

СХІХ. Электропроводность и давленіе истеченія сплавовъ калия съ рубидіемъ.

Н. С. Курнакова и А. И. Никитинскаго ¹⁾).

Діаграмма „составъ-электропроводность“ выражается для изоморфныхъ смѣсей металловъ во всѣхъ пропорціяхъ посредствомъ непрерывной кривой съ минимумомъ ²⁾).

Аналогичную (симбатную) форму имѣетъ также соответствующая кривая температурнаго коэффициента сопротивленія. Изъ этого соотношенія слѣдуетъ, что съ пониженіемъ температуры минимумъ электропроводности изоморфныхъ смѣсей и твердыхъ растворовъ долженъ становиться еще болѣе рѣзко выраженнымъ.

Въ обратномъ направленіи будетъ вліять повышение температуры; относительное пониженіе электропроводности чистыхъ металловъ проявится больше, чѣмъ для твердыхъ растворовъ въ средней части діаграммы. Отъ этого кривыя будутъ становиться плоскими. При достаточномъ повышеніи температуры можно было бы ожидать, что минимумъ электропроводности совершенно исчезнетъ, постепенно смѣщаясь въ сторону металла съ меньшей электропроводностью ³⁾).

Чѣмъ ближе мы будемъ подходить къ температурамъ плавленія изоморфныхъ смѣсей, тѣмъ больше должны ска-

¹⁾ Доложено Отдѣленію Химіи Р. Ф. Х. Общ. въ засѣданіи 12 мая 1911 года. (Ж. Р. Х. О. 43, 680).

²⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., 38, 1078 (1906); 39, 211 (1907); 40, 1067 (1908); Z. anorg. Chem., 54, 149 (1907); 60, 2 (1908).—Guertler. Z. anorg. Chem., 51, 397 (1906); 54, 58 (1907).

³⁾ Аналогичныя отношенія очень ясно замѣчаются на непрерывныхъ кривыхъ внутренняго тренія и флюидальности (fluidité) жидкихъ смѣсей.

зываются указанные измѣненія въ характерѣ кривыхъ. Но измѣренія электропроводности при высокихъ температурахъ сопряжены съ немалыми трудностями, почему и число соотвѣтственныхъ наблюденій невелико.

Гораздо проще съ экспериментальной стороны обратиться для провѣрки приведенныхъ теоретическихъ соображеній къ изученію сплавовъ металловъ, обладающихъ невысокими температурами плавленія.

Съ этой цѣлью мы изслѣдовали двойную систему: калий—рубидій, которая образована металлами легкоплавкими и способными давать изоморфныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ. Наблюденія произведены при 0—100° надъ сплавами въ твердомъ и жидкомъ состояніяхъ.

Обращеніе со щелочными металлами представляетъ нѣкоторыя трудности, а потому необходимо остановиться на методикѣ нашей работы.

Для приготовленія сплавовъ мы пользовались возможно чистыми матеріалами. Для калия служилъ препаратъ отъ Кальбаума, рубидій же былъ приготовленъ изъ углекислаго рубидія (отъ Кальбаума), восстановленіемъ его магніемъ въ атмосферѣ сухого и чистаго водорода въ желѣзной трубкѣ¹⁾, по способу, который уже неоднократно съ успѣхомъ применялся въ нашей лабораторіи²⁾.

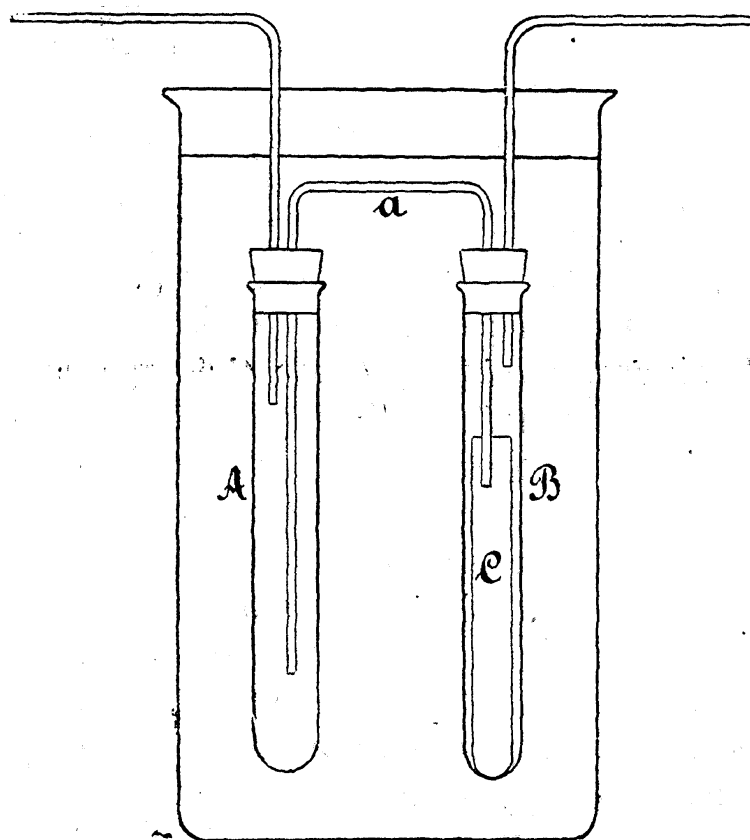
Такъ какъ щелочные металлы энергично окисляются на воздухѣ, то очень важно было подобрать подходящую среду. Удобнѣе всего было бы воспользоваться жидкими веществами напримѣръ, вазелиновымъ масломъ, но отъ этого пришлось отказаться, такъ какъ въ вазелиновомъ маслѣ калий, и въ особенности рубидій быстро чернѣютъ и загрязняются съ поверхности. Точно также пришлось оставить углекислый газъ, который, хотя и представляетъ нѣкоторыя удобства, благодаря его большой плотности и доступности, но, повидимому, реагируетъ съ названными металлами. По крайней

¹⁾ Н. Бекетовъ. Ж. Р. Х. О., 26, 145 (1894).—Gräfe u. Eickardt. Z. anorg. Chem. 22, 158 (1900).

²⁾ Н. Курнаковъ и Г. Жуковский. Ж. Р. Х. О. 38, 1216 (1906); Z. anorg. Chem. 52, 416 (1907).

мѣръ, электропроводность калия, втянутаго въ измѣрительную трубку въ присутствіи угольной кислоты, даетъ очень низкія числа: $k \times 10^4 = 12,28-13,87$ вмѣсто 15,05 по Бернини¹⁾, который работалъ въ атмосферѣ водорода.

По этому поводу интересно указать на наблюденія Гунца и Броневскаго, которые нашли, что цезій, расплавленный въ атмосферѣ углекислаго газа, сильно понижаетъ свою электропроводность²⁾. Въ концѣ концовъ пришлось остановиться на азотѣ, который долженъ быть хорошо высушенъ и лишенъ кислорода.



Фиг. 1.

Самое приготовленіе сплавовъ производится въ приборѣ, изображенномъ на фиг. 1. Онъ состоитъ изъ двухъ большихъ пробирокъ А и В, закрытыхъ корковыми пробками съ вы-

¹⁾ Bernini. Phys. Zeitschr. 6, 74 (1905).

²⁾ A. Guntz et W. Broniewski. Journ. de chim. phys. 7 (1909), p. 464.