

VII. METODY ELEKTRYCZNE

(CZĘŚĆ TEORETYCZNA)

Przewodnictwo elektryczne. Zarys historyczny. Mieszaniny i roztwory stałe. Opór dodatkowy. Związki chemiczne. Wpływ orientacji kryształów. Wpływ hartowania. Stopy ciekłe. — Współczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą. Zarys historyczny. Mieszaniny i roztwory stałe. Związki chemiczne. — Zdolność termoelektryczna i jej zmienność. Mieszaniny i roztwory stałe. Związki chemiczne. Zmienność zdolności termoelektrycznej z temperaturą. — Napięcie elektrolityczne. Zarys historyczny i teoria. Metale. Mieszaniny i roztwory stałe. Związki chemiczne.

Elektrycznych własności stopów mamy pięć: opór elektryczny lub jego odwrotność: przewodnictwo, współczynnik zmiany oporu z temperaturą, zdolność termoelektryczna, jej zmienność z temperaturą i napięcie elektrolityczne. Pośrednio możnaby uważać za własności elektryczne ferromagnetyzm i promieniotwórczość, lecz te własności występują tylko u niektórych stopów i nie mogą stanowić podstawy dla badań ogólnych.

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

Zarys historyczny. Rozwój historyczny pojęć z zakresu przewodnictwa elektrycznego stopów unaocznia trudności, na jakie napotyka się przy ustalaniu zależności, która następnie wydaje się prostą i prawie oczywistą.

Matthiessen, który pierwszy podjął systematyczne badania nad przewodnictwem stopów, usiłował też wyjaśnić rozmaite formy krzywych przewodnictwa.

Jeśli się oznaczy na odciętej objętościową zawartość procentową, a na rzędnej przewodnictwo właściwe, zauważyć można, że w niektórych przypadkach przewodnictwo stopu jest pośrednie pomiędzy przewodnictwami obu składników, a krzywa przewodnictwa jest prawie linią prostą. W innych przypadkach przewodnictwo stopów spada szybko poniżej przewodnictwa średniego i spadek ten jest znaczniejszy dla małych zawartości procentowych drugiego składnika, niż dla większych. Wresz-

cie w niektórych stopach zauważyć można podnoszenie się krzywej przewodnictwa w jednym lub w kilku miejscach.

Matthiessen (1863) sądził, że pierwsza kategoria krzywych odpowiada roztworom stałym jednego metalu w drugim, ponieważ odpowiednie stopy wydają się jednorodne i po stopieniu nie dzielą się na dwie odrębne warstwy, co powinnyby nastąpić w przypadku mieszaniny. By wyjaśnić szybkie zmniejszanie się przewodnictwa, Matthiessen stawia hipotezę, że niektóre metale mogą istnieć w dwu stanach alotropowych, z których jeden jest trwały dla metalu czystego, drugi zaś dla metalu nieczystego. Zmniejszenie przewodnictwa zostałoby tedy spowodowane przez tę przemianę alotropową „wywołaną przez małą ilość innego metalu, gdy ilość metalu niezbędna dla całkowitej przemiany zależy od użytego metalu“. Maxima krzywej przewodnictwa wyjaśnia Matthiessen tworzeniem się związków chemicznych.

Ze wszystkich tych hipotez jedynie ostatnia, odnosząca się do maximów krzywej przewodnictwa, została potwierdzona przez późniejsze badania.

H. Le Chatelier wykazał, że w roztworach metali następuje często, jak w roztworach soli, rozdział składników podczas krzepnięcia i że rozpuszczalność w stanie ciekłym nie może służyć za dowód rozpuszczalności w stanie stałym (1895). Stop zestalony zachowuje wygląd jednorodny z powodu lepkości cieczy, która przeszkadza szybkiemu rozdzieleniu się składników, osadzających się w formie drobnych kryształków.

Opierając się na tem, Le Chatelier wyjaśnia kształt krzywych przewodnictwa w sposób bardziej prosty, aniżeli Matthiessen przy czem tłumaczenie to popierają zarówno badania mikroskopowe, jak i krzywe topliwości.

„Wydaje się *a priori*, mówi H. Le Chatelier (1895), że w przypadku stopów utworzonych przez leżące obok siebie kryształy obu metali, przewodnictwo powinno być sumą przewodnictw właściwych tych ilości metali, które wchodzi w skład stopu“. W tym więc przypadku przewodnictwo jest funkcją liniową składu.

Gdy przewodnictwo szybko się zmniejsza, „wydaje się raczej, że ten wzrost oporu należy przypisać tworzeniu się mieszanin izomorficznych“, czyli, inaczej mówiąc, roztworów stałych. Przy wskazywaniu związków chemicznych należy postępować z wielką ostrożnością, ponieważ „przejście przez związek chemiczny jest istotnie przyczyną nieciągłości w zmianie własności stopów, ale nie jedyną“. Można jednak przyjąć z dostateczną pewnością, że maxima krzywej przewodnictwa odpowiadają związkom chemicznym.

Późniejsze badania potwierdziły i szczegółowiej rozwinęły wyniki otrzymane przez Le Chateliera, nie wnosząc pierwiastków zasadniczo nowych.

Tak więc Roozeboom (1901) krytykuje twierdzenie H. Le Chateliera, że przewodnictwo mieszanin przedstawia się linią prostą, gdy skład stopów podany jest objętościowo.

„Pogląd ten — powiada on — byłby słuszny wtedy tylko, gdyby rozłożenie cząstek obu metali w sztabie, której przewodnictwo mierzymy, było tego rodzaju, iż możnaby przyjąć, że sztaba składa się z dwu obok siebie leżących sztab tej samej długości, z których każda zrobiona jest z jednego z uważanych metali.

„Jeśli, przeciwnie, położenie cząstek byłoby tego rodzaju, iż możnaby uważać sztabę, jako utworzoną przez połączenie dwu sztab tego samego przekroju, wtedy nie przewodnictwo, lecz opór mógłby być obliczony na podstawie reguły mieszaniny według składu objętościowego.

„W rzeczywistości żaden z tych przypadków nie zachodzi, lecz cząsteczki obu metali w stanie stałym pomieszane są ze sobą w sposób beładny i w ogólności ani przewodnictwa, ani oporu nie można przedstawić jako funkcję liniową składu objętościowego“.

Rozumowanie Roozebooma jest zupełnie poprawne, lecz nie zbija ono wywodów H. Le Chateliera, tylko je ściślej wyraża. Gdyż jeśli istotnie nie można zapomocą linii prostej dokładnie przedstawić przewodnictwa mieszanin, to można to zrobić z wielkiem przybliżeniem, większem, niż dla oporu mieszanin. Można więc zachować prawo Le Chateliera, jako prawo graniczne.

Liczne badania nad budową stopów metodą analizy termicznej, dokonane między rokiem 1895 a 1905, pozwoliły Kurnakowowi i Zemczużnyemu, a także Guertlerowi prawie równocześnie potwierdzić i uzupełnić prawa, wyprowadzone przez Le Chateliera.

Kurnakow i Zemczużny (1906) potwierdzają te związki w formie ogólnej i kładą większy nacisk na kształt krzywej przewodnictwa roztworów stałych granicznych.

Guertler (1906) podejmuje na nowo porównanie budowy stopów z formą krzywych przewodnictwa elektrycznego i interpretuje, poza krzywami przewodnictwa, którymi się zajął już H. Le Chatelier, kilka nowych. Kładzie nacisk na fakt, że związki chemiczne odgrywają taką rolę, jak czyste metale i że wykres przewodnictwa należy podzielić według tych związków. Widocznem się staje tedy, że związkom chemicznym odpowiadają maxima krzywej tylko

wtedy, gdy tworzą one roztwory stałe z obu sąsiednimi składnikami i że w innych przypadkach charakteryzują je tylko punkty załamania. „Sprawa tak się tu przedstawia, mówi Guertler, że z nieobecności maximum nie można wnioskować o nieobecności związku chemicznego, natomiast obecność maximum dowodzi obecności związku chemicznego z bezwzględną pewnością“.

We wszystkich tych wywodach posługiwano się składem objętościowym, lecz wyprowadzone prawa pozostają słusznymi przy składzie atomowym, zazwyczaj mało się różniącym.



MIKOŁAJ KURNAKOW

Mieszanki i roztwory stałe. Przedstawmy w krótkości związki, których rozwój historyczny właśnie podaliśmy.

Spadek krzywej przewodnictwa, gwałtowniejszy dla małych wartości procentowych, niż dla większych, charakteryzuje roztwory stałe; mieszaninom odpowiada linia prawie dokładnie prosta.

Rysunki 96, 97 i 98 przedstawiają typowe formy krzywych przewodnictwa, gdy składniki nie tworzą związków chemicznych.

Tak więc dla stopów cynku z kadmem, które w stanie stałym są jedynie mieszaniną obu metali, krzywa przewodnictwa jest prawie dokładnie linią prostą (rys. 96).

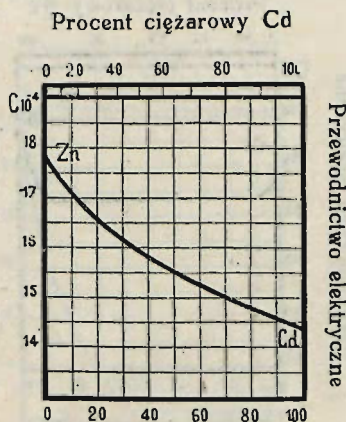
Natomiast na krzywej przewodnictwa stopów miedzi z niklem (rys. 97), które tworzą ciągły roztwór stały, widzimy gwałtowny spadek przewodnictwa w pobliżu

obu metali oraz płaskie minimum.

Gdy mamy do czynienia z dwoma granicznymi roztworami stałymi i ich mieszaniną, jak w przypadku stopów miedzi ze srebrem (rys. 98), gwałtowny spadek przewodnictwa wskazuje roztwory stałe, podczas gdy mieszaninie obu roztworów stałych granicznych odpowiada linia prosta.

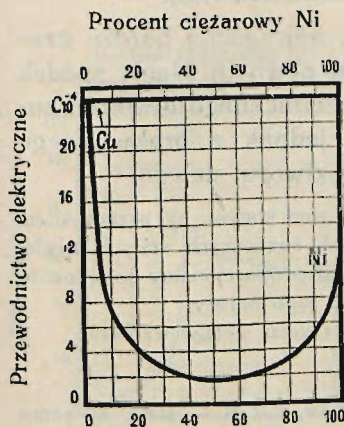
Na podstawie krzywych przewodnictwa możemy zatem nie tylko stwierdzić obecność roztworów stałych, lecz także wskazać ich granice. Jednakże okoliczność, iż część krzywej odpowiadająca mieszaninie nie jest dokładnie linią prostą, ogranicza częstość ścisłość tych wskazówek.

Opór dodatkowy. Byłoby rzeczą trudną przewidzieć wpływ, jaki wywierają roztwory stałe na przewodnictwo stopów. Zjawiska odby-



Procent atomowy Cd

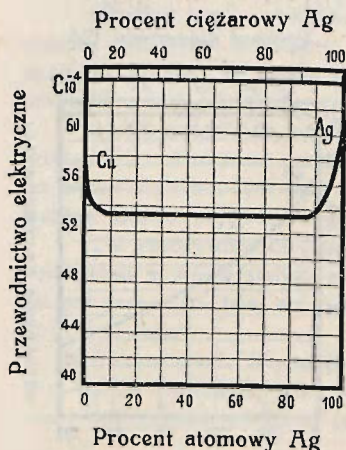
Rys. 96 — Cynk-kadm. Przewodnictwo elektryczne przy 21° (Matthiessen, 1860)



Procent atomowy Ni

Rys. 97 — Miedź-nikiel. Przewodnictwo elektryczne przy 0° (Feussner, 1891)

wają się tu w ten sposób, jak gdyby do oporu właściwego obu metali przybywał nowy opór, zwany dodatkowym, pochodzący z tworzenia się roztworów stałych.



Rys. 98. — Miedź-srebro. Przewodnictwo elektryczne przy 25° (Kurnakow, Puschin i Senkowski, 1910)

by podwoić opór właściwy czystego złota (Jaeger i Disselhorst, 1900).

Przewodnictwo elektryczne jest zatem, najczęściej, bardzo czułym narzędziem badania, lecz nie bezwzględnie pewnym. Nagły spadek przewodnictwa w pobliżu metalu lub związku chemicznego dowodzi z zupełną pewnością istnienia roztworu stałego, jednak z braku owego spadku nie można wnosić o nieobecności roztworu stałego.

Kształt krzywej przewodnictwa, właściwy roztworom stałym, był przedmiotem licznych badań. Benedicks (1902) znalazł, że w słabych roztworach stałych węgla, glinu, manganu i krzemu w żelazie opór dodatkowy jest proporcjonalny do procentu atomowego pierwiastka roztworzonego, a nie zależy od jego natury.

Guertler (1908) wyraża opór dodatkowy (R'') roztworu stałego wzorem:

$$R'' = p(100 - p)K,$$

gdzie p oznacza procent atomowy jednego ze składników, zaś K — stałą. To samo wyrażenie można otrzymać ze wzorów, które Lord Rayleigh (1896) i Liebenow (1897) wyprowadzili drogą teoretyczną.

Istota oporu dodatkowego mało jest wyjaśniona, mimo licznych badań w tym kierunku.

Ostwald (1893), Lord Rayleigh (1896) i Liebenow (1897) tłumaczą opór dodatkowy zjawiskami natury termoelektrycznej. Prąd elektryczny, przechodzący przez stop, wywołuje — zdaniem ich — przez zjawisko Peltiera różnicę temperatur w miejscach zetknięcia różnorodnych cząstek, wchodzących w skład roztworu stałego. Ta

Wielkość oporu dodatkowego zależy od metali, wchodzących w skład stopu. W niektórych przypadkach przewyższa on znacznie opór główny, który możnaby obliczyć na podstawie reguły mieszanin, w innych jest zaledwie dostrzegalny.

Np. w stopach ołowiu z cyną, ołów roztwarza w stanie stałym około 13%, atomowo cyny przy temperaturze zwyczajnej (Rosenhain i Tucker, 1909), lecz tego roztworu stałego nie można wykryć na podstawie przewodnictwa stopów, które jest takie, jak gdyby stopy były wyłącznie utworzone przez mieszaniny (Matthiessen, 1860).

Tego rodzaju przykłady są dość rzadkie; w bardzo znacznej większości przypadków nawet bardzo słabe roztwory stałe można łatwo wykryć na podstawie przewodnictwa elektrycznego. Np. dodanie 0.2% żelaza i miedzi wystarcza,

różnica temperatur powoduje przez zjawisko Thomsona siłę elektromotoryczną o przeciwnym kierunku, równoważną oporowi dodatkowemu.

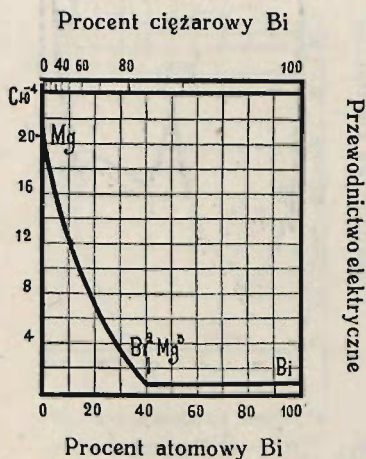
Liczne próby, dokonane przez Willowsa (1906), Lederera (1908) i Brooksa (1910) w celu doświadczalnego sprawdzenia tej teorii nie dały żadnego wyniku.

Teoria elektronowa nie daje również wyraźnej odpowiedzi w kwestii oporu dodatkowego stopów.

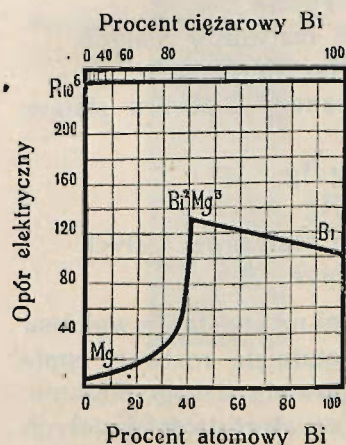
Ricke (1909) przypisuje go zmniejszeniu liczby elektronów; przeciwnie Schenk (1910) sądzi, że liczba elektronów nie zmienia się, ale ich tarcie jest większe w roztworach stałych, niż w czystych metalach.

Związki chemiczne. W wypadku tworzenia się połączeń odnajdziemy te same proste formy krzywych, które spotkaliśmy u stopów nie tworzących połączeń, jeśli podzielimy wykres przewodnictwa według związków chemicznych.

Weźmy, jako przykład, stopy magnezu z bizmutem, w których połącze-



Rys. 99 — Magnez-bismut. Przewodnictwo elektryczne przy 25° (Stepanow, 1912)

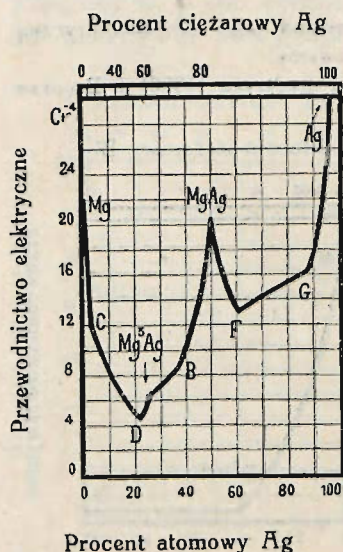


Rys. 100 — Magnez-bismut. Opór elektryczny przy 25° (Stepanow, 1912)

nie Mg_3Bi_2 tworzy z oboma metalami tylko mieszaniny. Widzimy na wykresie (rys. 99), że krzywa $Mg-Mg_3Bi_2$ lekko się ugina ku osi odciętych, zaś część Mg_3Bi_2-Bi jest linią prostą. Położenie związku Mg_3Bi_2 wskazuje punkt załamania krzywej.

Na rysunku 100 mamy wykres oporu elektrycznego stopów magnezu z bizmutem. Widzimy na nim, iż część krzywej $Mg-Mg_3Bi_2$ jest bardziej zakrzywiona, niż na wykresie przewodnictwa elektrycznego (rys. 99); trudniej więc byłoby odróżnić roztwory stałe od mieszanin na krzywej oporu elektrycznego, niż na krzywej przewodnictwa.

Położenie związków chemicznych, tworzących mieszaniny ze sąsiednimi składnikami (metalami lub połączeniami) niezawsze występuje wyraźnie na wykresie przewodnictwa. Jeśli, mianowicie, przewodnictwo właściwe związku mało się różni od



Rys. 101 — Magnez-srebro.
Przewodnictwo elektryczne przy
25° (Smirnow i Kurnakow, 1911)

przewodnictwa obliczonego według reguły mieszanin, punkt załamania, odpowiadający połączeniu, staje się mało wybitny, tak, że można go nie dostrzec.

Przeciwnie, związkowi chemicznemu, otoczonemu roztworami stałymi odpowiada na wykresie bardzo wybitne maximum, jak to widzimy dla połączenia Mg Ag na krzywej przewodnictwa stopów magnezu ze srebrem (rys. 101). Połączenie Mg_3Ag zaznacza się punktem załamania, dosyć wybitnym, gdyż tworzy ono roztwór stały z jednym ze swych sąsiednich składników, zaś mieszaninę z drugim.

Na podstawie wykresu przewodnictwa budowa stopów magnezu ze srebrem przedstawia się następująco:

Część krzywej

Mg — C	Roztwór stały Mg_3Ag w magnezie
C — D	Mieszanina dwu granicznych roztworów stałych
D — Mg_3Ag	Roztwór stały magnezu w Mg_3Ag
Mg_3Ag — B	Mieszanina Mg_3Ag i granicznego roztworu stałego Mg_3Ag w Mg Ag
B — Mg Ag	Roztwór stały Mg_3Ag w Mg Ag
Mg Ag — F	Roztwór stały srebra w Mg Ag
F — G	Mieszanina dwu granicznych roztworów stałych
G — Ag	Roztwór stały Mg Ag w srebrze.

Budowa

Jeśli porównamy te dane z otrzymanymi na podstawie wykresu krzepnięcia, zobaczymy, iż tam zostały pominięte roztwory stałe między związkiem Mg_3Ag a magnezem z powodu słabego stężenia. Przestrzeń, jaką zajmuje mieszanina granicznych roztworów stałych związku Mg Ag i srebra (część F—G krzywych) wydaje się większa na wykresie krzepnięcia, niż na wykresie przewodnictwa. Pochodzi to prawdopodobnie stąd, iż rozpuszczalność jest mniejsza w temperaturze zwyczajnej, niż przy krzepnięciu.

Bardzo często własności elektryczne pozwalają uzupełnić lub poprawić wskazówki analizy termicznej. Tak np. na wykresie prze-

wodnictwa stopów glinu z magnezem (rys. 102) widzimy dwa wyraźne maxima, odpowiadające połączeniom Al Mg i Al_2Mg_3 , podczas gdy krzywa krzepnięcia tych stopów (rys. 58) zdawała się wskazywać, z pewnym zastrzeżeniem, połączenie Al_2Mg_3 i pozwalała domyślać się istnienia innego połączenia pomiędzy 37% a 57% atomowej zawartości magnezu.

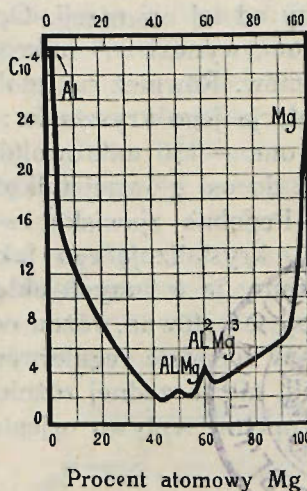
Stopy glinu z magnezem zawierają, w myśl krzywej przewodnictwa,

dwa graniczne roztwory stałe i mieszaninę tych roztworów pomiędzy glinem a związkami Al-Mg . Ta sama budowa powtarza się między związkiem Al_2Mg_3 a magnezem, zaś oba

połączenia zdają się tworzyć między sobą roztwór stały ciągły lub prawie ciągły.

Budowa ta, którą potwierdzą badania innych własności elektrycznych, jest również widoczna na filjacji glinu z magnezem (rysunek 103). Na dole filjacji widzimy kryształy glinu (lub raczej roztworu stałego Al Mg w glinie), docierające aż do związku Al Mg , mało nagryzionego przez odczynniki. Następuje związek Al_2Mg_3 , oddzielony od poprzedniego ciemnym pasem roztworów stałych, bardziej wyzarłych, niż czyste związki. Pośród Al_2Mg_3 a Mg widzimy stop eutektyczny, w który z obu stron przedzierają się kryształy składników.

Procent ciężarowy Mg



Przewodnictwo elektryczne

Rys. 102 — Glin-magnez. Przewodnictwo elektryczne przy 0° (Broniewski, 1911)



Rys. 103
Filjacja glinu
z magnezem
(Broniewski,
1911)

Wpływ orientacji kryształów. Przewodnictwo elektryczne bizmutu, o którym była mowa przy omawianiu jego stopów z magnezem (str. 115), odnosiło się do metalu

pseudo-jednorodnego, którego kryształy nie miały żadnej przeważającej orientacji.

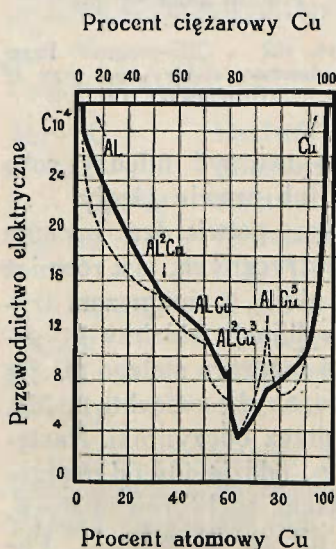
Jeśli kryształy bizmutu, należące do układu rombowego, mają określoną orientację w przestrzeni, to ich opór elektryczny zależy od tej orientacji. Opór właściwy, mierzony, równolegle do osi głównej, wynosi 269 mikrohów, prostopadle do osi głównej 151 mikrohów. Również na zdolność termoelektryczną bizmutu wpływa orientacja jego kryształów; mierzona równolegle do osi głównej, wynosi ona — 130 mikrowoltów przy 0° odnośnie do miedzi, prostopadle do osi głównej tylko — 48 mikrowoltów (Lownds, 1901).

Podobne zjawiska zaobserwowano u antymonu (Matthiessen, 1858), krystalizującego jak bizmut i można się spodziewać, iż spotkamy je w innych układach krystalograficznych, w których występuje oś główna, różna od innych.

W układzie regularnym, do którego należy znaczna większość metali, nie ma żadnej różnicy pomiędzy osiami, i nie zaobserwowano też zupełnie wpływu orientacji kryształów na własności elektryczne.

Wpływ hartowania. Zbyt nagłe ostudzenie hartuje stopy, to znaczy zachowuje u nich w zwyczajnej temperaturze budowę, która jest trwała w wyższej temperaturze. Równowagę przywraca się przez wyżarzenie, które polega na tem, iż ogrzewa się stop do temperatury, w której reakcje przebiegają szybciej niż w temperaturze zwyczajnej, a następnie go powoli ostudza. Gdy wyżarzenie odbywa się w próżni, uwalnia ono stop od gazów okludowanych, które mogą zmniejszyć przewodnictwo.

Przewodnictwo elektryczne może znacznie się różnić, zależnie od tego, czy stopy są zahartowane, czy wyżarzone. Możemy to zobaczyć na przykładzie stopów glinu z miedzią (rysunek 104): krzywa przewodnictwa stopów wyżarzonych jest wykreślona linią ciągłą, krzywa odpowiadająca stopom zahartowanym linią kreskową.



Rys. 104 — Glin-miedź. Przewodnictwo elektryczne przy 0° (Broniewski, 1911)

Przypatrzmy się krzywej przewodnictwa stopów wyżarzonych i porównajmy ją z wykresem krzepnięcia (rys. 95).

Krzywa ta wskazuje nam te same trzy połączenia Al_2Cu , AlCu i AlCu_3 , które zostały już znalezione analizą termiczną i metodą chemiczną (str. 47). Ponadto w granicach, gdzie analiza termiczna nie potrafiła nam dać dokładnych wskazówek (między 55% a 70% atomowo miedzi) odkrywamy nowy związek chemiczny, odpowiadający wzorowi Al_2Cu_3 . Związek ten jest otoczony słabymi roztworami stałymi i odpowiada mu mało wybitne maximum krzywej; zobaczymy później, iż obecność jego potwierdzą inne własności elektryczne.

Związek Al_2Cu_3 jest także widoczny na filjacji stopów glinu z miedzią (rys. 5), którą teraz możemy lepiej zrozumieć.

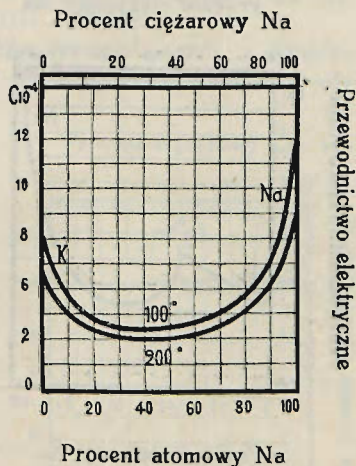
Krzywa przewodnictwa stopów zahartowanych różni się bardzo znacznie od krzywej stopów wyżarzonych. Przewodnictwo związku AlCu_3 jest o wiele większe w stopie zahartowanym, niż w stopie wyżarzonym. Zjawisko to można wytłumaczyć zmianą budowy tegoż związku, która zachodzi około 580° .

Powiększenie się obszaru roztworów stałych w wysokiej temperaturze jest prawdopodobnie główną przyczyną, która sprawia, iż krzywa przewodnictwa stopów zahartowanych biegnie znacznie poniżej krzywej stopów wyżarzonych między glinem a związkiem Al_2Cu_3 .

Stopy ciekłe. Prawa, wyprowadzone dla przewodnictwa stopów stałych zdają się również stosować do stopów ciekłych.

Weźmy, jako przykład, stopy potasu ze sodem, które w stanie ciekłym są jednorodne we wszystkich stosunkach i nie zawierają związków chemicznych, gdyż połączenie Na_2K nie jest trwałe powyżej 7° . Na krzywej przewodnictwa elektrycznego (rys. 105) tych stopów widzimy wyraźną analogję pomiędzy roztworami stałymi a ciekłymi.

Niektóre ciekłe roztwory, podobnie jak to bywa czasem u roztworów stałych, okazują tak słaby opór dodatkowy, iż łatwo można je wziąć za mieszaniny. Tak dzieje się np. w przypadku ciekłych stopów ołowiu z cyną, których krzywa przewo-



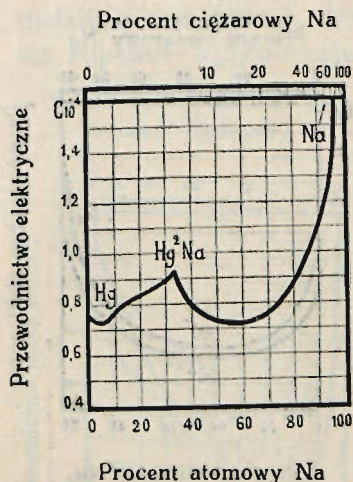
Rys. 105 — Potas-sód. Przewodnictwo elektryczne ciekłych stopów przy 100° i przy 200° (Bornemann i Müller, 1910)

dnictwa elektrycznego jest bardzo zbliżona do linii prostej (Bornemann i Rauschenplatt, 1912). Zauważyliśmy już przedtem (str. 114) to samo zjawisko u tych stopów w stanie stałym.

Połączenia trwale w stanie ciekłym mogą się objawiać przez maxima krzywej przewodnictwa, jak to widzimy u stopów rtęci ze sodem (rys. 106). Stopy te tworzą w stanie stałym wiele połączeń (Schuller, 1904), z których jedno tylko, odpowiadające wzorowi Hg_2Na , nie rozpada się w stanie ciekłym i ujawnia się przez maximum krzywej przewodnictwa.

WSPÓŁCZYNNIK ZMIANY OPORU ELEKTRYCZNEGO Z TEMPERATURĄ

Zarys historyczny. Pomiedzy przewodnictwem a współczynnikiem zmiany oporu z temperaturą istnieje zależność, jeśli nie proporcjonalność, wskutek której krzywe przewodnictwa zachowują swój kształt ze zmianą temperatury.



Rys. 106 — Rtęć-sód. Przewodnictwo elektryczne ciekłych stopów przy 360° (Bornemann i Müller, 1910)

Zalóżmy zatem z Liebenowem (1897), iż obserwowany opór właściwy stopu (R_0) składa się z dwu części, mianowicie z oporu głównego (R'_0), który można obliczyć na podstawie reguły mieszaniny i z oporu dodatkowego (R''_0), pochodzącego ze zjawisk termoelektrycznych.

Mielibyśmy więc

$$R_0 (1 + \alpha t) = R'_0 (1 + \alpha' t) + R''_0 (1 + \alpha'' t),$$

gdzie α , α' i α'' są to współczynniki zmiany odpowiednich oporów z temperaturą.

Zakładając, że opór dodatkowy nie zmienia się z temperaturą ($\alpha'' = 0$) i że współczynnik zmiany oporu głównego z temperaturą jest stały ($\alpha' = 0.004$) otrzymamy:

$$\alpha = 0.004 \frac{R'_0}{R_0} = 0.004 \frac{C_0}{C'_0}$$

to znaczy, że obserwowany współczynnik zmiany oporu z temperaturą (α) jest proporcjonalny do stosunku dwu przewodnictw właściwych: obserwowanego (C_0) i obliczonego na podstawie reguły mieszaniny (C'_0).

Związek ten został wykryty drogą doświadczalną przez Matthiessena i Vogta (1863). Nie jest on zupełnie ścisły, gdyż znamy stopy, posiadające ujemny współczynnik (Cu—Ni—Mn, Cu—Mn), co nie mogłoby zachodzić, gdyby powyższy wzór do nich się stosował.

Guertler (1907) wykazał, iż można używać wykresów współczynnika zmiany oporu z temperaturą do określenia budowy stopów. Krzywe te mają zazwyczaj kształt podobny do wykresów przewodnic-

stwa, ich wartości odpowiednie nie są jednakże dokładnie proporcjonalne, ani też krzywe nie nakrywają się.

Niektórzy autorowie używają w wykresach bez różnicy współczynnika zmiany przewodnictwa z temperaturą i współczynnika zmiany oporu. W zastosowaniu różnica jest mała, lecz proporcjonalność przewodnictwa do współczynnika zmiany oporu z temperaturą bardziej jest dla nas zrozumiała, gdyż zachodzi ona, jak się właśnie przekonaliśmy, pod warunkiem, iż opór dodatkowy nie zmienia się z temperaturą.

Mieszaniny i roztwory stałe. Jeśli spadek krzywej współczynnika zmiany oporu z temperaturą jest gwałtowniejszy dla małych zawartości procentowych, niż dla większych, mamy do czynienia z roztworami stałymi; mieszaninom odpowiada linja prawie dokładnie prosta.

Różnica między krzywymi przewodnictwa a krzywymi współczynnika zmiany oporu polega na tem, przede wszystkim, iż przewodnictwo właściwe metali posiada o wiele większy zakres zmienności niż współczynnik zmiany oporu, który dla czystych metali utrzymuje się w granicach między 0'0037 a 0'0047.

Prawdopodobnie zmiana oporu elektrycznego czystych metali z temperaturą, jak i przy topnieniu, jest proporcjonalna do zmiany wolnej przestrzeni między drobinami (Broniewski, 1906).

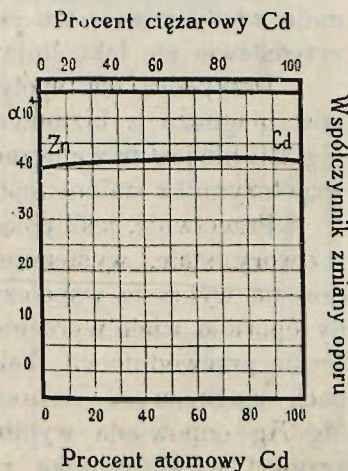
Dla wielkiej liczby metali zmienność oporu elektrycznego daje się wyrazić wzorem:

$$\frac{R_T}{(2F + T)T} = \text{const.}$$

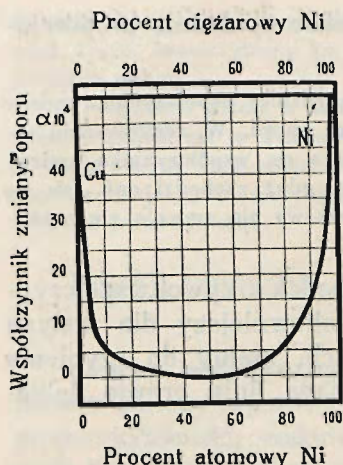
gdzie R_T oznacza opór metalu w temperaturze bezwzględnej T , a F jego bezwzględną temperaturę topnienia.

Wzór ten przestaje być ważny dla niskich temperatur, gdzie wiele metali zdaje się ulegać przemianie alotropowej. W zwyczajnej temperaturze nie można go stosować do metali grupy żelaza (Fe, Co, Ni).

Na następujących rysunkach widzimy krzywe współczynnika zmiany oporu dla stopów, które nam służyły jako przykład przy przewodnictwie. Stopy cynku z kadmem (rys. 107) podają nam kształt krzywej dla mieszanin, stopy miedzi z niklem (rys. 108) dla ciągłych roztworów stałych, zaś stopy miedzi ze srebrem (rys. 109) służą za przykład dwu granicznych roztworów stałych i ich mieszaniny.



Rys. 107 — Cynk-kadm. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 21° a 100° (Matthiessen, 1864)



Rys. 108 — Miedź-nikiel. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 0° a 100° (Feusner, 1891)

na wykresie lub bardzo nieznacznie. Metale, połączenie i stopy mają wtedy prawie ten sam współczynnik zmiany oporu, a wykres przedstawia się jako linia prosta.

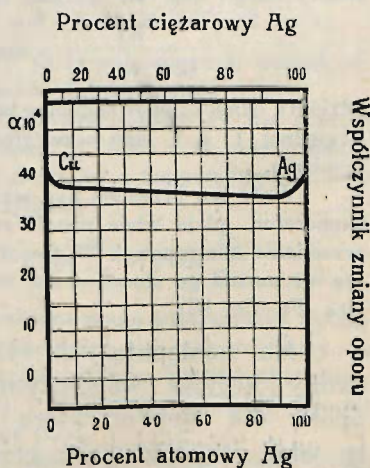
Przypadek ten spotykamy u stopów magnezu z bizmutem; połączenie $Mg_3 Bi_2$ nie jest tu widoczne na wykresie współczynnika zmiany oporu (rys. 110).

Przeciwnie, jeśli połączenie tworzy roztwory stałe, występuje ono zazwyczaj na wykresie współczynnika zmiany oporu o wiele wyraźniej, niż na wykresie przewodnictwa. Tak np. w stopach magnezu ze srebrem połączeniu $Mg_3 Ag$ odpowiada wybitne maximum krzywej współczynnika zmiany oporu (rys. 111), podczas gdy na krzywej przewodnictwa wskazywał je tylko punkt załamania (rys. 101). Budowę stopów interpretuje się na podstawie obu tych krzywych w sposób identyczny, a wskazówki podane na str. 116 mogą tu znaleźć zastosowanie.

Związki chemiczne. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą związków chemicznych posiada często taką wartość, jak u czystych metali; w innych znów przypadkach wartość jego okazuje się o wiele mniejsza, niż u metali.

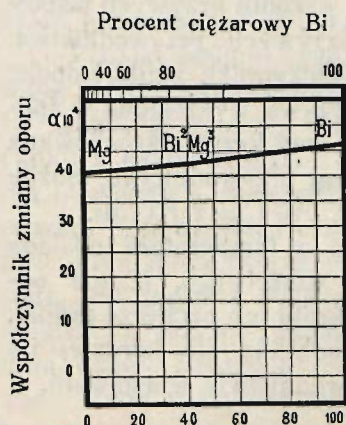
Śluszem jest może przypuszczenie, iż w tym ostatnim przypadku mniejsza wartość współczynnika pochodzi od zanieczyszczeń połączenia. W rzeczy samej trudniej jest otrzymać w stanie czystym związek chemiczny, niż metal, gdyż wchodzi tu w grę nie tylko zanieczyszczenia metali, lecz także nadmiar jednego ze składników może być uważany jako zanieczyszczenie połączenia.

Jeśli połączenie tworzy wyłącznie mieszaniny ze swymi składnikami i ma podobny, jak one, współczynnik zmiany oporu, nie wyróżnia się ono wcale



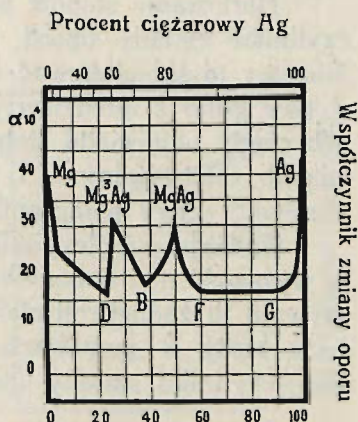
Rys. 109 — Miedź-srebro. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 25° a 100° (Kurnakow, Puschin i Senkowski, 1910)

Na wykresie stopów glinu z magnezem (rys. 112) widzimy, że połączenie Al_2Mg_3 ma współczynnik zmiany oporu prawie taki, jak



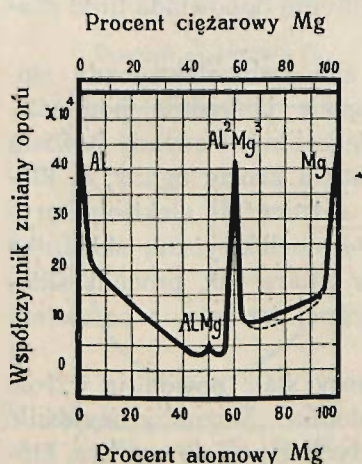
Procent atomowy Bi

Rys. 110 — Magnez-bismut. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 25° a 100° (Stepanow, 1912)



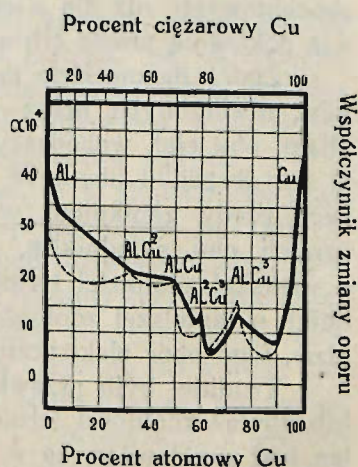
Procent atomowy Ag

Rys. 111 — Magnez-srebro. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 25° a 100° (Smirnow i Kurnakow, 1911)



Procent atomowy Mg

Rys. 112 — Glin-magnez. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 0° a 100° (Broniewski, 1911)



Procent atomowy Cu

Rys. 113 — Glin-miedź. Współczynnik zmiany oporu z temperaturą między 0° a 100° (Broniewski, 1911)

metale i daje się określić przez odpowiadające mu ostre maximum. Natomiast współczynnik zmiany oporu połączenia $AlMg$ ma war-

tość o wiele mniejszą, niż u metali, a odpowiednie maximum jest mało wybitne.

Hartowanie stopów powoduje zmianę kształtu krzywych współczynnika zmiany oporu, podobnie, jak krzywych przewodnictwa. Możemy to skonstatować na wykresie współczynnika zmiany oporu stopów glinu z miedzią (rys. 113), gdzie krzywa wykreślona w sposób ciągły odpowiada stopom wyżarzonym, zaś krzywa kreskowana stopom zahartowanym. I tu, jak na krzywej przewodnictwa, można rozróżnić cztery połączenia: Al_2Cu , $AlCu$, Al_2Cu_3 i $AlCu_3$.

Badanie współczynnika zmiany oporu z temperaturą posiada tę wyższość nad badaniem przewodnictwa właściwego, iż nie odgrywają tu żadnej roli nieregularności przekroju lub pęcherze próbki. Lecz błędy w pomiarach elektrycznych odbijają się bardziej na współczynniku zmiany oporu, niż na przewodnictwie właściwym.

ZDOLNOŚĆ TERMoeLEKTRYCZNA I JEJ ZMIENNOŚĆ

Stopy, nie tworzące związków chemicznych. W krzywych zdolności termoelektrycznej roztwory stałe charakteryzuje spadek lub wznoszenie się krzywej gwałtowniejsze dla małych zawartości procentowych, niż dla większych; mieszaninom odpowiada linja prawie dokładnie prosta (Broniewski, 1910).

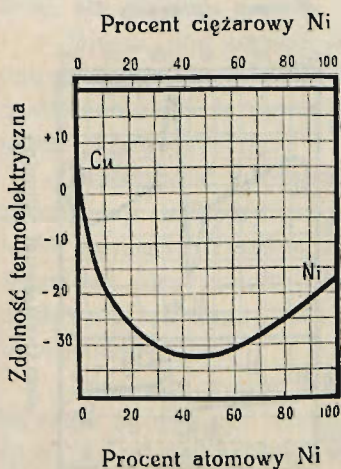
Zgóry można było przewidzieć, że siła termoelektryczna stopów, utworzonych przez mieszaniny, będzie pośrednia pomiędzy siłami obu ciał, wchodzących w skład mieszaniny. Powinny bowiem w tym wypadku utworzyć się wewnątrz stopu krocie ogniw, w których prądy zamknięte, wywołane przez różnicę sił elektromotorycznych obu składników, obniżają siłę termoelektryczną składnika o większej zdolności termoelektrycznej w miarę jak procent składnika o mniejszej zdolności termoelektrycznej wzrasta, a co za tem idzie, jego opór elektryczny maleje.

Trudniej było przewidzieć, że roztwory stałe powodują wzrost lub ubytek zdolności termoelektrycznej stopów. Można by wyjaśnić ten fakt przyjmując, że w roztworach stałych powstają ogniwa, których siły elektromotoryczne sumują się i powodują zmianę wypadkowej siły termoelektrycznej. Sens tej zmiany (dodatni lub ujemny) zależy od natury stopu i może być różny, zależnie od tego, czy dany składnik jest rozpuszczony, czy też jest rozczynnikiem. Wielkość zmiany zależy od temperatury stopu oraz liczby ogniw; podobnie, jak ta liczba, przechodzi ona przez maximum w ciągłym roztworze stałym.

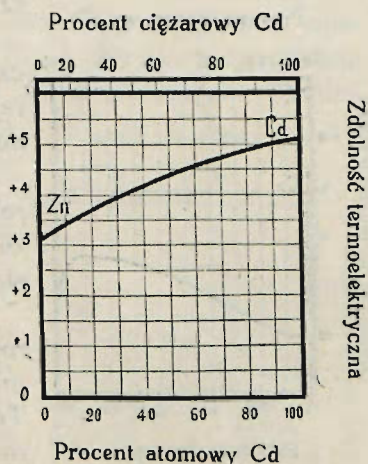
Wszystko więc odbywa się w ten sposób, jak gdyby ogniwa w łonie jednej fazy były ugrupowane w szereg, a ogniwa, utworzone przez różne fazy, równolegle.

Poniżej podane rysunki przedstawiają kilka typowych wykresów zdolności termoelektrycznej. Krzywa stopów cynku z kadmem (rys. 114), które tworzą mieszaniny, mało różni się od linii prostej. Krzywa stopów miedzi z niklem (rys. 115), które tworzą ciągłe roztwory stałe, jest podobna do krzywej przewodnictwa i okazuje płaskie minimum; inne stopy, tworzące ciągłe roztwory stałe, mogą okazywać maximum, gdyż kształt jeden lub drugi zależy jedynie od umowy co do dodatniego kierunku prądu termoelektrycznego.

W stopach miedzi z kobaltem (rysunek 116), które są utworzone przez dwa graniczne roztwory stałe i ich mie-



Rys. 115 — Miedź-nikiel. Zdolność termoelektryczna przy 60° (Englisch, 1893)



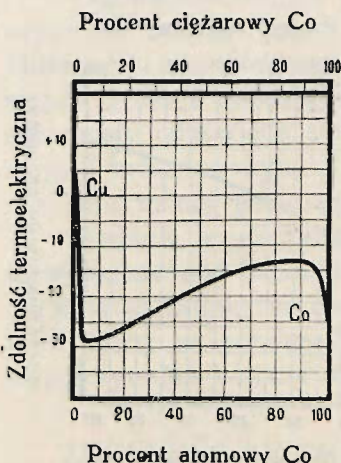
Rys. 114 — Cynk-kadm. Zdolność termoelektryczna przy 50° względem Pb (Rudolfi, 1910)

szanie, części krzywej, odnoszące się do roztworów stałych, są skierowane w sensie przeciwnym; linia, zbliżona do prostej, odpowiada mieszaninie granicznych roztworów stałych.

Zakładając, iż w stopach tego typu przestrzeń, reprezentująca mieszaniny obu granicznych roztworów stałych, dąży do zera, otrzymamy krzywą zdolności termoelektrycznej nieciągłą, aczkolwiek odpowiadającą ciągłemu roztworowi stałemu. Tego kształtu krzywej nie można było stwierdzić doświadczalnie z wszelką pewnością, lecz niektóre krzywe dla granicznych roztworów stałych zbliżają się doń w znacznej mierze.

U innych stopów, tworzących dwa graniczne roztwory stałe i mieszaninę tych roztworów, części krzywej zdolności termoelektrycznej, odnoszące się do roztworów stałych, są obie skierowane w tym samym

sensie i połączone prostą, odpowiadającą mieszaninom; kształt tych krzywych jest zatem taki, jak krzywych przewodnictwa elektrycznego dla tej samej budowy stopów.



Rys. 116 — Miedź-kobalt.
Zdolność termoelektryczna
przy 50° (Reichardt, 1901)

Związki chemiczne. Związki chemiczne, tworzące ze sobą mieszaniny, charakteryzują punkty załamania krzywej zdolności termoelektrycznej.

Te punkty załamania występują wyraźniej, gdy połączenie tworzy z jednym ze swych sąsiednich składników roztwór stały, zaś mieszaninę z drugim.

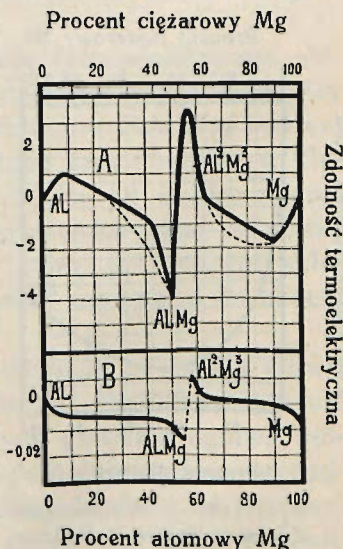
Związkom chemicznym, otoczonym roztworami stałymi, odpowiadają maxima lub minima, a czasem także punkty przegięcia. Ten ostatni przypadek zachodzi wtedy, gdy rozтворzenie w związku chemicznym jednego sąsiedniego połączenia wzmacnia zdolność termoelektryczną stopów, podczas gdy rozтворzenie drugiego ją osłabia.

Jako przykłady weźmiemy stopy glinu z magnezem i glinu z miedzią, których zdolność termoelektryczną przedstawiają krzywe na rys. 117 i 118. Linje wykreślone w sposób ciągły odnoszą się do stopów wyżarzonych, linje kreskowane do stopów zahartowanych.

W stopach glinu z magnezem połączeniu Al Mg odpowiada bardzo wybitne minimum, o wiele wyraźniej występujące, niż w krzywych przewodnictwa i współczynnika zmiany oporu (rys. 102 i 112).

Połączenie Al_2Mg_3 zaznacza się punktem przegięcia, gdyż roztwór Al Mg zwiększa jego zdolność termoelektryczną, zaś roztwór magnezu ją osłabia.

Pomiędzy połączeniem Al_2Mg_3 a magnezem, krzywa zdolności termoelektrycznej jest analogiczna do krzywej przewodnictwa. Między glinem a połączeniem Al Mg oraz między oboma związkami che-



Rys. 117 — Glin-magnez.
Zdolność termoelektryczna
przy 0° i jej zmiana między
-80° a +100° (Broniewski,
1911)

micznymi krzywe zdolności termoelektrycznej mają również bieg podobny do krzywych przewodnictwa, lecz są skierowane w sensie przeciwnym.

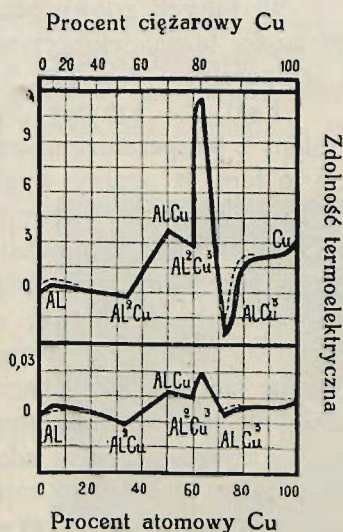
Na krzywej zdolności termoelektrycznej stopów glinu z miedzią (rys. 118) połączeniom Al_2Cu , $AlCu$ i Al_2Cu_3 odpowiadają punkty załamania, zaś związkowi $AlCu_3$ punkt przegięcia. Między Al_2Cu_3 a $AlCu_3$ i między tym ostatnim związkiem a miedzią, krzywa zdolności termoelektrycznej ma kształt taki, jaki widzieliśmy u stopów miedzi z kobaltem (rys. 116).

Jeśli porównamy krzywe zdolności termoelektrycznej z krzywami przewodnictwa, zobaczymy, że te ostatnie są prostsze. Różnica pochodzi głównie stąd, iż zdolność termoelektryczna może posiadać sens dodatni i ujemny, gdy przewodnictwo elektryczne mieć może jedynie sens dodatni. Stąd zmienność zdolności termo-elektrycznej objawia się u roztworów stałych w dwu kierunkach, zaś zmienność przewodnictwa tylko w jednym.

Biorąc pod uwagę te różnice, łatwo odnajdziemy odpowiedniość pomiędzy krzywami zdolności termoelektrycznej a krzywami przewodnictwa.

Zmienność zdolności termoelektrycznej z temperaturą. Jeśli zbudujemy wykresy posługując się współczynnikiem zmiany zdolności termoelektrycznej z temperaturą, to zależność pomiędzy krzywami tak otrzymanymi a budową stopów będziemy mogli wyrazić dosłownie tak samo, jak to uczyniliśmy dla krzywych zdolności termoelektrycznej.

Lecz gdy w obu rodzajach krzywych, roztwory stałe charakteryzuje spadek lub wznoszenie się krzywej gwałtowniejsze dla małych zawartości procentowych, niż dla większych, to jednak krzywe te nie zawsze są identyczne. Pewnemu roztworowi stałemu może odpowiadać na wykresie zdolności termoelektrycznej i na wykresie jej zmienności z temperaturą odcinek krzywej o kształcie podobnym, ale o kierunku przeciwnym.



Rys. 118 — Glin-miedź. Zdolność termoelektryczna przy 0° i jej zmiana między -80° a $+100^\circ$ (Broniewski, 1911)

Naprzykład na wykresie zmienności zdolności termoelektrycznej stopów glinu z magnezem (rys. 117, krzywa B), widzimy, iż rozтворzenie związku AlMg w glinie i rozтворzenie Al_2Mg_3 w AlMg , które zwiększają zdolność termoelektryczną, zmniejszają zarazem jej zmianę z temperaturą; naodwrot zaś rozтворzenie Al_2Mg_3 w magnezie zmniejsza zdolność termoelektryczną, a zwiększa jej zmianę.

W innych znowu stopach, jak w stopie glinu z miedzią, krzywa zdolności termoelektrycznej jest analogiczna do krzywej jej zmiany z temperaturą (rys. 118, krzywa B).

Fakt, że krzywe zdolności termoelektrycznej i krzywe jej zmiany z temperaturą niezawsze posiadają kształt analogiczny, świadczy o tem, iż ogólny wygląd krzywych zdolności termoelektrycznej może się zmieniać z temperaturą i że przy różnych temperaturach odcinki krzywej, odpowiadające rozтворom stałym, mogą mieć kierunek przeciwny, przechodząc przy pewnej temperaturze przez linję prostą. Brak elementów, wskazujących rozтворy stałe na krzywej zdolności termoelektrycznej, nie świadczy więc o nieobecności rozтворów stałych, lecz obecność tychże elementów dowodzi niezbicie obecności rozтворów stałych.

Krzywa zmiany zdolności termoelektrycznej nie zależy od temperatury, lub tylko bardzo niewiele, i mogłaby dać dokładniejsze wskazówki, niż krzywa zdolności termoelektrycznej, lecz podlega ona o wiele bardziej błędom doświadczalnym.

Ten względny brak dokładności, który się odbija na ekstrapolacji krzywych zdolności termoelektrycznej poza granice temperatur doświadczenia, jest też przyczyną, iż nie można stosować metody najwłaściwszej, polegającej na sprowadzeniu badania zdolności termoelektrycznej do oznaczenia jej wartości przy absolutnem zerze oraz jej zmiany z temperaturą.

Jak większość metod pośrednich, badanie zdolności termoelektrycznej nie może dać samo pewnych wskazówek co do budowy stopów, lecz, współ z innymi metodami elektrycznymi i skontrolowane przez mikrografję, stanowi cenną metodę pomocniczą.

NAPIĘCIE ELEKTROLITYCZNE

Zarys historyczny i teoria. Laurie dokonał pierwszych badań (1888—1894) nad napięciem elektrolitycznem stopów i w ten sposób wyraził ich zasadę:

„Jeśli umieścimy w rozтворze dwie płytki, cynkową i miedzianą, otrzymamy pomiędzy elektrodami, pewną siłę elektromotoryczną,

k którą możemy zmierzyć elektrometrem. Jeśli zastąpimy płytkę cynkową przez płytkę z miedzi, to praktycznie nie zaobserwujemy wcale siły elektromotorycznej pomiędzy obiema elektrodami z miedzi. Jeżeli przymocujemy kawałeczek cynku do jednej z płytek miedzianych pod roztworem, to otrzymamy prawie tę samą siłę elektromotoryczną, jak pomiędzy miedzią i cynkiem; a jeśli przypuścimy, że cynk, chociażby w małej ilości, jest równomiernie zmieszany z miedzią, to spolaryzuje on miedź, a płytka, zrobiona z mieszaniny da taką siłę elektromotoryczną, jak gdyby zawierała tylko cynk. Lecz gdyby cynk utworzył związek chemiczny z miedzią, to nie byłby on już zdolny do spolaryzowania miedzi i mielibyśmy wtedy do czynienia z nowym metalem, a nie z mieszaniną dwu metali“.

Poza stopami, utworzonymi przez mieszaniny i których siła elektromotoryczna jest stała, niezależnie od stosunku obu składników, Laurie wskazał kilka stopów, których siła elektromotoryczna stopniowo się zmieniała; Le Chatelier (1895) zwrócił uwagę na to, że stopy te odpowiadają roztworom stałym.

Każdemu związkowi chemicznemu odpowiada właściwa mu siła elektromotoryczna, zazwyczaj pośrednia pomiędzy siłami obu składników.

Doświadczenia, dokonane nad napięciem elektrolitycznym stopów, z trudnością mogą być ze sobą porównywane i dały dotąd wyniki niezbyt ściśle. Ów brak dokładności pochodzi głównie ze sposobu składania ogniwa i robienia pomiarów.

Co się tyczy składania ogniwa, to większość badaczy, idąc za wskazówkami Ostwalda (1895), używała jako elektrody mniej szlachetnego z metali, wchodzących w skład stopu, a jako elektrolitu, soli tego metalu. W tem urządzeniu główny wysiłek jest skierowany ku otrzymaniu elektrolitu o niezmiennym składzie, jakkolwiek zmienność tego składu, z powodu rozpuszczania się elektrody i błąd w pomiarach stąd pochodzący łatwo będziemy mogli zaniedbać, jeśli dodamy do jakiegokolwiek elektrolitu kilkuprocentową domieszkę soli, zawierających oba metale stopu.



ARTUR PILLANS LAURIE
(ur. w 1861 r.)

Przeciwnie, nie przedsiębrano zazwyczaj żadnych środków ostrożności, by uniknąć polaryzacji anody przez prąd główny, jakkolwiek ta przyczyna błędów może wpłynąć w wysokim stopniu na wyniki pomiarów.

Również sposób, w jaki częstokroć dokonywano pomiarów napięcia elektrolitycznego, nie jest wolny od zarzutów.

Większość badaczy czekała, aż siła elektromotoryczna ogniwa przybierze, w przybliżeniu, wartość stałą, nie wchodząc bliżej w przyczyny jej zmian, które są różne, zależnie od tego, czy stop jest mieszaniną, czy roztworem stałym. Jeśli elektrodę stanowi stop, utworzony przez mieszaninę dwu składników, powstają w nim ogniwa miejscowe, w których mniej czynny składnik tworzy anodę i polaryzuje się. Podczas tej polaryzacji, która trwa zazwyczaj tylko ułamek minuty, siła elektromotoryczna ogniwa wzrasta aż do wartości właściwej składnikowi bardziej czynnemu, który wtedy sam podtrzymuje pracę ogniwa i wyczerpuje się w ciągu mniej lub więcej długiego czasu, zależnie od swej zawartości w stopie. Siła elektromotoryczna spada wówczas aż do wartości właściwej mniej czynnemu składnikowi i znów pozostaje stałą aż do chwili, gdy przez rozpuszczenie się tegoż składnika odsłonią się nowe kryształy składnika bardziej czynnego. Gdy elektrodę stanowi roztwór stały, to tworzące go kryształy nie mają, zazwyczaj, jednakowego składu i, co za tem idzie, jednakowej siły elektromotorycznej. Następuje tu więc, jak w poprzednim przypadku, polaryzacja mniej czynnych elementów i wzrost siły elektromotorycznej, lecz o wiele powolniejszy, trwający niekiedy całe godziny.

Krzywe napięcia elektrolitycznego mogą być zbudowane albo z wartości maksymalnych, odpowiadających najbardziej czynnym składnikom, albo z wartości minimalnych, odpowiadających składnikom najmniej czynnym. Wartości maksymalne dają się łatwiej i dokładniej obserwować.

Przeciwnie, jeśli się bierze wartości siły elektromotorycznej, gdy ta stanie się prawie stałą, to krzywe składają się często z elementów niejednorodnych, odpowiadających maksymalnej sile elektromotorycznej dla roztworów stałych, zaś minimalnej sile elektromotorycznej dla mieszanin.

Metale. Napięcie elektrolityczne metalu można obliczyć w wypadku, gdy on stanowi elektrodę ogniwa o znanej reakcji odwracalnej.

W. Thomson (1851), pod założeniem że ciepło, wywiązujące się podczas reakcji chemicznej ogniwa, całkowicie przemienia się w pracę, dochodzi do wzoru:

$$E = 43.3 Q \cdot 10^{-6}$$

gdzie E oznacza siłę elektromotoryczną ogniwa w woltach, zaś Q ciepło reakcji w małych kalorjach na jeden równoważnik elektrochemiczny.

Ponieważ wzór ten nie stosował się ściśle, przeto Helmholtz (1882) poprawił go, przyjmując: 1) że energia chemiczna potencjalna składa się z dwu części, z których jedna, wolna, może się przemienić w pracę, podczas gdy druga przemienia się tylko w ciepło; 2) że zasada Carnota stosuje się do ogniw odwracalnych, jeśli się uwzględni tylko energję wolną. Helmholtz otrzymuje w ten sposób wzór dokładniejszy od poprzedniego:

$$E = 43.3 Q \cdot 10^{-6} + T \frac{dE}{dT}$$

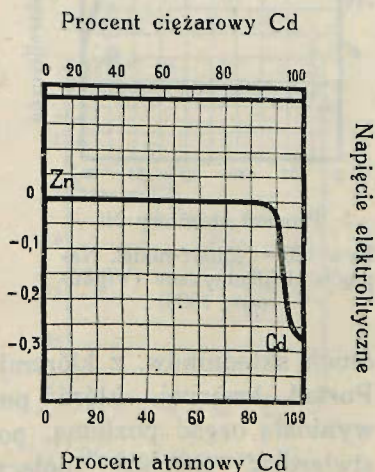
gdzie T oznacza temperaturę bezwzględną ogniwa. Można dojść do analogicznego, lecz ogólniejszego wzoru, wychodząc z jednego tylko założenia, że gdyby ogniwo mogło funkcjonować w temperaturze absolutnego zera, jego praca byłaby równa energii chemicznej lub, mówiąc inaczej, że zasada W. Thomsona jest słuszna przy absolutnem zerze (Broniewski, 1908). Wzór przyjmuje wtedy postać:

$$E = 43.3 Q \cdot 10^{-6} + \frac{T}{1!} \frac{dE}{dT} - \frac{T^2}{2!} \frac{d^2E}{dT^2} + \frac{T^3}{3!} \frac{d^3E}{dT^3} - \dots \pm \frac{T^n}{n!} \frac{d^nE}{dT^n}$$

Mieszaniny i roztwory stałe. Następujące krzywe otrzymano na podstawie metod, przeciwko którym podnosiliśmy pewne zarzuty.

Widzimy, iż krzywa napięcia elektrolitycznego stopów cynku z kadmem (rys. 119) opada dla stopów o małej zawartości cynku, prawdopodobnie z powodu wyczerpania się elektrody.

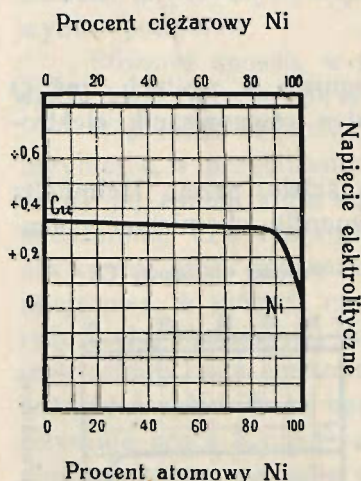
Krzywa stopów miedzi z niklem (rys. 120) mało się różni od krzywej dla mieszanin, zapewne z powodu nazbyt szybkiego krzepnięcia próbek, które mogło spowodować niejednorodną budowę roztworów stałych.



Rys. 119 — Cynk-kadm. Napięcie elektrolityczne (Puschin, 1907)

Napięcie elektrolityczne

Krzywa stopów miedzi ze srebrem (rys. 121) opada dla roztworów stałych srebra w miedzi, a wznosi się dla roztworów stałych miedzi w srebrze. Dla mieszaniny obu granicznych roztworów stałych powinna ona zachować wartość stałą, jak w wypadku mieszaniny dwu metali; krzywiznę w tych granicach należy, prawdopodobnie, przypisać wyczerpaniu elektrod.



Rys. 120 — Miedź-nikiel. Napięcie elektrolityczne (Vigou-roux, 1909)

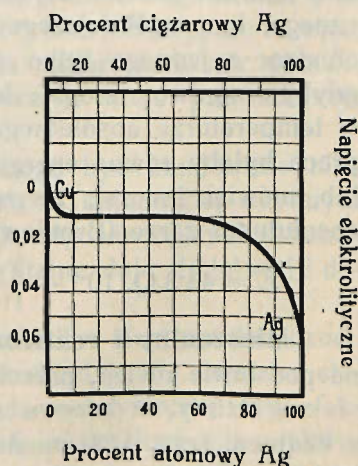
Obecność związków chemicznych. Nagła zmiana wartości napięcia elektrolitycznego wskazuje położenie związków chemicznych; zmiana ta jest o wiele mniej wybitna u stopów, tworzących między sobą roztwory stałe, niż u stopów, utworzonych przez mieszaniny.

Położenie związku chemicznego nie zaznacza się żadnym punktem szczególnym, jeśli jego napięcie elektrolityczne ma większą wartość od obu sąsie-

dnich składników, z którymi tworzy on mieszaniny w stanie stałym. Postać krzywej, która posiada taką wyniosłą część poziomą, pozwala nam stwierdzić obecność połączenia, lecz nie daje oznaczyć dokładnie jego położenia. Przypadek ten spotykamy rzadko.

Krzywa napięcia elektrolitycznego przybiera niekiedy kształt analogiczny do poprzedniego dla stopów utworzonych przez mieszaninę dwu metali (np. glinu z cyną), gdy te stopy trudniej podlegają polaryzacji od metali czystych. Amalgamowanie próbek przywraca wówczas poprawny kształt krzywej.

Napięcie elektrolityczne stopów glinu z magnezem i glinu z miedzią, które nam posłużą za przykład, badano w roztworze chlorku amonowego w obecności 2—3% soli metali, wcho-

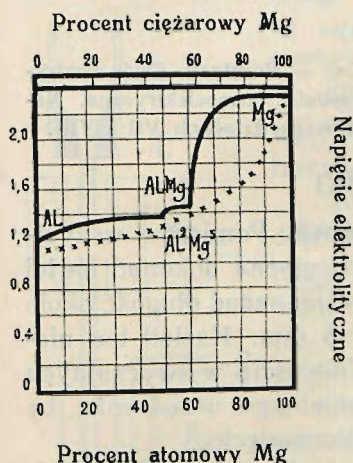


Rys. 121 — Miedź-srebro. Napięcie elektrolityczne (Herschkowitsch, 1898)

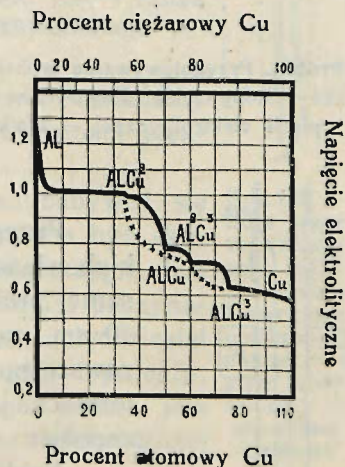
dwutlenkiem manganu, tworzyła katodę. Krzywa, wyrysowana w sposób ciągły, jest zbudowana z zaobserwowanych wartości maksymalnych, krzywa kreskowana z wartości minimalnych.

Dla stopów glinu z magnezem (rys. 122) krzywa napięcia elektrolitycznego wskazuje nam dwa połączenia, lecz Al_2Mg_3 występuje o wiele wyraźniej, niż Mg_2Al .

Na krzywej napięcia elektrolitycznego stopów glinu z miedzią (rys. 123) odnajdujemy mniej lub więcej wyraźnie cztery połączenia, wskazane przez inne metody (Al_2Cu , $AlCu$, Al_2Cu_3 i $AlCu_3$).



Rys. 122 — Glin-magnez. Napięcie elektrolityczne (Broniewski, 1911)



Rys. 123 — Glin-miedź. Napięcie elektrolityczne (Broniewski, 1911)

Napięcie elektrolityczne wskazuje przedewszystkiem związki chemiczne, tworzące między sobą mieszaniny, podczas gdy inne własności elektryczne bardziej uwydatniają połączenia, otoczone rozтворami stałymi.

Poszczególne metody elektryczne uzupełniają się zatem wzajemnie i mogą, razem wzięte i skontrolowane przez mikrografję, dostarczyć dokładnych wskazówek co do budowy stopów.