostały zbadane przez regestrowanie fotograficzne zmiany oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej stopu.

Prace poprzedników. H. Le Chatelier[1] zauważył, że opór elektryczny bronzu o 10% glinu zmienia się nieregularnie pomiędzy 550 i 650°, a że przy wyższych temperaturach możliwem się staje hartowanie tego stopu.

P. Breuil[2] bada wpływ hartowania na bronz glinowy, którego składu nie podaje, zaznaczając tylko, że się topi pomiędzy 1010° i 1030° i że posiada okres przełomowy pomiędzy 690° i 730°. Hartowanie powyżej okresu przełomowego zmienia budowę stopu i zwiększa jego twardość zarówno jak i opór mechaniczny.

Guillet[3] znajduje dla bronzów, zawierających od 8 do 15 procentów glinu, następujące punkty termiczne (wydzielenie lub pochłanianie ciepła), które regestruje za pomocą podwójnego galwanometru Le Chateliera i Saladina.

% glinu	Punkty przełomowe przy ogrzewaniu	Punkty przełomowe przy oziębianiu
8,1	490°	525°
9,76	480°	500°
10,33	1-y punkt b. wyraźny 400°—475° 2-y punkt dosyć wyraźny 750°	750°
11,45	375°—450°	500°—425°
13,39	380°—440°	450°

[1]) H. Le Chatelier, C. R. **111**, 454, 1890; Journ. de Phys. (2), **10**, 369, 1891.
[2]) Breuil, C. R. **140**, 587, 1905.
[3]) Guillet, C. R. **141**, 464, 1905; Revue de Métallurgie **2**, 567, 1905.

Guillet znajduje, że punkty przełomowe są wyraźniej zaznaczone przy oziębianiu i że zachodzą wtedy przy wyższych temperaturach, niż przy ogrzewaniu.

Carpenter i Edwards[1] znajdują przy badaniach krzywej topliwości stopów glin-miedź kilka punktów termicznych, odpowiadających zmianie ustroju bronzów glinowych, ale przy temperaturach, różniących się znacznie od wskazanych przez Guilleta. Punkty przełomowe przy oziębianiu znajdują oni przy niższych temperaturach, niż przy ogrzewaniu, i wskazują dla bronzów o 10 i 12% glinu punkty termiczne pomiędzy 300° i 400°, nie odpowiadające żadnej zmianie ustroju.

Barrée[2] wznowił poszukiwania nad zmianą oporu elektrzcznego bronzów o 9 i 12 procentach glinu, zawierających jako zanieczyszczenie od 0,3 do 1,2 procentów żelaza. Zmiana oporu elektrycznego była określona przez odchylenie galwanometru, wskazującego różnicę potencyału u końców drążka, przez który przechodził prąd o znanem natężeniu. Ażeby wyeliminować wpływ sił termoelektrycznych, które miały ten sam mniej więcej stopień wielkości jak i spadek potencyału, odczytywano ponownie odchylenie galwanometru po przerwaniu prądu i odtrącano od pierwotnego odchylenia. Barrée znajduje mocno zaznaczony punkt przełomowy w okolicach 500°, inny mniej wyraźny przy 750°; wskazuje poza tem na pewną nieregularność w zmianie oporu w okolicach 200°. Punkty przełomowe przy oziębianiu okazywały się przy niższych temperaturach, niż przy ogrzewaniu.

Widzimy więc, że wyniki doświadczalne znacznie się różnią co do liczby i temperatur punktów przełomowych u bronzów glinowych.

Przedsięwziąłem automatyczne regestrowanie własności elektrycznych związku $AlCu_3$, odpowiadającego bronzu o 12,3% glinu. Automatyczne regestrowanie przedstawia zwłaszcza tę wyższość nad zwykłem badaniem oderwanymi punktami, że daje krzywą ciągłą, na której wyraźnie są widoczne punkty przełomowe zbyt słabe, ażeby je można było zauważyć przez interpolacyę krzywej, zbudowanej z punktów oderwanych.

Regestrowanie. Już od dość dawna robione były wysiłki, by wprowadzić automatyczne regestrowanie do nauki o stopach.

Swedelius[3] regestrował fotograficznie w stosunku do czasu temperaturę i rozszerzalność próbki stali. Obie te krzywe pozwalały mu na wyprowadzenie rozszerzalności stali w stosunku do temperatury.

[1] Carpenter et Edwards, Proc. Inst. Mec. Eng. styczeń 1907; Revue de Métallurgie **5**, 416, 425, 1908 (streszczenie).
[2] Barrée, C. R. **149**, 678, 1909; Revue de Métallurgie **7**, 16, 1910.
[3] Swedelius, Phil. Mag. (5), **46**, 173, 1898.

Roberts-Austen[1] regestruje w stosunku do czasu temperaturę próbki stali i różnicę temperatury pomiędzy tą próbką i ciałem, nie wykazującem żadnych anormalnych zjawisk termicznych.

Regestrowanie temperatury w stosunku do czasu uskutecznione zostało też w aparatach Kurnakowa[2], Wołogdina[3] i Rengada[4], przeznaczonych do analizy termicznej.

Znaczny postęp na tej drodze wykonany został przez Saladina,[5] który wskazał na metodę fotograficznego regestrowania odchyleń dwóch galwanometrów, z których jeden kreślił rzędne, drugi odcięte krzywej.

Stosując zasadę wskazaną przez Saladina, H. Le Chatelier[6] zbudował podwójny galwanometr, który znalazł szerokie zastosowanie w laboratoryach i w przemyśle metalurgicznym. W tym registratorze promień świetlny odbijał się od zwierciadła pierwszego galwanometru, przechodził przez pryzmat nachylony o 45°, który zamieniał poziome odchylenie na pionowe, odbijał się od zwierciadła drugiego galwanometru i padał na płytę fotograficzną. Gdy drugi galwanometr wskazywał na osi odciętych temperaturę, wyznaczoną przez parę termoelektryczną, pierwszy galwanometr mógł regestrować na osi rzędnych różnicę temperatur, wskazaną przez parę termoelektryczną lub opór elektryczny, podany przez spadek potencyału.

W moich doświadczeniach posługiwałem się fotograficznym regestratorem, zbliżonym do podwójnego galwanometru, który przekształciliśmy wspólnie z H. Le Chatelierem[7] w ten sposób, by wskazówki jednego galwanometru mogły być odniesione nie tylko do wskazówek drugiego galwanometru, ale też do czasu lub do odchylenia mechanicznego na zewnątrz aparatu, co pozwoliło rozszerzyć zastosowanie regestrowania do analizy termicznej, do rozszerzalności i wogóle do wszystkich zjawisk, mogących się przejawiać przez prąd elektryczny lub odchylenie mechaniczne.

Przygotowanie próbek. Używałem stopu odpowiadającego związkowi $AlCu_3$ w formie drążków, a to z powodu trudności w otrzymaniu drutu stopów tego składu i ażeby zmniejszyć wpływ powierzchownego utlenienia próbek.

[1] Roberts-Austen, Proc Inst. Mech. Eng. **1899**, str. 35.
[2] Kurnakow, Zs. anorg. Chem. **42**, 184, 1904.
[3] Wologdine, Revue de Métallurgie, **4**, 552, 1907.
[4] Rengarde, Bull. Soc. Chim. (4), **5**, 945, 1909.
[5] Saladin, Assoc. intern. d'essais; procès-verbal de la séanse du 28 février 1903.
[6] H. Le Chatelier, Revue de Métall. **1**, 134, 1904.
[7] H. Le Chatelier i W. Broniewski, Revue de Métall. **9**, 133, 1912.

Drążki te musiały mieć co najmniej 60—70 centymetrów długości, ażeby pozwolić na wyeliminowanie pasorzytnych zjawisk termoelektrycznych.

Do ich odlewu użyto następującej instalacyi. Rurkę ze stopionego kwarcu, mającą 1 metr długości i 5 milimetrów średnicy wewnętrznej, umocowywano pionowo. Górną jej część kończył lejek z grafitu, dolna jej część przechodziła przez korek naczynia połączonego z pompą wodną. Całą górną część (80 cm.) tej rurki ogrzewano za pomocą oporowego pieca elektrycznego i palników gazowych; dolną jej część oziębiano do -80^0 przez twardy dwutlenek węglowy. Ciekły stop wlany do lejka przechodził szybko przez ogrzaną część rurki i dochodząc do oziębionej części, twardniał, tworząc zaporę. Stop krzepnął w ten sposób regularnie od dołu ku górze, i próżnia, wywołana krzepnięciem dolnych warstw, zostawała zapełniona przez ciekły jeszcze stop warstw górnych.

Instalacya. Sposób zwykły używany do badania zmiany oporu elektrycznego stopów z temperaturą, polegający na pomiarze spadku napięcia w umieszczonej całkowicie w piecu próbce, gdy przezeń przepływa prąd o stałem natężeniu, nie mógł być stosowany do automatycznego regestrowania z powodu zaburzeń, wywołanych przez prądy termoelektryczne, zmieniające całkowicie postać krzywej reprezentacyjnej.[1])

Te zaburzenia pochodzą głównie z dwóch przyczyn:

1) Pierwsza polega na tem, że oba końce próbki mogą nie mieć tej samej temperatury. Druty odgałęzienia do galwanometru tworzą wtedy z próbki parę termoelektryczną, która zaznacza tę różnicę temperatur przez odpowiednią siłę elektromotoryczną.

2) Druga przyczyna zaburzeń zachodzi tylko w stopach, ulegających przemianie cząsteczkowej. Ta przemiana nie zachodzi równocześnie w całej próbce, i gdy jeden drut odgałęzienia do galwanometru dotyka odmiany stałej przy wysokich temperaturach, drugi drut może jeszcze dotykać odmiany stałej przy nizkich temperaturach, mającej odmienną siłę termoelektryczną.

Dla usunięcia przyczyn tych błędów użyłem instalacyi, wskazanej schematycznie na figurze 91.

Drążek badanego stopu (B), mający 70 cm. długości, umieszczony był poziomo w elektrycznym piecu oporowym (F), mającym 30 cm. długości. Prąd elektryczny, wywołany przez akumulatory (A) i regulowany opornicą (R) przechodził przez centralną część próbki, gdzie druty miedziane były przymocowane na odległości 10 cm. Spadek napięcia w tej części drążka, przez którą

[1]) Boudouard, Bull. Soc. Encour. 2-i semestr, 1903, str. 449; Revue de Métallurgie I, 80, 1904. Barrée, loc. cit.

przechodził prąd, wskazywał jeden z galwanometrów aparatu regestrującego (E). Przewodniki do tego galwanometru przymocowane do końców drążka oziębiane były na miejscach zetknięcia przez topniejący lód (G i G′). Para

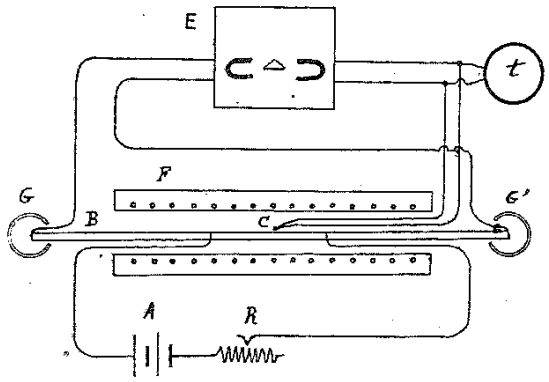

Fig. 91. Instalacya aparatów do regestrowania oporu elektrycznego.

B, drążek badanego stopu; F, piec elektryczny; A, akumulator; R, opornica; G i G′ naczynia z lodem; C, para termoelektryczna; t, galwanometr; E, aparat regestrujący.

termoelektryczna Le Chateliera o 10% rodu (C), połączona z drugim galwanometrem aparatu regestrującego, wskazywała temperaturę pieca, którą można było śledzić przy pomocy galwanometru (t), umieszczonego na odgałęzieniu.

Te urządzenie zapobiegało poprzednio wskazanym przyczynom błędów ponieważ:

1) Miejsca zetknięcia drutów, prowadzących do galwanometru, z badanym stopem utrzymywane były przy stałej temperaturze.

2) Te miejsca zetknięcia, będące na zewnątrz pieca, nie ulegały wpływowi przemiany cząsteczkowej, która zachodziła w centralnej części drążka.

Zaburzające zjawiska termoelektryczne, tak mocno wpływające przy zwykłym układzie na poprawność regestrowanych zjawisk, przez dodanie do słabej różnicy potencyału, dodają się przy tym układzie do siły elektromotorycznej akumulatorów, wobec której nikną całkowicie.

Automatyczne regestrowanie siły termoelektrycznej jest prostsze od regestrowania oporu. Drut platynowy był wbity do jednego końca drążka. Koniec ten ogrzewano w piecu elektrycznym, gdy drugi koniec utrzymywano przy stałej temperaturze, zarówno jak i koniec drutu platynowego. Siła termoelektryczna regestrowana była wtedy przez jeden galwanomentr aparatu regestrującego, gdy drugi galwanometr regestrował temperaturę pieca.

Ażeby ujednostajnić temperaturę pieca elektrycznego, umieszczono w nim żelazną rurę (20 cm. długości), izolowaną płótnem azbestowem od wchodzącego w nią drążka.

Końce pieca zatykano azbestem, co wystarczało, by powierzchowne utlenienie drążka było bardzo nieznaczne.

Regestrowano wprost na papierze bromo-żelatynowym; otrzymane krzywe podane zostały bez żadnego retuszu, jedynie po zaopatrzeniu ich w skalę temperatur i skalę dla rzędnych.

Skalę temperatur otrzymano przez punkt wrzenia siarki (444°) i punkt topienia chlorku sodowego (800°).

Za jednostkę oporu przyjęto opór przy 0°.

Siła elektromotoryczna wskazana została w mikrovoltach.

Wyniki doświadczalne. Badania nad zmianą oporu elektrycznego pokazały, że kształt regestrowanej krzywej zależy w znacznym stopniu od wyżarzenia danej próbki.

Gdy próbka była wyżarzona z taką szybkością, że przejście przez zakres temperatur przełomowych pomiędzy 800° i 300° odbywało się w ciągu jednej godziny, otrzymywano krzywą przeciętną (przedstawioną na figurze 92) którą otrzymano przy dwugodzinnem ogrzewaniu i takiem samem oziębianiu.

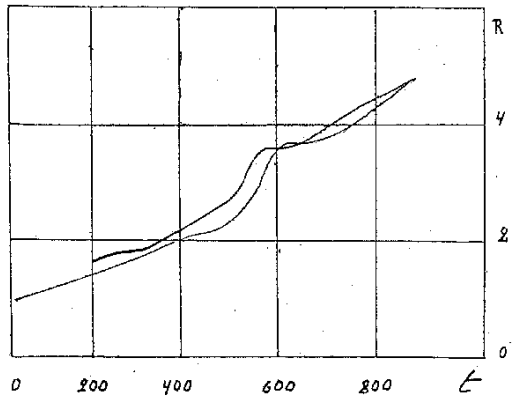

Fig. 92. Zmiana z temperaturą elektrycznego oporu $AlCu_3$.

Na tej figurze widzimy, że krzywa ogrzewania jest nieregularna pomiędzy 400° i 700°, gdzie szybki wzrost oporu pomiędzy 500° i 600° graniczy z dwoma szerokimi i nieco wklęsłymi stopniami. W krzywej oziębiania widzimy, że spadek oporu, odpowiadający wzrostowi oporu przy ogrzewaniu, zachodzi z opóźnieniem o jakie pięćdziesiąt stopni, i to nie całkowicie, tak że zakres temperatur krytycznych rozciąga się przy oziębianiu od 700° do 250°.

Gdy wyżarzenie dokonane jest bardziej starannie, podwajając przeszło czas stygnięcia, opór właściwy stopu wzrasta prawie o połowę, wskazując bardziej zupełną przemianę na odmianę stałą przy nizkiej temperaturze, która ma większy opór właściwy, niż odmiana stała przy wysokiej temperaturze. Kształt krzywej oporu zmienia się wtedy znacznie poniżej 600°, pomimo tych samych, jak poprzednio, warunków ogrzewania. Szybki wzrost oporu zachowuje się jeszcze pomiędzy 500° i 600°, lecz jest on mniej stromy, a poprzedzający go stopień zanika, co pozwala krzywej na zachowanie regularnej, prawie prostolinijnej formy aż do 500°. Powyżej 600° krzywa zachowuje zawsze ten sam kształt, niezależnie od warunków uprzedniego wyżarzenia.

Siła termoelektryczna wskazuje na punkty przełomowe mniej wyraźnie niż opór elektryczny, jak to widać z figury 93, która przedstawia krzywą siły termoelektrycznej przy ogrzewaniu. Przebieg krzywej jest bardzo regularny aż do 580°, gdzie widać wązki, ale wyraźny stopień, odpowiadający zanikowi zdolności termoelektrycznej. Następnie przebieg krzywej staje się ponownie regularny. Przy oziębianiu zjawisko to jest mniej wyraźne i zauważyć tylko można zwolnienie przebiegu krzywej w okolicach 500°.

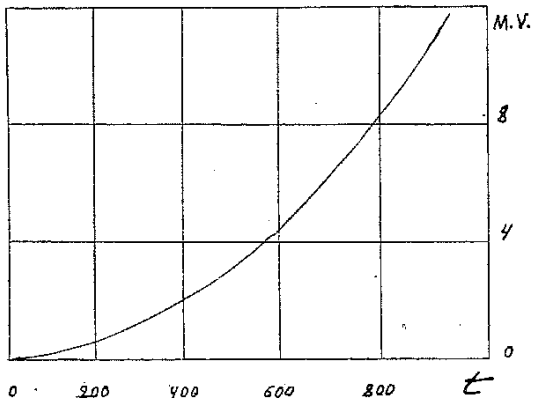

Fig. 93. Siła termoelektryczna $AlCu_3$ w stosunku do Pt.

Wyniki te wskazują nam, że, opierając się na elektrycznych własnościach związku $AlCu_3$, stwierdzić możemy z pewnością istnienie tylko jednej przemiany, która zachodzi zapewnie w okolicach 580°. Wielka powolność tej przemiany może wytłómaczyć istnienie punktów przełomowych przy niższych temperaturach. Co się tyczy dość słabego zjawiska, zaobserwowanego przy 750°, przypuszczać można, że pochodzi ono od żelaza, które się znajdowało, jako zanieczyszczenie w stopie.

Analogia bronzu glinowego ze stalą, wskazana dla własności mechanicznych przez Carpentera i Edwardsa[1], zachowuje się też dla własności elektrycznych.

Tak więc krzywe oporu elektrycznego, które otrzymujemy dla związku $AlCu_3$, wykazują pewną analogię z krzywemi oporu elektrycznego, otrzymanemi przez Boudouarda[2] dla stali czystych.

Takie krzywe siły termoelektrycznej związku $AlCu_3$ podobne są do znalezionych przez Belloca[3] dla stali.

Mikrografia. Obserwowałem budowę stopów, odpowiadających związkowi $AlCu_3$ i otrzymanych w bardzo rozmaitych warunkach. Podaję tu dwie fotografie, z których jedna została sporządzona po odlaniu, druga zaś po długiem odżarzeniu. Figura 89 przedstawia budowę stopu, zahartowanego przez szybkie oziębienie po odlaniu. Widzimy tam duże komórki krystaliczne, zachowujące się bardzo rozmaicie względem odczynnika (chlorek żelazowy), z powodu rozmaitości swej oryentacyi. Wnętrze tych komórek wydaje się utworzone z substancyi podobnej do martenzytu. Po odżarzeniu stop miał postać, przedstawioną na figurze 88. Komórki krystaliczne zniknęły i cały stop przybrał budowę podobną do martenzytu, jednorodną i bardzo drobną. Próbki badane w innych warunkach hartowania i odżarzenia, pokazały jedynie kształty pośrednie.

Streszczenie ogólne.

Główne wyniki mojej pracy streścić się dają w sposób następujący:

Teorya. Ustalona została zależność pomiędzy budową wewnętrzną stopów a formą krzywych zdolności termoelektrycznej i jej zmiany z temperaturą. Zależność ta została sprawdzona na badanych stopach.

Wyniki doświadczalne. 1) Żaden związek chemiczny nie został znaleziony w stopach glinu z cynkiem, z cyną i z bizmutem. Istnienie związków Al_4Sn i $AlSn$ nie zostało potwierdzone;

2) W stopach glinu z magnezem, srebrem i miedzią potwierdzono istnienie związków $AlMg$, $AlAg_3$, $AlCu_2$, $AlCu$, $AlCu_3$. Trzy nowe związki Al_2Mg_3, Al_2Ag_3 i Al_2Cu_3 zostały znalezione. Istnienie związków Al_4Mg, Al_3Mg_4, $AlMg_2$, $AlAg$, Al_3Ag_4, $AlAg_2$, Al_5Cu_2, Al_9Cu_4, $AlCu_4$ nie zostało potwierdzone.

[1]) Carpenter i Edwards, loc. cit.
[2]) Boudouard, loco cit.
[3]) Belloc, C. R. 131, 336, 1900; Rozprawa doktorska, Paris, 1903.

3) W seryach niepełnych stopów glinu z żelazem, manganem i niklem potwierdzono istnienie związków Al_3Fe, Al_3Mn i Al_3Ni. Istnienie związków Al_7Mn_2, Al_6Ni, $AlNi_4$, $AlNi_3$ nie zostało potwierdzone.

4) W stopach utworzonych przez dwa związki $AlCu_3$ i Al_2Ag_3 zostało stwierdzone istnienie trzeciej fazy, wytworzonej na koszt tych związków.

5) Fotograficzne regestrowanie oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej związku $AlCu_3$ pomiędzy 0^0 i 900^0 wykazało, że można stwierdzić z pewnością tylko jednę zmianę budowy, która zachodzi zapewne w okolicach 580^0. Wielka liczba punktów przełomowych, obserwowana przy rozmaitych innych temperaturach, może być wyjaśniona przez opóźnienie przemiany, bardzo powolnej, lub przez obecność zanieszczeń.

6) Doszedłem do ogólnego wniosku, że metody elektryczne uzupełniają się nawzajem i prowadzą do zadawalających wyników, gdy są stosowane jako całość i kontrolowane przez mikrografię.

SPIS ROZDZIAŁÓW.

	Str.
Wstęp	171
I. Zarys historyczny i teorya	182
Przewodnictwo elektryczne	182
Spółczynnik temperatury oporu elektrycznego	188
Zdolność termoelektryczna i jej zmiana	193
Siła elektromotoryczna rozpuszczalności	200
II. Przygotowanie próbek i pomiary	205
III. Stopy, nie tworzące związków chemicznych	209
Glin z cynkiem	209
Glin z cyną	214
Glin z bizmutem	219
IV. Stopy, tworzące związki chemiczne	226
Glin z magnezem	226
Glin ze srebrem	231
Glin z miedzią	236
Stopy związku $AlCu_3$ ze związkiem Al_2Ag_3	244
V. Stopy z metalami grupy żelaza	251
Glin z żelazem	251
Glin z manganem	254
Glin z niklem	257
VI. Punkty przełomowe związku $AlCu_3$	263
Streszczenie ogólne	270

TADEUSZ ESTREICHER.

Kalorymetrya w nizkich temperaturach.

Zarys rozwoju.

(Sur la Calorimétrie dans les basses températures).

Chociaż kalorymetrya w nizkich temperaturach nie różni się w zasadzie od kalorymetryi w temperaturach bliższych zwyczajnej, jednak ze względu na odmienne warunki, w których odbywa się doświadczenie, stanowi ona pewien odrębny dział kalorymetryi w ogólniejszem znaczeniu. Wyróżnia on się jeszcze historycznie tem, że powstał stosunkowo niedawno, gdyż jeszcze przed dwudziestu laty nie było prawie możliwe rozszerzenie granic temperatury, używanej do oziębiania, poza zakres, dostępny pierwszym nieledwie badaczom w tym kierunku.

Rozszerzanie to szło równolegle z postępem techniki skraplania gazów. Gdy Lavoisier i de la Place w r. 1780 zaczynali swoje pomiary kalorymetryczne, z natury rzeczy nie mogli schodzić z temperaturą niżej niż do 0°, gdyż ich kalorymetr lodowy dążył właśnie do tej temperatury, jako granicznej. Lecz już z początkiem XIX wieku mnożą się próby skraplania gazów, a wielkim postępem w tej mierze jest metoda Thiloriera[1] skraplania wielkich ilości bezwodnika węglowego, która umożliwiła używanie tego ciała w stanie stałym, jako środka oziębiającego do temperatury około —80°. Zastosowanie kalorymetryczne nie kazało długo na siebie czekać. Już w r. 1849 i w następnych latach mierzy Regnault[2] ciepło właściwe potasu (—78° do +10°), bromu (—75° do —20°), ołowiu (—75° do +11°), sodu (—79·5°

[1]) Ann. Chim. Phys. (2), **60**, 432, (1834).
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **26**, 261, (1849) i nast.