О вліяніи химической природы вещества на магнитныя свойства тѣлъ.

Цецилiи Райхинштейнъ.

1. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

До послѣдняго времени желѣзо, никкель и кобальтъ считались единственными сильно-магнитными веществами. Эти металлы, благодаря своимъ магнитнымъ свойствамъ, занимаютъ своеобразное положеніе среди другихъ элементовъ. Желѣзо, получившее широкое примѣненіе въ электротехникѣ, дало названіе всей этой группѣ—ферромагнитныхъ металловъ. Между ферромагнитными и парамагнитными тѣлами существуетъ не только количественное, но и качественное отличіе. Характернымъ признакомъ магнитныхъ свойствъ первыхъ является остаточный магнитизмъ,—явленіе, совершенно не наблюдаемое у парамагнитныхъ тѣлъ. Кромѣ того, у ферромагнитныхъ тѣлъ величина намагниченія сначала быстро возрастаетъ съ напряженіемъ поля и затѣмъ достигаетъ предѣльной величины, тогда какъ у парамагнитныхъ тѣлъ (также у діамагнитныхъ) намагниченіе пропорціонально напряженію поля, т.-е. воспріимчивость ихъ не зависитъ отъ напряженія поля. Все же нельзя провести рѣзкой границы между ферромагнитными и парамагнитными тѣлами, т. к. существуютъ послѣдовательные переходы отъ однихъ къ другимъ.

Магнитныя свойства желѣза колеблются въ широкихъ предѣлахъ въ зависимости отъ предварительной обработки металла, отъ степени нагрѣванія и отъ присутствія въ немъ постороннихъ примѣсей. Чѣмъ мягче сорта желѣза, тѣмъ сильнѣе они намагничиваются, но тѣмъ менѣе постоянны ихъ магнитныя свойства, и, наоборотъ, твердые сорта желѣза, сравнительно слабо намагничивающіеся, обладаютъ сильнымъ остаточнымъ магнитизмомъ и большой коэрцитивной силой. Нижеслѣдующая таблица [1]) даетъ представленіе объ относительной силѣ временныхъ магнитныхъ свойствъ различныхъ сортовъ желѣза:

Ковкое желѣзо	100
Литое желѣзо.	88

---

[1]) E. Wedekind. Magnetochemie, Berlin p. 20, 1911.

[2]) Wedekind loc. cit.

Сталь мягкая	66
Сталь твердая	33
Литая сталь мягкая	74
Литая сталь твердая	49

Изъ вліянія примѣсей наиболѣе изучено вліяніе, оказываемое присутствіемъ углерода. Съ увеличеніемъ количества углерода намагничиваемость желѣза уменьшается. Небольшія количества углерода повышаютъ постоянныя магнитныя свойства желѣза. Максимумъ коэрцитивной силы соотвѣтствуетъ содержанію углерода 1,2%, остаточнаго магнитизма — 0,5%. Коэрцитивныя силы для нѣкоторыхъ сортовъ желѣза и стали имѣютъ слѣдующія значенія [2]):

Шведское ковкое желѣзо	0,8
Литое желѣзо (прокаленное)	4,9
Вольфрамовая магнитная сталь (незакаленная)	27,5
Магнитная сталь закаленная	52,6

По магнитнымъ свойствамъ къ желѣзу близко примыкаютъ, родственные ему элементы, никкель и кобальтъ. Въ сильномъ магнитномъ полѣ степень намагничиваемости кобальта достигаетъ величины, наблюдаемой для литого желѣза. Никкель намагничивается нѣсколько слабѣе кобальта.

На магнитныя свойства желѣза такъ же, какъ углеродъ, вліяютъ парамагнитные элементы: хромъ, молибденъ и вольфрамъ, т.-е. присутствіе ихъ повышаетъ коэрцитивную силу. Алюминій, наоборотъ, понижаетъ магнитныя свойства желѣза; марганецъ, прибавленный въ количествѣ 12%, дѣлаетъ желѣзо совсѣмъ немагнитнымъ, аналогично дѣйствіе хрома на никкель. Замѣчательно, что сплавъ двухъ ферромагнитныхъ элементовъ—желѣза и никкеля (25%),—совсѣмъ немагнитенъ, охлажденный ниже 0°, онъ становится магнитнымъ и сохраняетъ свои магнитныя свойства при послѣдующемъ нагрѣваніи до 580°. Вейссъ и Фёксъ [1]) показали, что сплавы желѣза и никкеля образуютъ два непрерывныхъ ряда твердыхъ растворовъ; по ихъ наблюденіямъ молекулярные магнитные моменты аддитивны для растворовъ; при переходѣ твердаго раствора въ химическое соединеніе, аддитивный характеръ магнитныхъ свойствъ нарушается.

Изслѣдованія Тамманна [2]) о строеніи металлическихъ сплавовъ освѣтили вопросъ о зависимости магнитныхъ свойствъ отъ состава сплавовъ ферромагнитныхъ металловъ. Оказалось, что всѣ двойныя соединенія ферромагнитныхъ металловъ съ другими металлами немагнитны. Смѣшанные кристаллы, въ которыхъ ферромагнитный металлъ играетъ роль растворителя, обладаютъ магнитными свойствами, тогда какъ смѣшанные кристаллы, въ которыхъ растворителемъ служитъ

[1]) Weiss et Foex. Arch. sc. phys. et nat. Genève, [4] *31*, 5 et 89 (1911).

[2]) Tammann. Ztschr. f. phis. Chem. *65*, 73, (1909).

немагнитный металлъ, немагнитны. Если сплавъ образуетъ двойное соединеніе, то магнитность такого сплава измѣняется отъ чистаго ферромагнитнаго металла до его соединенія съ другимъ. Если сплавъ не образуетъ химическихъ соединеній, то магнитныя свойства ферромагнитнаго металла постепенно измѣняются при увеличеніи содержанія въ немъ немагнитнаго металла до этого металла, или до образованія насыщенныхъ смѣшанныхъ кристалловъ. Исключеніе представляетъ тотъ случай, когда немагнитный металлъ оказываетъ вліяніе на температуру, при которой ферромагнитный металлъ теряетъ свои магнитныя свойства, о чемъ будетъ сказано далѣе.

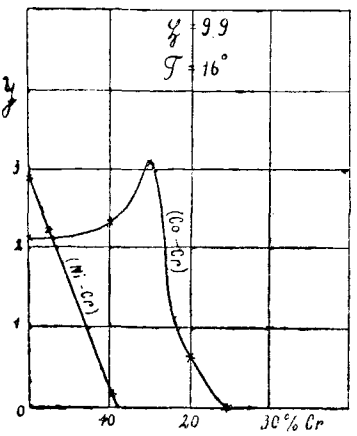

Рис. 1.

Гонда [1]) произвелъ количественныя изслѣдованія сплавовъ: *Ni—Cr*, *Co—Cr* и *Ni—Al*; первый (Рис. 1) немагнитенъ уже при 10% хрома; второй имѣетъ максимумъ при 15% хрома, а при 25% теряетъ магнитныя свойства. Третій сплавъ (Рис. 2) съ минимумомъ,— кривая имѣетъ три точки перелома, соотвѣтствующія соединеніямъ: *NiAl*, $NiAl_2$ и $NiAl_3$. Сплавъ *Co—Cr* замѣчателенъ тѣмъ, что присутствіе небольшого количества немагнитнаго металла вызываетъ повышеніе магнитныхъ свойствъ. Изъ всего вышесказаннаго слѣдуетъ, что магнитныя свойства сплавовъ являются линейной функціей ихъ состава если только эта линейная зависимость не нарушается взаимодѣйствіемъ составныхъ частей сплава.

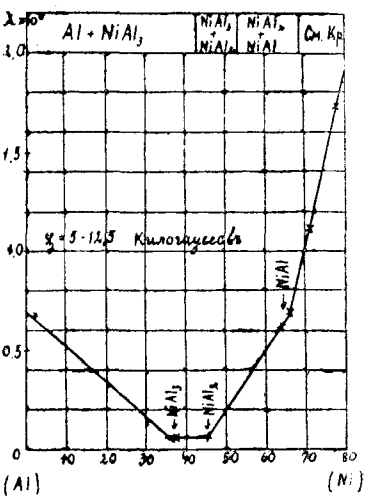

Рис. 2.

Если нагрѣвать желѣзо до 760° [2]), то оно теряетъ свои магнитныя свойства (при дальнѣйшемъ нагрѣваніи до 910° оно дѣлается парамагнитнымъ). Одновременно съ измѣненіемъ магнитныхъ свойствъ желѣзо претерпѣваетъ структурныя измѣненія. При магнитной точкѣ превращенія (точка Кюри) наблюдается внезапное измѣненіе термоэлектрическихъ свойствъ и температурнаго коэффиціента электрическаго со-

---

[1]) Honda Ann. d. Phys. [4], *32*, 1005 (1910).
[2]) E. Wedekind. Magnetochemie, Berlin, 1911 pp. 21, 32.

противленія. При 910° снова наблюдается внезапное измѣненіе свойствъ желѣза. Такимъ образомъ, желѣзо существуетъ въ трехъ аллотропическихъ формахъ — α, β и γ. При обратномъ охлажденіи магнитныя свойства возвращаются; въ этотъ моментъ замѣчается явленіе „рекалесценціи", — выдѣляется теплота, охлажденіе прекращается и красное каленіе переходитъ въ бѣлое, объемъ увеличивается. Температуры, при которыхъ магнитныя свойства исчезаютъ при нагрѣваніи и вновь появляются при охлажденіи, не всегда совпадаютъ; у обыкновеннаго желѣза вторая точка лежитъ на 10—12° ниже первой. Присутствіе углерода понижаетъ точку перехода. Подобныя же точки превращенія существуютъ у никкеля и кобальта.

Вліяніе температуры на магнитныя свойства никкеля изслѣдовалъ Honda; онъ нашелъ, что точка перехода лежитъ около 350°. Кривыя для возрастающей и падающей температуры совпадаютъ (Рис. 3). Присутствіе 2% хрома уже значительно понижаетъ температуру пре-

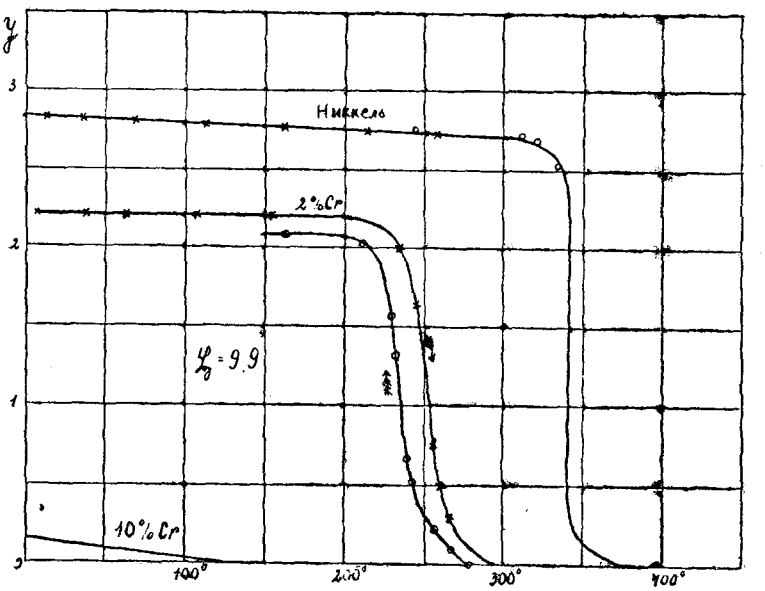

Рис. 3.

вращенія, и температура возвращенія магнитныхъ свойствъ лежитъ на 40° ниже той, при которой они исчезаютъ. При большемъ содержаніи хрома температура превращенія понижается еще больше и при достаточно большой концентраціи падаетъ ниже комнатной. Такое же вліяніе на точку превращенія никкеля оказываетъ присутствіе мѣди. Вліяніе температуры на намагничиваемость кобальта и вліяніе присутствія хрома изображено на рис. 4. Сплавъ кобальта съ мѣдью магнитенъ лишь при температурахъ ниже комнатной.

Тамманнъ заключаетъ [1]) изъ вліянія, которое оказываютъ посторонніе металлы на магнитную точку превращенія, и изъ зависимости этого вліянія отъ структуры сплава, что потеря магнитныхъ свойствъ связана съ превращеніемъ намагничивающейся формы кристалла въ другія ненамагничивающіяся. Причину смѣщенія точки превращенія онъ видитъ въ томъ, что въ немагнитныхъ β и γ кристаллахъ, устойчивыхъ при высокихъ температурахъ, растворяются посторонніе металлы, и, благодаря этому, понижается ихъ точка превращенія. Отсюда можно вывести, что, если посторонніе металлы не растворяются въ модификаціяхъ ферромагнитныхъ металловъ устойчивыхъ въ болѣе высокихъ температурныхъ областяхъ, то присутствіе ихъ не должно оказывать вліянія на магнитную точку превращенія. Послѣднее дѣйствительно наблюдалось для сплавовъ желѣза и кобальта съ серебромъ, талліемъ и свинцомъ. Зависимость магнитныхъ свойствъ отъ температуры и отъ концентраціи сплавовъ дѣлается понятной, если приписать *способность намагничиваться* исключительно α—модификаціи *ферромагнитныхъ металловъ*.

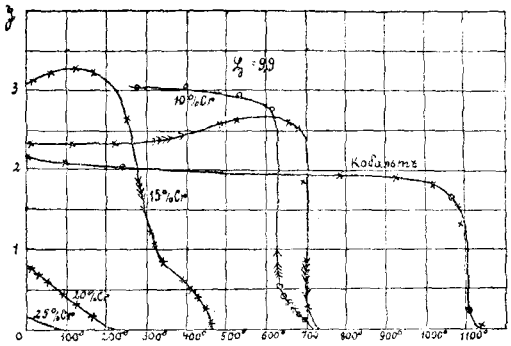

Рис. 4.

Что касается соединеній ферромагнитныхъ металловъ съ металлоидами, то, прежде всего, слѣдуетъ упомянуть минералъ магнетитъ (Fe_3O_4). Способность этого минерала *притягивать* желѣзо была извѣстна уже древнимъ грекамъ и *египтянамъ задолго* до Р. Х. Намагничиваемость его равна половинѣ намагничиваемости желѣза (Becquerel), но остаточный магнитизмъ его можетъ быть почти въ три раза больше, чѣмъ у стали. Интересно, что магнитныя свойства магнетита неодинаковы по направленію различныхъ осей, несмотря на то, что онъ кристаллизуется въ правильной системѣ. Изъ другихъ природныхъ соединеній желѣза магнитными свойствами обладаютъ желѣзный колчеданъ (FeS_2) и пирротинъ [2]); ихъ намагничиваемость того же порядка, какъ у магнетита. Желѣзный колчеданъ, относящійся также къ правильной системѣ, намагничивается только въ одномъ направленіи.

Окись желѣза сама по себѣ не магнитна; соединенія ея съ основаніями въ нѣкоторыхъ случаяхъ обладаютъ сильными магнитными

---

[1]) G. Tammann. Ztschr. f. phys. Chem. *65*, p. 79 1909.

[2]) О. Д. Хвольсонъ. Курсъ физики, т. IV, стр. 781.

свойствами, — это такъ называемые ферриты, состава—$MeO.Fe_2O_3$ [1]). Щелочные и щелочно-земельные ферриты: $K_2O.Fe_2O_3$, $Na_2O.Fe_2O_3$, $CaO.Fe_2O_3$, $BaO.Fe_2O_3$, $MgO.Fe_2O_3$, а также $ZnO.Fe_2O_3$ и $PbO.Fe_2O_3$ немагнитны; при прокаливаніи они дѣлаются въ слабой степени магнитными. Сильно магнитны $CuO.Fe_2O_3$ [2]), $CoO.Fe_2O_3$ и $FeO.Fe_2O_3$; магнитныя свойства ихъ въ связи съ температурой аналогичны таковымъ у ферромагнитныхъ металловъ, т.-е. и у нихъ существуетъ критическая температура, при которой они теряютъ способность намагничиваться. Магнитныя свойства этихъ соединеній обусловливаются кислотнымъ характеромъ окиси желѣза [3]). Для соединенія окиси желѣза съ закисью Гильперъ доказалъ спеціальнымъ изслѣдованіемъ, что способность намагничиваться зависитъ отъ окиси желѣза. Извѣстна магнитная форма окиси желѣза, получающаяся при окисленіи $FeO.Fe_2O_3$, но она неустойчива и при нагрѣваніи переходитъ въ немагнитную окись. Гильперъ даетъ слѣдующую схему для этой реакціи окисленія:

$$(2eO)F^+(2Fe_2O_3)^- + 0 = (Fe_2O_3)^+(2Fe_2O_3)^-$$

т.-е. въ магнитной формѣ окись желѣза обладаетъ и основнымъ и кислотнымъ характеромъ. Съ другой стороны, при увеличеніи содержанія FeO намагничиваемость сначала почти постоянна до 66% FeO, а затѣмъ падаетъ, и при 82% магнитныя свойства совершенно исчезаютъ,—что указываетъ на образованіе насыщеннаго твердаго раствора. Закись желѣза (какъ и обыкновенная окись) немагнитна, и, слѣдовательно, магнитныя свойства $FeO.Fe_2O_3$ вызываются соединеніемъ обоихъ окисловъ.

Не лишены интереса въ отношеніи магнитныхъ свойствъ амальгамы ферромагнитныхъ металловъ [4]). Амальгамы желѣза и кобальта сильно магнитны и, несмотря на то, что остаточный магнитизмъ у нихъ незначителенъ, коэрцитивная сила достигаетъ исключительной величины. Для амальгамы съ 2,3% желѣза она равна 370, тогда какъ для вольфрамовой стали максимальное значеніе—80. Амальгама никкеля слабо магнитна,—откуда можно заключить, что она въ противоположность двумъ первымъ представляетъ химическое соединеніе.

Карбонилы желѣза $[Fe(CO)_5]$ и никкеля $[Ni(Co)_4]$ діамагнитны [5]).

2. МАГНИТНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ ИЗЪ НЕМАГНИТНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Какъ мы видѣли, соединенія ферромагнитныхъ металловъ съ другими немагнитны, и даже соединеніе двухъ ферромагнитныхъ металловъ (желѣзо — никкель) немагнитно. Является вопросъ, можетъ ли

---

[1]) S. Hilpert. Ber. d. dtsch. chem. Ges. *42*, 2248 (1909).

[2]) Проницаемость $CuO.FeO_3$ того же порядка, какъ у магнетита.

[3]) S. Hilpert. Ber. d. dtsch. chem. Ges. *42*, 2254 (1909).

[4]) Wünsche. Ann. d. Phys. *7*, 116 (1902). Nagaoka, Wied. Ann. *59*, 66 (1896).

[5]) A. E. Oxley. Proc. Cambr. Phil. Soc. *16*, 102 (1911).

образоваться магнитное соединеніе изъ немагнитныхъ элементовъ. Такое соединеніе впервые было найдено еще Велеромъ при нагрѣваніи паровъ хлористаго хромила (CrO_2Cl_2); получающійся при этомъ окиселъ Cr_5O_9 обладаетъ сильными магнитными свойствами. Велеръ высказалъ предположеніе, что, подобно магнитной желѣзной рудѣ, составъ этого окисла соотвѣтствуетъ соединенію $2Cr_2O_3 . CrO_3$. Въ послѣднее время Жуковъ [1]) получилъ магнитный окиселъ хрома нагрѣваніемъ хромовой кислоты до 510°; максимумъ намагничиваемости наблюдался имъ при потерѣ кислорода 13,3 — 14,1%, что соотвѣтствуетъ приблизительно формулѣ $2CrO_3 . Cr_2O_3$ (Cr_4O_9). Магнитныя свойства окисла, полученнаго Велеромъ, въ три раза сильнѣе. Остальныя соединенія хрома болѣе или менѣе сильно парамагнитны. Металлическій хромъ слабо парамагнитенъ, его удѣльная воспріимчивость [2]) $\chi \times 10^6 = + 3,7$.

Еще болѣе интересными въ отношеніи магнитныхъ свойствъ являются сплавы и соединенія марганца. Магнитныя свойства первыхъ были открыты Heusler'омъ [3]) въ 1900 г.; онъ нашелъ, что сплавъ марганца съ оловомъ обладаетъ сильными магнитными свойствами, даже въ томъ случаѣ если его растворить въ равномъ ему количествѣ мѣди. При замѣщеніи олова алюминіемъ получается сплавъ съ еще болѣе сильными магнитными свойствами, что кажется на первый взглядъ особенно удивительнымъ, если сопоставить этотъ фактъ съ данными относительно вліянія марганца и алюминія на магнитность желѣза. Магнитные сплавы получаются также, если алюминій замѣнить однимъ изъ трехвалентныхъ металловъ: мышьякомъ, сурьмой, висмутомъ. Сплавы $Mn + Al + Cu$ были подробно изучены Richarz'омъ и его учениками. Вліяніе температуры на намагниченіе этихъ сплавовъ оказалось очень сложнымъ, максимумъ намагниченія получался при предварительномъ нагрѣваніи въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ въ кипящемъ толуолѣ (110°). Всѣ эти сплавы имѣютъ опредѣленную критическую температуру θ, выше которой они немагнитны. Критическая температура колеблется въ зависимости отъ состава отъ 60° — 350°; присутствіе свинца понижаетъ ее. Рихарцъ и Гейслеръ приписываютъ магнитныя свойства опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ. Максимумъ магнитности наблюдается при составѣ, отвѣчающемъ содержанію одного атома марганца на одинъ атомъ олова въ сплавахъ — $Mn + Sn + Cu$ и одного атома алюминія на одинъ атомъ марганца въ сплавахъ — $Mn + Al + Cu$. Въ дѣйствительности соединеніе $MnAl$ неизвѣстно, и Гейслеръ предполагаетъ въ этихъ сплавахъ существованіе соединенія $Al_x Mn_y Cu_{3x-y}$ ($Al_x Mn_{3x}$).

---

[1]) Жуковъ. Compt. rend. *146*, 1396 (1908).

[2]) Удѣльная воспрімчивость = воспріимчивости, дѣленной на плотность $\chi = \frac{k}{d}$

[3]) Heusler. Ztschr. f. angew. Chem. *17*, 260 (1904).

Изъ химическихъ соединеній марганца магнитны *MnB*, *MnP*, *MnSb*, Mn_2Sb (Ведекиндъ), *MnAs* и *MnBi*, т.-е. марганецъ даетъ магнитныя соединенія съ наиболѣе діамагнитными элементами — сурьмой и висмутомъ. Достаточно примѣси марганца къ висмуту въ количествѣ $^1/_4$%, чтобы придать послѣднему ясно выраженныя магнитныя свойства. Проницаемость соединеній марганца съ фосфоромъ, сурьмой и боромъ была изслѣдована Ведекиндомъ [1]); на рис. 5-омъ приведены величины намагниченія въ зависимости отъ напряженія поля по сравненію съ ковкимъ желѣзомъ и кобальтомъ. Литое желѣзо намагничивается въ 29разъ сильнѣе, чѣмъ *MnP*, и въ $10^1/_2$ разъ сильнѣе, чѣмъ *MnSb*. Гильперъ [2]) изслѣдовалъ для цѣлаго ряда соединеній марганца температуры превращеній; оказалось, что съ повышеніемъ атомнаго вѣса элемента, входящаго въ соединеніе съ марганцемъ, температура превращенія повышается, какъ это видно изъ слѣдующихъ данныхъ:

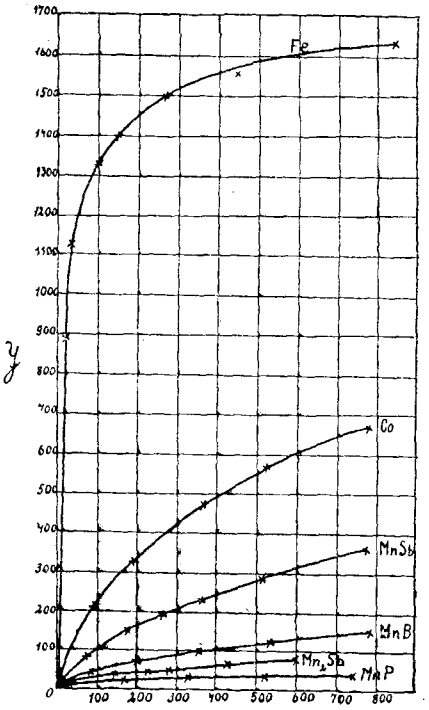

Рис. 5.

MnP	18 — 26°
MnAs	40 — 45°
MnSb	320 — 330°
MnBi	360 — 380°

Коэрцетивная сила и остаточный магнитизмъ у нѣкоторыхъ изъ соединеній и сплавовъ марганца достигаютъ большой величины, т. к., напр., коэрцетивная сила *MnB* — 33,4 и Mn_2Sb — 30,9 [3]) (Ведекиндъ), т.-е. того же порядка, какъ у литого желѣза и вольфрамовой магнитной стали. Гонда [4]) изслѣдовалъ зависимость остаточнаго магнитизма отъ концентраціи въ сплавахъ марганца съ оловомъ (рис. 6); смѣшанные кристаллы съ содержаніемъ марганца выше 92% немагнитны,

---

[1]) Wedekind, Magnetochemie, 51 Berlin (1911).
[2]) S. Hilpert, Ber. d. dtsch. chem. ges. *44*, 2831 (1911).
[3]) Wedekind, Magnetochemie 54, Berlin (1911).
[4]) Honda Ann. d. Phys. [4], *32*, 1025 (1910).

максимумъ соотвѣтствуетъ соединенію Mn_4Sn, съ уменьшеніемъ концентраціи намагниченіе марганца быстро падаетъ до Mn_2Sn (48% Mn).

Перекись марганца слабо магнитна; нитриды: Mn_3N_2, Mn_5N_2 и Mn_7N_2 ясно магнитны, — магнитныя свойства возрастаютъ у нихъ съ

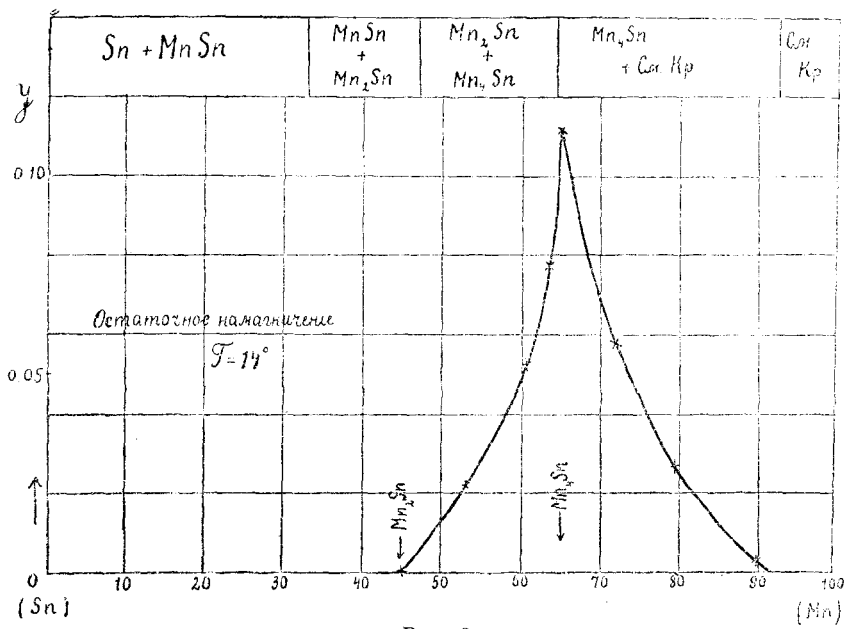

Рис. 6.

увеличеніемъ содержанія марганца. Соединенія марганца съ двухатомными элементами сѣрой, селеномъ и теллуромъ очень слабо магнитны (Е. Ведекиндъ и Файтъ [1]).

Остается еще указать здѣсь на мѣсто, занимаемое ферромагнитными металлами и металлами, дающими магнитныя соединенія, въ періодической системѣ элементовъ, — всѣ они имѣютъ близкій атомный вѣсъ отъ 52,1 до 59 и стоятъ въ 4-омъ горизонтальномъ ряду. Стоящій влѣво отъ нихъ, ванадій, парамагнитенъ, а окислы и сѣрнистыя соединенія его слабо магнитны.

Отдѣльно стоящую группу элементовъ, обладающихъ магнитными свойствами, представляютъ металлы рѣдкихъ земель. Къ сожалѣнію, трудность полученія ихъ въ чистомъ видѣ мѣшала до сихъ поръ изслѣдовать ихъ болѣе тщательно. Нѣсколько больше изслѣдованы ихъ окислы и соли. Рѣдкія земли заключаютъ въ своей группѣ какъ діамагнитные (лантанъ), такъ и сильно парамагнитные члены: диспрозій, неогольмій, эрбій, самарій. Ирбэнъ и Янчъ [2]) нашли для нѣкоторыхъ окисловъ слѣдующія величины воспріимчивостей — $k.10^6$:

[1]) Wedekind, Magnetochemie 58, Berlin (1911).

[2]) Urbain et Yantsch, Compt. rend. *147*, 1286 (1908).

	Атомный вѣсъ	$k.10^6$
Неодимъ	144,3	33,5
Самарій	150,4	6,5
Европій	152	33,5
Гадолиній	157,3	161
Тербій	159,2	237
Диспрозій	162,5	290

Ирбэнъ [1]) разработалъ способъ опредѣлять составъ смѣсей окисловъ рѣдкихъ земель по магнитнымъ свойствамъ этихъ смѣсей.

3. СЛАБО ПАРАМАГНИТНЫЕ И ДІАМАГНИТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

Изученіе магнитныхъ свойствъ остальныхъ элементовъ представляетъ большія затрудненія въ виду небольшой величины ихъ магнитныхъ константъ. Уже ничтожныя количества примѣсей ферромагнитныхъ металловъ,—главнымъ образомъ, желѣза,—оказываютъ большое вліяніе на величину воспріимчивости. Многіе элементы, считавшіеся прежде парамагнитными, по болѣе новымъ изслѣдованіямъ оказались діамагнитными. Большую роль также играетъ металлографическое состояніе желѣза, находящагося въ качествѣ примѣси въ данномъ элементѣ,—если оно находится въ видѣ соединенія или разбавленныхъ смѣшанныхъ кристалловъ, то оно не оказываетъ никакого вліянія

Ведекиндъ [2]) составилъ по даннымъ Гонда рядъ элементовъ по убывающей величинѣ вомпріимчивости, начиная съ сильно парамагнитныхъ (+) и кончая сильно діамагнитными (—): + (ферромагнитные металлы) *Mn*, *Pd*, *Cr*, *Ce?*, *La?*, *Ti*, *V*, *Nb?*, *Rh*, *Pt*, *Ta*, *U*, *Al*, *Ru*, *Mg*, *Na*, *K*, *W*, *Th*, *Zr*, *Mo*, *Os*, *Sn* (металлическое) +; — *Cu*, *Cd*, *Pb*, *Si*, *Au*, *Zn*, *Hg*, *Ag*, *Tl*, *Sn* (сѣрое), *As*, *Se*, *Te*, *I*, *Br*, *C* (алмазъ), *Sr*, *S*, *B*, *Sb*, *Bi*, *C* (уголь дуговыхъ лампъ)—.

Элементы, встрѣчающіеся въ двухъ аллотропическихъ модификаціяхъ, имѣютъ двѣ разныя воспріимчивости и даже мѣняютъ знакъ (олово). Для газовъ данныя почти отсутствуютъ, кислородъ довольно сильно парамагнитенъ ($k.10^6$=0,117—0,157).

Гонда [3]) изображаетъ полученныя имъ величины воспріимчивости элементовъ какъ функцію атомныхъ вѣсовъ; получается кривая съ ясно выраженнымъ періодичнымъ ходомъ (рис. 7-ой [4]). Кривая дѣлится

---

[1]) Urbain. Compt. rend. *150*, 913 (1910); *149*, 37 (1909).

[2]) Wedekind, Magnetochemie, 71, Berlin (1911).

[3]) Honda, Ann. d. Phys. [4] *32*, 1054 (1910).

[4]) На оси абсциссъ нанесены атомные вѣса, на оси ординатъ—воспріимчивости, на нижней горизонтальной линіи черточками отдѣлены другъ отъ друга ряды періодической системы элементовъ.

на три части двумя большими максимумами [1]). Въ первомъ изъ нихъ помѣщаются ферромагнитные металлы и хромъ, марганецъ, ванадій и титанъ (скрыто магнитные металлы, дающіе магнитные сплавы и соединенія)—(A_1); во второмъ—металлы рѣдкихъ земель (A_2). Кромѣ того, имѣются три острыхъ максимума B_1, B_2, B_3, которымъ соотвѣтствуютъ минимумы C_1, C_2, C_3 и три второстепенныхъ a_1, a_2, a_3, съ соотвѣтствующими минимумами b_1, b_2, b_3. Въ трехъ наиболѣе рѣзко

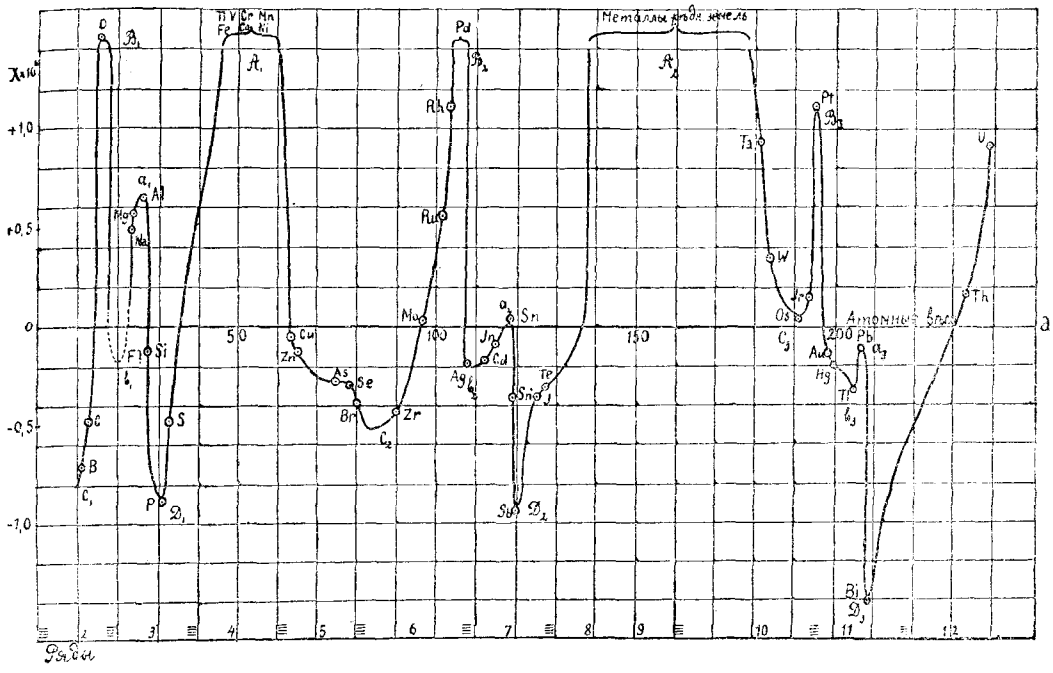

Рис. 7.

выраженныхъ минимумахъ D_1, D_2, D_3, находятся три сходныхъ элемента: фосфоръ, сурьма и висмутъ. Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса разстояніе между второстепенными максимумами и минимумами уменьшается. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ сходные элементы лежатъ на соотвѣтствующихъ частяхъ кривой. Неправильность представляетъ положеніе никкеля, *стоящаго впереди кобальта.*

Паскаль [2]) вводитъ понятіе атомной воспріимчивости; подъ атомной воспріимчивостью онъ подразумѣваетъ произведеніе изъ удѣльной воспріимчивости и атомнаго вѣса — $x.a$. Вычисленныя имъ атомныя воспріимчивости для родственныхъ группъ металлоидовъ возрастаютъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса:

---

[1]) Абсолютная величина максимумовъ на кривой не указана.

[2]) Pascal, Compt. rend. *147*, 1290 (1908), Ann. d. Chim et phys. [8] *19*, 5 (1910).

Cl	209,5	*S*	156	*P*	274
Br	319,2	*Se*	240	*Sb*	775
I	465	*Te*	389	*Bi*	1896

Гонда, кромѣ вышеприведенныхъ изслѣдованій при комнатной температурѣ, изслѣдовалъ цѣлый рядъ элементовъ при высокихъ температурахъ. Оказалось, что воспріимчивость лишь немногихъ элементовъ, преимущественно слабо парамагнитныхъ или слабо діамагнитныхъ, не измѣняется съ повышеніемъ температуры, у остальныхъ же она или уменьшается или увеличивается [1]). Такимъ образомъ, изслѣдованія Гонда не подтверждаютъ законъ Кюри, по которому слѣдуетъ, что воспріимчивость діамагнитныхъ тѣлъ не зависитъ отъ температуры, а воспріимчивость парамагнитныхъ тѣлъ обратно пропорціональна абсолютной температурѣ.

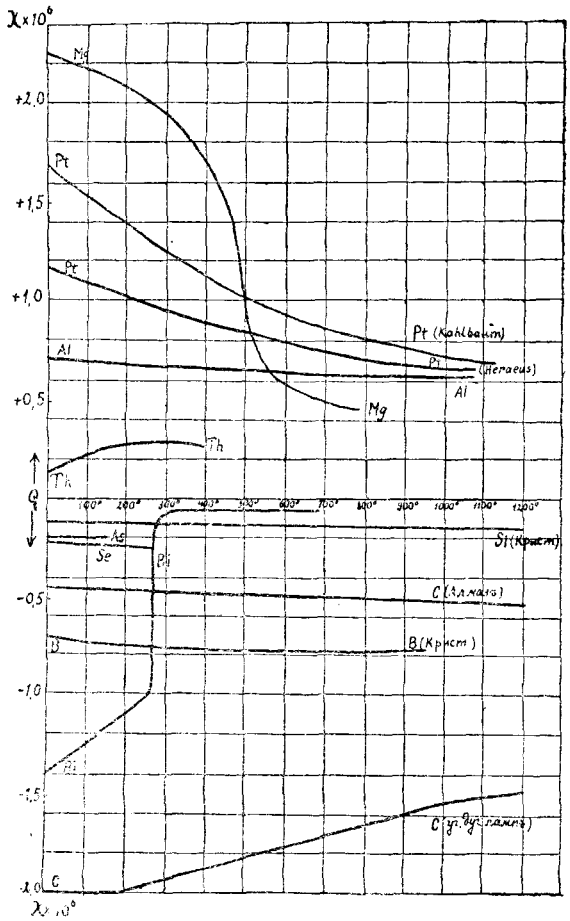

Рис. 8

На слѣдующей діаграммѣ изображены измѣненія воспріимчивостей съ измѣненіемъ температуры для нѣкоторыхъ элементовъ (рис. 8-ой). У парамагнитныхъ элементовъ быстрое паденіе воспріимчивости въ началѣ кривой можетъ быть объяснено присутствіемъ желѣза, напр., у *Mg*, которое выше точки превращенія перестаетъ оказывать вліяніе. У висмута воспріимчивость линейно уменьшается съ температурой до точки плавленія (268°), при которой наблюдается внезапное уменьшеніе; выше точки плавленія воспріимчивость висмута не зависитъ отъ температуры. Интересный случай представляетъ олово: при обыкновенной температурѣ оно слабо парамагнитно, воспріим-

---

[1]) Honda, Ann. d. Phys. [4] *32*, 1055 (1910).

чивость его не измѣняется съ измѣненіемъ температуры до точки плавленія (233°); при точкѣ плавленія воспріимчивость уменьшается, олово становится діамагнитнымъ и при дальнѣйшемъ повышеніи температуры не измѣняется. Гонда [1]) изъ сравненія кривыхъ 7-ой и 8-ой выводитъ слѣдующее правило: повышеніе температуры вызываетъ измѣненіе воспріимчивости элемента въ смыслѣ, соотвѣтствующемъ небольшому увеличенію атомнаго вѣса. Изъ этого правила слѣдуетъ, что воспріимчивость элементовъ, стоящихъ въ максимумахъ и минимумахъ при повышеніи температуры, должна численно убывать. Воспріимчивость элементовъ, находящихся на восходящихъ вѣтвяхъ, должна возрастать и на нисходящихъ — убывать. Дѣйствительно, воспріимчивости алюминія, желѣза, кобальта, никкеля, палладія, платины, сурьмы и висмута съ повышеніемъ температуры убываютъ; воспріимчивости натрія, титана, ванадія, хрома, марганца, рутенія, радія и придія съ повышеніемъ температуры возрастаютъ. Воспріимчивости слабо парамагнитныхъ или слабо діамагнитныхъ элементовъ, стоящихъ во второстепенныхъ максимумахъ и минимумахъ, не измѣняются съ повышеніемъ температуры [2]).

Что касается магнитныхъ свойствъ тѣлъ при низкихъ температурахъ [3]), то намагниченіе желѣза, никкеля и кобальта съ пониженіемъ температуры до жидкаго водорода (20° абсол.) возрастаетъ приблизительно на 1%. Воспріимчивости хрома, марганца и ванадія измѣняются лишь незначительно, тогда какъ по закону Кюри онѣ должны были увеличиться, съ охлажденіемъ до температуры твердаго водорода (14° абсол.), приблизительно въ 20 разъ. Воспріимчивость сѣрнокислой закиси желѣза до 64° абсолютной температуры обратно пропорціональна абсолютной температурѣ, при дальнѣйшемъ пониженіи температуры эта зависимость нарушается. Жидкій и твердый кислородъ не слѣдуютъ закону Кюри.

Для того, чтобы закончить обзоръ магнитныхъ свойствъ элементовъ, остается сказать нѣсколько словъ о магнитныхъ свойствахъ соединеній изъ слабо парамагнитныхъ и слабо діамагнитныхъ элементовъ. Магнитныя свойства соединеній не зависятъ отъ свойствъ входящихъ въ ихъ составъ элементовъ. Какъ мы видѣли выше, соединенія ферромагнитныхъ металловъ немагнитны, и, наоборотъ, соединенія близкихъ имъ металловъ—хрома, марганца, ванадія,—болѣе или менѣе сильно магнитны. Точно такія же явленія мы встрѣчаемъ у соединеній съ слабо выраженными магнитными свойствами; соединеніе двухъ пара-

---

[1]) Honda, Phys. Ztschr. *11*, 1080 (1910).

[2]) См. въ вышеуказанной работѣ Honda таблицу на стр. 1062-ой.

[3]) P. Weiss. et Kamerlingh Onnes, Compt. rend. *150*, 686, 687 (1910), *152*, 79 (1911); Kamerlingh Onnes et A. Perrier, Chem. Centralbl. *1910*, II, 129, *1911*, II, 340.

магнитныхъ элементовъ можетъ быть діамагнитно, напр., MgO, Al_2O_3 [1]); соединеніе двухъ діамагнитныхъ элементовъ можетъ быть парамагнитно, напр., $CuBr_2$ и $CuCl_2$. Мѣдь занимаетъ среди другихъ элементовъ исключительное положеніе: она сама діамагнитна, а ея окисныя соединенія сильно парамагнитны, напр., CuO ($k.10^6 = +2,9$), $CuBr_2$ ($k.10^6 = +6,1$), $CuSO_4$ ($k.10^6 = +6,72$).

С. Мейеръ [2]) проводитъ связь между воспріимчивостью и атомными объемами, — максимумамъ атомныхъ объемовъ соотвѣтствуютъ діамагнитныя тѣла, минимумамъ — сильно магнитныя. Если при соединеніи двухъ элементовъ происходитъ уменьшеніе объема, то усиливается ихъ парамагнитный характеръ; если соединеніе связано съ увеличеніемъ объема, то усиливаются діамагнитныя свойства [3]).

Большинство жидкихъ соединеній діамагнитно: минеральныя кислоты, сѣроуглеродъ и. т. д., вода также діамагнитна; средняя величина воспріимчивости, изъ найденныхъ различными изслѣдователями, $k.10^6 = -0,75$. Изъ газообразныхъ соединеній опись азота парамагнитна, большинство же діамагнитно (окись углерода, углекислота, сѣроводородъ, ціанъ и. т. д.) [4]).

4. МАГНИТИЗМЪ РАСТВОРОВЪ СОЛЕЙ.

Магнитныя свойства растворовъ солей изучались цѣлымъ рядомъ изслѣдователей [5]). Большинство изслѣдованій производилось при помощи „магнитнаго манометра“ Квинке [6]), состоящаго изъ U-образной трубки, одно колѣно которой (узкое) помѣщалось въ поперечно направленное магнитное поле такимъ образомъ, чтобы менискъ испытуемой жидкости находился въ равномѣрномъ магнитномъ полѣ напряленія H. Уровень парамагнитной жидкости при этомъ повышался, діамагнитной — понижался. Воспріимчивость раствора вычислялась по формулѣ:

$$\frac{1}{2}(k - k')H^2 = hgs,$$

гдѣ k — воспріимчивость жидкости, k' — газа надъ жидкостью, h — измѣненіе уровня жидкости, $g = 981$, s — плотность жидкости. Въ результатѣ этихъ изслѣдованій оказалось, что воспріимчивость растворовъ является линейной функціей концентраціи и зависитъ только отъ

---

[1]) St. Meyer, Wied. Ann. *69*, 247 (1899)

[2]) St. Meyer, Wied. Ann. *69*, 261 (1899) см. также Königsberger, Wied. Ann. *66*, 731

[3]) Iäger и St. Meyer, Wied. Ann. *63*, 83 (1897); *69*, 236 (1899).

[4]) Хвольсонъ. Курсъ физики т. IV ч. 1-ая стр. 803.

[5]) Quincke. Wied. Ann. *24*, 347 (1885); Du Bois und Liebknecht, Ann. d Phis. *1*, 189 (1900); St. Meyer, Ann. d. Phys. *1*, *668* (1900); Königsberger. Wied. Ann. *66*, 731 (1898).

[6]) Quincke, Wied. Ann. *24*, 369 (1885).

катіона [1]). По позднѣйшимъ изслѣдованіямъ аніонъ также оказываетъ вліяніе на воспріимчивость раствора, но вліяніе его, по сравненію съ вліяніемъ катіона, невелико [2]). Кенигсбергеръ производилъ вычисленія своихъ наблюденій по формулѣ:

$$10^6 k' = k'_1 \frac{p}{100} - 0{,}80 \left(1 - \frac{p}{100}\right),$$

гдѣ k'—воспріимчивость раствора, k'_1—воспріимчивость растворенного сплошного вещества, p—число граммовъ, растворенныхъ въ 100 грм. раствора, —0,80—воспріимчивость $k.10^6$ для чистой воды.

Нѣкоторые изслѣдователи вычисляютъ величину атомнаго и молекулярнаго магнитизма [3]). По формулѣ Видемана:

$$K = \frac{p}{m} K_m + \left(\frac{s-p}{s}\right) K_w,$$

гдѣ k—воспріимчивость раствора, K_m—молекулярный магнитизмъ растворенной соли, K_w—молекулярный магнитизмъ растворителя, p—число граммовъ растворенной соли въ 1 кб. см. раствора, S—удѣльный вѣсъ раствора [4]).

Центнершверъ [5]) вводитъ понятіе о молекулярной работѣ, производимой граммъ молекулой растворенного вещества въ магнитномъ полѣ; работа, совершаемая растворомъ, слагается изъ работы растворенного вещества и растворителя и вычисляется по формулѣ:

$$\frac{hgS}{H.^2} = \frac{p.S}{100 M_1} A_1 + \frac{(100-p)S}{100 M_2} A_2$$

откуда

$$A_1 = \frac{M_1}{M_2} \frac{100 M_2 h_0 g - (100-p) A_2}{p},$$

гдѣ A_1—молекулярная работа растворенного вещества, A_2—растворителя, M_1 и M_2—молекулярные вѣса растворенного вещества и растворителя, h—измѣненіе высоты уровня жидкости, H—напряженіе поля $\left(h_0 = \frac{h}{H^2}\right)$, p—число граммовъ соли въ 100 грм. раствора, S—удѣльный вѣсъ раствора, $g = 981$.

---

[1]) G. Jäger St. Meyer, Ann. d. Phys. *63*, 88 (1897).

[2]) Liebknecht und Wills, Ann. d. Phys. *1*, 187 (1900).

[3]) По опредѣленію Pascal'я атомный магнитизмъ равенъ произведенію изъ удѣльной воспріимчивости и атомнаго вѣса—$\chi.A$; молекулярный магнитизмъ соотвѣтственно равенъ произведенію χM, гдѣ M—молекулярный вѣсъ.

[4]) E. Wedekind, Magnetochemie, 63.

[5]) Не опубликованная работа.

Егеръ и Мейеръ нашли для атомныхъ воспріимчивостей, предполагая, что 1 граммъ атомъ металла растворенъ въ литрѣ раствора, рядъ [1]):

Ni	$\chi . a . 10^6$	= 2 . 2,5	*c.g.s.*
Co	„	= 4 . „	„
Fe	„	= 5 . „	„
Mn	„	= 6 . „	„

Дю Буа, Либкнехтъ и Вильсъ получили рядъ по убывающимъ воспріимчивостямъ: желѣзо (въ соляхъ окиси), марганецъ, желѣзо (въ соляхъ закиси), кобальтъ, хромъ, никкель, мѣдь [2]). Здѣсь слѣдуетъ отмѣтить вліянія перехода въ состояніе іоновъ на магнитныя свойства металловъ. Въ вышеприведенныхъ рядахъ парамагнитный марганецъ занимаетъ мѣсто, соотвѣтствующее болѣе высокому значенію атомной воспріимчивости, чѣмъ для желѣза (данныя Егера и Мейера) и близкое къ соединеніямъ окиси желѣза по даннымъ Дю Буа, Либкнехта и Вильса. Хромъ, дающій лишь слабо магнитныя соединенія, оказывается между кобальтомъ и никкелемъ; діамагнитная мѣдь также даетъ сильно парамагнитные растворы солей.

Парамагнитные растворы даютъ соли металловъ рѣдкихъ земель *V*, *Pr*, *Eu*, *Nd*, *Ib*, *Sa*, *Gd*, *Er*, *Ho*. Относительныя величины молекулярныхъ воспріимчивостей солей этихъ и ферромагнитныхъ металловъ представлены числами [3]):

V	*Pr*	*Eu*	*Ni*	*Md*	*Ib*	*Cr*	*Co*	*Sa*	*Fe*	*Mn*	*Gd*	*Er*	*Ho*
1,3	3,3	4,9	5	5,2	6	6,3	10	11,2	12,5	15	27,3	38,2	50

Магнитныя свойства солей мѣняются въ зависимости отъ валентности металла, такъ, напр., соли окиси желѣза болѣе магнитны, чѣмъ соли закиси; соли окиси хрома менѣе магнитны, чѣмъ соли закиси [4]). То же самое наблюдается для солей марганца; мѣдь въ этомъ отношеніи аналогична желѣзу,—соли закиси мѣди или слабо парамагнитны, или, какъ и сама мѣдь,—діамагнитны. Вліяніе перехода металлическихъ іоновъ въ комплексные изучалъ Паскаль на желѣзосинеродистыхъ, желѣзопирофосфорныхъ и желѣзометафосфорныхъ соляхъ. Оказалось, что съ переходомъ металлическаго іона въ комплексный всегда связано уменьшеніе парамагнитныхъ свойствъ [5]). Желѣзистосинеродистый калій діамагнитенъ (Oxley) [6]); діамагнитны также ком-

---

[1]) Yaeger u. St Meyer. Ann. d. Phys. *63*, 89 (1897).
[2]) Liebknecht u. Wills. Ann. d. Phys. *1*, 175 (1900).
[3]) Хвольсонъ. Курсъ физики т. IV г. 1-ая стр, 804.
[4]) Quincke. Wied. Ann. *24* 347 (1885).
[5]) Pascal. Compt. rend. *147*, 56 (1908).
[6]) Oxley. Proc. Cambr. Phil. Soc. *16*, 107 (1910).

плексныя соединенія платины и кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ [1]). Комплексныя соединенія хрома и никкеля слабо парамагнитны.

При переходѣ металлическаго катіона въ кислородсодержащій аніонъ, напр., $Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow MnO_4'$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4''$, также происходитъ значительное ослабленіе магнитныхъ свойствъ; то же явленіе наблюдается при переходѣ въ коллоидальное состояніе [2]).

5. МАГНИТНЫЯ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Магнитныя свойства органическихъ соединеній впервые были изслѣдованы Генриксеномъ [3]). Всѣ органическія соединенія діамагнитны. Генриксенъ нашелъ, что въ гомологическихъ рядахъ каждая группа CH увеличиваетъ молекулярный магнитизмъ на 163 (принимая воспріимчивость воды = 10) и что молекулярный магнитизмъ первичныхъ и вторичныхъ производныхъ одинаковъ для спиртовъ, альдегидовъ, кислотъ и эфировъ.

Въ послѣдніе годы Паскаль [4]) предпринялъ рядъ работъ по вопросу о вліяніи строенія на магнитныя свойства органическихъ соединеній (аналогичныхъ работамъ Brühl'я по молекулярной рефракціи). Въ виду краткости настоящаго очерка, здѣсь является возможнымъ лишь въ общихъ чертахъ указать на результаты изслѣдованій Паскаля. Паскаль вычисляетъ молекулярную воспріимчивость соединеній, не содержащихъ азота и кислородъ, по формулѣ: $\chi M = \Sigma p \,.\, \chi \,.\, A + \lambda$ гдѣ p — число атомовъ одного рода въ молекулѣ, $\chi \,.\, A$ — атомная воспріимчивость, λ — величина, зависящая отъ особенностей строенія даннаго соединенія (двойная связь, бензольное ядро и. т. д.;) у нормальныхъ насыщенныхъ соединеній $\lambda = 0$. Присутствіе бензольнаго ядра вызываетъ увеличеніе молекулярной воспріимчивости на $-15 \,.\, 10^{-7}$, для этиленовой связи $\lambda = +57 \,.\, 10^{-7}$, для соединенія съ двумя этиленовыми связями $\lambda = 110 \,.\, 10^{-7}$.

Въ слѣдующихъ таблицахъ приведены величины атомныхъ воспріимчивостей элементовъ, наиболѣе часто входящихъ въ составъ органическихъ соединеній, и величины молекулярныхъ воспріимчивостей, вычисленныхъ изъ атомныхъ и найденныхъ непосредственно:

---

[1]) Pascal. Compt. rend. *147*, 241 (1908).

[2]) Pascal. Compt. rend. *147*, 742 (1908).

[3]) Henrichsen. Wied. Ann. *34*, 207 (1888)

[4]) Pascal. Compt. rend. *149*, 342, 508 (1909); *150*, 1054, 1167 (1910); *152*, 862, 1010 1852 (1911); *156*, 323 (1913): Pascal: Recherches magnétochimiques: Ann. d. chim. et phys. [8] *16*, 531 (1909); 19, 5 (1910), *25*, 289 (1912); 28, 218 (1913).

Атомныя воспріимчивости $\chi . A . 10^7$.

C.	—62,5	*Cl.*	—209,5
H.	—30,5	*Br.*	—319,2
N.	—53	*J.*	—465,0
		S.	—156,0

Молекулярныя воспріимчивости $\chi . M . 10^7$.

Углеводороды	Вычислено	Найдено
Гексинъ	802	796
Деканъ	1296	1297
Ди-аллилъ	570	574
Бензолъ	573	574
Толуолъ	696,5	699
Стиролъ	702	700

Галоидопроизводныя	Вычислено	Найдено
Хлорбензолъ	752	749
Бромбензолъ	861,5	856
Іодбензолъ	1007,5	1000
Трихлорбензолъ	1109	1109
Хлористый бензолъ	875,5	877

Атомная воспріимчивость кислорода, входящаго въ составъ органическихъ соединеній, мѣняется въ зависимости отъ рода связи его съ другими элементами. Если атомъ кислорода связанъ съ двумя различными атомами, какъ, напр., въ спиртахъ и простыхъ эфирахъ, то атомная воспріимчивость его $\chi . A = -48 . 10^{-7}$. Если кислородъ связанъ съ углеродомъ двойной связью, какъ въ вальдегидахъ и кетонахъ, то $\chi . A = +18 . 10^{-7}$. Если два атома кислорода связаны съ однимъ атомомъ углерода (кислоты и сложные эфиры), то $\chi . A = -35 . 10^{-7}$. Кромѣ того, на величину воспріимчивости кислорода вліяетъ строеніе боковой цѣпи, какъ, напр., присутствіе бензольнаго ядра, кратныхъ связей и третичнаго и четвертичнаго атома углерода.

Воспріимчивость азота также имѣетъ различную величину въ различныхъ соединеніяхъ; въ соединеніяхъ жирнаго ряда атомная воспріимчивость азота $\chi A = -58 . 10^{-7}$, въ соединеніяхъ ароматическаго ряда $\chi A = -48 . 10^{-7}$. Здѣсь также сказывается вліяніе кратныхъ связей между атомами азота и углерода.

Изложенныя выше наблюденія различныхъ изслѣдователей, а именно: что ферромагнитные металлы въ своихъ соединеніяхъ немагнитны, что парамагнитные металлы могутъ давать магнитные сплавы

и соединенія, что *аллотропическимъ модификаціямъ одного* и того же элемента соотвѣтствуютъ различныя величины воспріимчивостей и, наконецъ, связь, существующая между воспріимчивостью и молекулярнымъ объемомъ соединеній, — все это даетъ возможность сказать, что способность намагничиваться присуща не атомамъ ферромагнитныхъ металловъ, какъ таковымъ, а скорѣе обусловливается распредѣленіемъ матеріи въ молекулѣ. Теорія магнетоновъ Вейса [1]) является попыткой объяснить магнитныя явленія при посредствѣ элементарныхъ молекулярныхъ магнитовъ, аналогичныхъ элементарнымъ количествамъ электричества — электронамъ.

Цецилія Райхинштейнъ.

---

[1]) P. Weiss. Arch. Sc. phys. et. nat. [4] *31*. 401 (1911).