ПРОБЛЕМА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ [1]

Дж. Берналь, Кэмбридж

Из четырех типов строения твердого вещества — ионного, гомеополярного, молекулярного и металлического,—первые два получили достаточно полное объяснение на основе электронной и квантовой теории. Третье до сих пор еще объяснения не нашло, но стоит, очевидно, в простой зависимости от Ван-дер-Ваальсовых сил; металлическое же состояние, хотя физически оно изучено наиболее полно, не получило до сих пор сколько-нибудь удовлетворительного объяснения.

Трудно прежде всего установить, что именно понимается под термином „металлическое состояние". В широком смысле этот термин прилагается к веществу, передающему электричество при помощи переноса электронов. Это свойство „металлической" проводимости характеризует собой не только твердые, но и жидкие металлы и было бы правильно применять термин „металлический" ко всем подобным веществам. Определение при помощи проводимости представляет собой, впрочем, лишь более строгий путь для выражения того непосредственно наблюдаемого факта, что металлы являются почти непрозрачными и обладают металлическим блеском, который можно легко узнать, но не описать точно. Если бы, однако, выбрать какие-нибудь другие свойства — механические, термические или химические, то можно было бы дифференцировать некоторые металлические

[1] Доклад, читанный на конференции Faraday Socity на тему: „Строение кристаллов и химический состав". Перевела М. А. Чуприова.

вещества, а все металлическое состояние пришлось бы разбить на целый ряд подразделений. Так как с теоретической и с экспериментальной стороны лучше всего были изучены электрические свойства металлов, то наличие подразделений не останавливало внимания. В этой статье берется подход, напротив, со стороны других свойств металлов и, в частности, со стороны изучения структуры твердых металлов, например металлических соединений и твердых растворов тех и других.

С точки зрения кристаллохимии металлические вещества занимают как бы среднее место между ионными и гомополярными веществами. Переход от металлического к ионному и от ионного к гомеополярному строению почти непрерывный. В дальнейшем будет показано, что существует большое количество металлических соединений, которые по природе являются ионными и металлические свойства которых имеют второстепенное значение. Связь с гомополярными веществами еще ближе, потому что существуют элементы и соединения, в которых характер связи между ионами может быть в одном и том же кристалле и гомополярный и металлический. В то же время существует также и вполне определенное чисто металлическое строение твердых тел и жидкостей, в котором ни гомополярные, ни ионные силы не участвуют. Образцом такой структуры служат, в частности, металлические элементы. На основании сказанного металлическое состояние должно получить следующие подразделения: состояние ионно-металлическое, гомополярно-металлическое и чисто металлическое. Свойства, которые служат для определения металлического состояния, наиболее отчетливо выступают в истинных металлах; они обладают наиболее высокой электро- и теплопроводностью и являются наиболее непрозрачными. По мере перехода от них к веществам ионного и гомополярного типа эти свойства являются выраженными все слабее и слабее. Вместе с ними идут и другие свойства, которые также могли бы характеризовать собой металлическое состояние; в частности, стремление элементов к образованию смешанных жидких фаз с весьма обширной областью смешивае-

мости компонентов; к образованию твердых растворов почти с любым другим элементом, и стремление соединений к образованию твердых растворов с каждым из компонентов или с другими соединениями. Но одно из наиболее существенных свойств металлического состояния обнаруживается при исследовании структуры металлических кристаллов рентгеновскими лучами: все металлические вещества имеют структуру плотной упаковки, причем всего плотнее расположение атомов в чисто-металлических веществах, а по мере перехода к веществам с гомополярной или ионной структурой расположение становится менее плотным.

В настоящее время структура большинства металлических элементов определена. Большая часть металлов имеет очень простую структуру и обладает кубическим или гексагональным плотным расположением. Известная часть металлов имеет структуру центрированных кубов, которая представляет также расположение, близкое к плотной упаковке. Остальные вещества, обладающие более сложной структурой, оказываются, как мы увидим из дальнейшего, веществами не чисто-металлической природы. С другой стороны, металлические соединения изучены значительно менее полно, хотя именно с помощью рентгеновских лучей удалось с несомненностью установить их существование.

Законы образования металлических соединений настолько отличаются от законов остальной химии, что неудивительно, что обычные методы не всегда позволяют их открыть. Лишь 56 из 3000 отдельных бинарных равновесных металлических систем исследованы с помощью рентгеновских лучей и только 6 тройных; для многих из них имеются далеко не полные сведения.

В. М. Гольдшмидт[1] измерил атомные радиусы приблизительно всех металлов, имеющих 12-или 8-кратную координацию, выбирая чистые металлы, когда они показывали такую координацию, или простые металлические соединения с подходящим номером координации, если для чи-

---

[1] V. M. Goldschmidt. Z. physik. Chemie *133*, 397, (1928). (См. Успехи физич. наук, т. 9, вып. 6, 1929. Ред.).

стых металлов таковой не оказывалось. При структурах с плотным расположением, которые характеризуют собой металлы и металлические смеси, координационное число велико — 12, при кубической и гексагональной решетке с плотным расположением, и 8 для центрированной кубической решетки, тогда как для различных сложных структур это число колеблется от 16 до 6. При таких высоких числах координации небольшие изменения атомного диаметра при переходе от одной координации к другой скрадываются при определении атомного объема, и этот атомный объем является постоянным для каждого данного элемента во всей области его металлических соединений и твердых растворов. Приблизительное постоянство атомных объемов является одним из первичных фактов, с которыми приходится считаться каждой теории металлического состояния, но раньше чем делать вытекающие отсюда выводы, следует заняться более подробно изучением свойств истинных металлов и истинно металлических соединений.

Типично-металлические вещества как твердые, так и жидкие характеризуются прежде всего их высокой электропроводностью, обладающей резко выраженным максимумом как для чистых металлов, так и для сплавов; говоря другими словами, проводимость быстро падает под влиянием примесей. Но может быть наиболее характерны для металлов их механические свойства, которые резко ограничивают металлы от веществ ионной и гомополярной структуры. Кристалл чистого металла под давлением не колется по плоскостям спайности и не дает разрыва, но образует плоскости скольжения, по которым слои атомов передвигаются одни относительно других, требуя затраты лишь небольшой энергии. Возможно, что в идеальном случае абсолютно чистого металла и при бесконечно-малом напряжении затраты энергии при сдвигах вообще совсем бы не происходило. Металл вел бы себя тогда, действительно, как жидкость и кристалл чистого металла отличался бы от жидкости только правильным расположением его атомов. В действительности, однако, когда известный сдвиг произойдет, начинается упрочнение, которое препятствует даль-

нейшему скольжению. Это упрочнение по всей вероятности вызывается нарушением правильности кристаллической решетки. Повидимому, оно совершенно подобно такому же нарушению, вызываемому присутствием посторонних атомов в твердом растворе. (Именно этой способности упрочнения при холодной обработке и при образовании сплавов металлы обязаны своим техническим значением.)

Искажение правильности решетки проявляет себя различными способами: на ряду с механическим упрочнением всегда очень сильно возрастает электрическое сопротивление. Всего же яснее природа происшедшего изменения сказывается при рентгенографическом анализе. В напряженном или невполне чистом металлическом кристалле отражение монохроматического луча от кристаллической плоскости получается нерезко очерченным и, кроме того, по мере увеличения напряжения становится все более и более расплывчатым. Это служит указанием на то, что атомы более уже не располагаются абсолютно плоскими параллельными слоями, а что здесь происходит более или менее беспорядочное смещение части атомов относительно плоскости, в которой они были расположены. [1]

Подобные же, но периодические во времени, смещения вызываются температурными колебаниями атомов, и действительно, глядя на рентгенограмму металла, на которой линии оказываются очень расплывчатыми, невозможно бывает решить без дальнейшего исследования, относится ли снимок к кристаллу недостаточно чистому, или же подвергавшемуся давлению или нагретому кристаллу. Возможно, что явления, которые П. Л. Капица обнаружил в сильных магнитных полях, вызываются подобным же искажением кристаллической решетки. [2] Можно предположить, что твердые растворы представляют собой не устойчивые состояния,

[1] После того как эта статья была написана, дальнейшее подтверждение этой мысли было дано в докладе проф. Марка, представленном на эту конференцию. В этом докладе он доказывает, что интенсивность отражений от растянутого кристалла уменьшается очень быстро с увеличением растяжения.

[2] P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. *123*, 292 (1929).

а метастабильные и что при достаточной подвижности атомов или достаточном времени все твердые растворы распались бы на свои составные части или образовали бы правильные сверхструктуры. С этой точки зрения твердый раствор представляет собой как бы род стекла, только правильного строения.

Критерий наличия расстройства решетки не только дает возможность различить чистые металлы от твердых растворов, но и позволяет поставить вне сомнения существование истинных интерметаллических соединений. Число последних должно быть очень велико и лишь ничтожная доля их исследована. Для установления определенных интерметаллических соединений методы термического и микрографического анализа были в общем недостаточно тонкими, но рентгенографическое исследование, которое открывает существование новых структур, обычно позволяет притти к достаточно убедительным заключениям, при условии, однако, чтобы предварительная термическая обработка материала была достаточно тщательной. На ряду с выяснением существования определенного соединения, метод исследования рентгеновскими лучами оказывается обыкновенно достаточно тонким, позволяя определить, имеется ли перед нами химическое соединение постоянного состава, или же оно дает ряд твердых растворов с той или иной областью гомогенизации. Это можно установить по изменению размеров решетки, которое может быть измерено с точностью до одной десятитысячной.

Электрические свойства интерметаллических соединений, повидимому, указывают, что на соединения приходится смотреть как на истинные металлы, резко отличающиеся от твердых растворов. Особенно красноречиво говорит за это тот факт, что интерметаллическое соединение Cu_3As, которое исследовал Капица, ведет себя в сильном магнитном поле как чистый металл. Механические свойства чистых интерметаллических соединений еще недостаточно изучены. Истинно-металлическое соединение можно определить как вещество, образующее плоскости скольжения с такою же легкостью, как чистый металл, и обладающее

такой же высокой симметрией. Мы увидим, что большая часть интерметаллических соединений не имеют такого характера, а склоняются более или менее к гомополярному и ионному типам.

Дальнейшее характерное свойство истинных металлов заключается в той легкости, с которой они принимают атомы других веществ в различных пропорциях, образуя с ними твердые растворы. Природа атомов при этой подстановке не существенна. Существуют металлы, с которыми каждый элемент, за исключением, может быть, только инертных газов, кислорода и галоидов, может образовать твердые растворы. Это свойство дает возможность отчетливо разграничить различные типы металлов, и я решил, что стоит рассмотреть, хотя бы самым грубым образом, способности одних металлов являться растворителями для других и их собственную растворимость в других металлах.

Взяв за основу данные, содержащиеся в Международных критических таблицах (International Critical Tables), и пополнив их данными из более новых работ, я составил таблицу взаимной растворимости всех металлических элементов, для которых оказалось возможным ее установить. При этом выяснилось сразу, что взаимная растворимость не является обратимым свойством. Некоторые металлы имеют способность растворять большие количества других элементов; другие же практически неспособны принять в себя хотя бы несколько атомов, за исключением атомов близко родственных им элементов. Собранные мною данные слишком отрывочны, чтобы иметь реальное значение; они могут лишь дать иногда полезные указания. Для растворяющей способности я выводил средние величины из атомной растворимости нескольких различных металлов в данном металле, оставляя в стороне те, которые смешиваются между собой в любой пропорции. При этом, однако, не принимался в расчет фактор различия атомных диаметров, несомненно играющий большую роль, а также вероятность того, что многие элементы растворяются в металлах не как отдельные атомы, а как молекулы химического соединения. Тем не менее, результаты крайне замечательны. Металлы,

имеющие наибольшую растворяющую способность, относятся к переходным металлам VII и VIII групп, а также к благородным металлам. Повидимому, хотя данные слишком скудны, чтобы определенно утверждать это, — наивысшую растворяющую способность имеет Pd. Все эти металлы и с других точек зрения представляют собой типичные металлы и замечательно, что всем им свойственна кубическая структура с центрированными гранями; если такой элемент, как Fe, обладает более, чем одной структурой, то наибольшей растворяющей способностью обладает как раз его γ-решетка, т. е. куб с центрированными гранями. Растворяющая способность металлов других групп периодической системы падает очень быстро; для Zn, например, она равняется лишь одной десятой растворяющей силы Cu, а для Al лишь одной двадцатой. С растворимостью этих металлов дело, однако, обстоит иначе. Zn и Cd, повидимому, наиболее растворимы; Al и Sn следуют непосредственно за ними. Типичные металлы стоят очень низко в таблице, но это не должно умалять их ранга, так как значительное количество смешивающихся между собой в любой пропорции металлов в таблицу не вошли.

Из приведенных данных можно, повидимому, заключить, что растворяющая способность металлов представляет собой функцию их кристаллической решетки, так же, как их электрические и механические свойства; растворимость же есть функция атома металла.

При чисто металлической решетке, в соответствии с тем, что уже самая малая сила может заставить целые ряды атомов сдвинуться в соседнее положение, посторонний атом (который не должен быть обязательно металлическим) может быть введен только за счет лишь небольшого искажения решетки. Именно величина искажения, вызываемого введением данного атома, определяет его растворимость. Атомы неметаллические, например N и C, производят наибольшее искажение и поэтому обладают наименьшей растворимостью. С другой стороны, растворяющая сила данного типа кристалла определяется допустимым для него искажением решетки. Однако, если атом принад-

лежит к ионному или гомополярному типу, постановка становится гораздо более затруднительной и является селективной, осуществляясь способом, о котором речь будет итти дальше. Существование фазы полной смешиваемости двух металлов встречается в двух случаях: во-первых, для истинных металлов, большинство которых в совершенстве смешиваются друг с другом в твердом состоянии, если только их атомные объемы не слишком резко разнятся между собой; во-вторых, перемешивание возможно для двух элементов, которые изоморфны и обладают очень близкими атомными объемами. Например, Zn и Cd очень сходны химически, но не смешиваются, тогда как стоящие более далеко Mg и Cd, имеющие приблизительно одинаковые атомные объемы, смешиваются, хотя и не вполне, как показало рентгенографическое исследование.[1]

Различие металлов по силе их растворяющей способности или по величине области образуемых ими твердых растворов может иметь существенное отношение к теории электропроводности металлов.

Последние опыты Капицы убедительно доказали, что электрическое сопротивление металлов складывается аддитивно из двух величин, одна из которых уменьшается с температурой и быстро исчезает пропорционально некоторой высокой степени температуры вблизи абсолютного нуля; другой член не зависит от температуры и остается постоянным для данного металла, являясь, однако, функцией степени искажения кристаллической решетки, происходящего либо от напряжения, либо от примесей. Если бы все металлы можно было получить в абсолютно чистом виде, все они были бы, согласно Капице, сверх-проводниками. Комбинируя это предположение с фактом различной растворяющей способности металлов, распределение, действительно, сверхпроводящих элементов в периодической системе можно объяснить при помощи довольно простой гипотезы. Эти элементы In, Sn, Ta, Hg, Tl, Pb находятся в конце периодической таблицы, то-есть они являются эле-

[1] G. Natta. Annal. Chim. App. *18*, 135, (1928).

ментами тяжелыми. В то же время среди последних встречаются замечательные исключения, и именно эти элементы, представляющие исключение,—главным образом благородные металлы, — обладают как раз, как мы уже видели, высокой растворяющей способностью. Когда кусок сверх-проводящего металла подвергается охлаждению, сопротивление его не падает асимптотически до нуля, а доходит до определенного значения, затем при определенной температуре, характерной для каждого металла, оно внезапно спадает до нуля. (В случае Hg, повидимому, не только термическое, но и остаточное сопротивление исчезает в сверх-проводящем состоянии. Если это явление не зависит от растяжения, вышеприведенную гипотезу придется оставить). Предполагается, что такое внезапное падение, величина которого является мерой того электрического сопротивления металла, которое происходит от искажения решетки, вызывается внезапным вымерзанием примесей, происходящим при этой температуре. Покуда среднее тепловое смещение атомов остается величиной того же порядка, как искажение, производимое присутствием постороннего атома, смешанный кристалл существует. Когда же при охлаждении это условие нарушается, решетка разрывается и посторонний атом выталкивается. Таким образом принимается, что в сверх-проводящем состоянии металл бывает растянутым, но решетка его абсолютно не нарушена. Трещины не мешают проводимости, ибо в виду отсутствия сопротивления поперечное сечение проводника не играет роли. Можно ожидать, что разрыв решетки должен происходить при более высоких температурах в тех случаях, когда амплитуда тепловых колебаний будет меньше (то-есть для более тяжелых элементов), а искажение, производимое посторонним атомом, будет больше (для металлов с малой растворяющей силой); мы видим, что оба эти условия как раз выполняются в действительных сверх-проводящих металлах.

Резко выраженная температура разрыва решетки, очевидно, зависит от малого количества квантов тепловой энергии в этой области температур. Металлы, сверх-проводимость которых не наблюдалась, могут оказаться сверх-проводни-

ками при пороге, находящемся ниже современной области наблюдений; возможно также, что энергии половины кванта при абсолютном нуле хватает в этих случаях для того, чтобы сохранить искаженную решетку при всех температурах; в таком случае единственным способом сделать металл сверх-проводящим является получение его в химически и физически чистом виде. Такой взгляд отчасти подтверждается последними экспериментами де-Гааса[1] над сверх-проводимостью металлических соединений, доказывающими, что сверх-проводимость является свойством кристаллов, а не атомов. Особенно интересен случай евтектики висмут — золото, которая является сверх-проводящей, тогда как сам висмут не обладает этим свойством. Возможно, как сообщил мне по этому поводу профессор Гольдшмидт, что в данном случае золото, с его высокой растворяющей силой, действует как очиститель на висмут.

Тот факт, что для междуметаллических соединений, как например для Ag_3Sn, резкого скачка температуры, характеристичной для чистого металла не получается, указывает, повидимому, на более сложную природу их тепловых колебаний, зависящих от того, что такие соединения не обладают уже простой кристаллической решеткой. Настоящая гипотеза о природе сверх-проводимости доступна, повидимому, экспериментальной проверке; но, конечно, это будет в достаточной мере трудным, так как для проверки необходимо будет обнаружить известные изменения в отражении рентгеновских лучей или в механических свойствах сверх-проводящего металла выше и ниже его температурной границы.

Возвращаясь теперь снова к изучению свойств истинных металлов, мы увидим, что по многим свойствам, электрическим, механическим и структурным, настоящие металлы образуют весьма однородную группу. Если мы захотим установить, какими свойствами они отличаются друг от друга, мы увидим, что из всей массы свойств наиболее характерным является атомный объем. Атомный объем

---

[1] W. J. de Haas, Nature. *123*, 130, (1929).

металлов изменяется в широких пределах от 8 куб. ангстремов для Be до 116 для Cs. Механические и термические

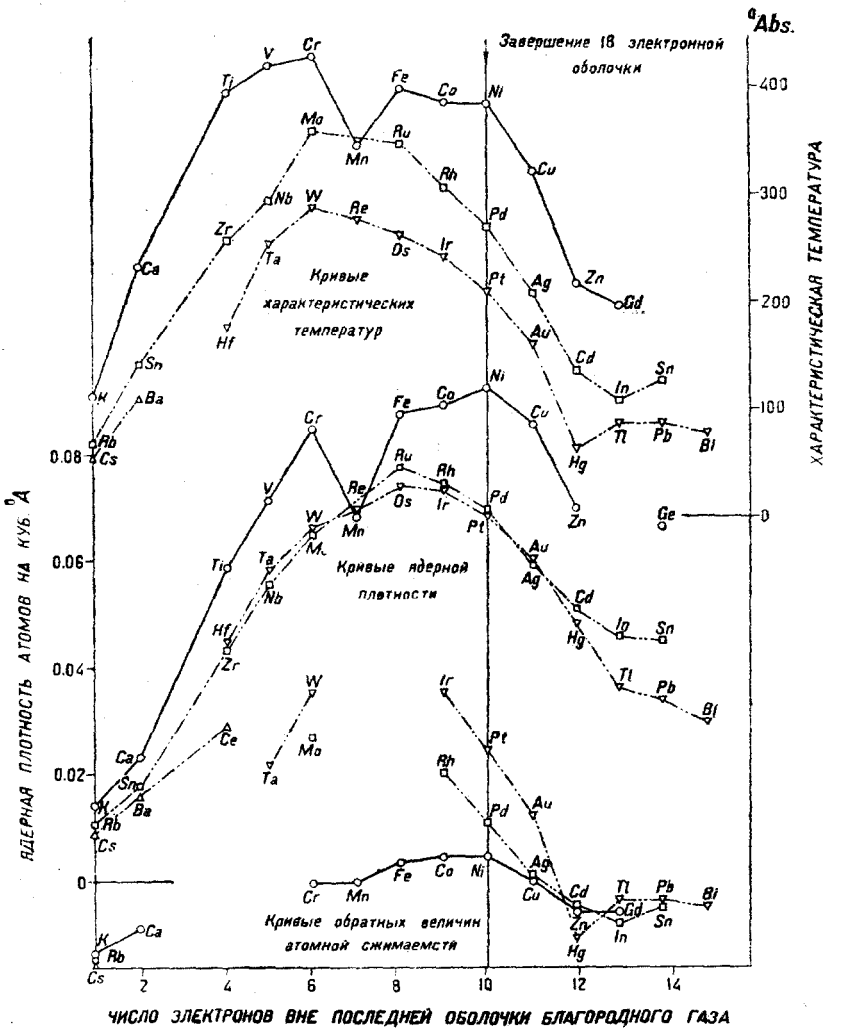

Рис. 1

свойства изменяются в близком соответствии с изменением объемов. На рис. 1 изображена, во-первых, атомная плотность (обратная величина атомного объема) элементов

трех переходных периодов, а для сравнения с этой кривой начерчена кривая характеристических температур, вычисленных из формулы Линдемана по точкам плавления и сжимаемости. Видно, что эти кривые идут очень близко друг к другу на большом протяжении, от щелочных металлов, которыми начинается группа, до группы Zn: дальше начинаются неправильности, всецело зависящие от присутствия структур и связующих сил уже не чисто металлического характера. Зависимость свойств от кривой атомных плотностей и сама форма этой кривой (которая ясно отражает распределение электронов внутри атомов) ясно указывают, что для металлов характер связей между атомами достаточно прост и однороден. Не определяя пока ближе эти металлические связи, мы перейдем теперь к рассмотрению гомополярной и ионной вариации.

Ясно, что для элементов от Al до Cl, от Zn до Br, от Cd до J и Hg, Tl металлические свойства постепенно шаг за шагом переходят в свойства не металлические. Это отражается и в их кристаллической структуре. Плотное расположение уже не является правилом. Чистые Zn и Cd обычно причисляются к гексагональной системе с плотным расположением, но осевое отношение здесь уже не 1,6, а 1,8, а по прерывности в образовании сплавов можно видеть, что это уже не простое видоизменение структуры плотной упаковки.[1] В III группе мы имеем особые структуры Ga и In, а в IV вполне гомополярную сложную структуру Ge и серого олова. V группа еще интересней. P имеет несколько сложных молекулярных структур; As и Sb обладают, вдобавок, металлической формой, так же, как Bi.

При этой структуре каждый атом имеет трех близких соседей, а следующие три расположены значительно дальше. Соединяя линиями ближайшие атомы, получаем угол, изменяющийся от 97° в As до 93° 50′ в Bi, который все дальше и дальше отходит от угла тетраедра. С более далекими

---

[1] Например, ε и η латунь, Westgren and Phragmen, Phil. Mag., July, 311 (1925).

атомами линии соединений первого атома образуют значительно меньшие углы в 73° 30′ и 81° 40′. Простейшее предположение состоит в том, что эти структуры действительно представляют собой слоевые кристаллические решетки, в которых ближайшие атомы связаны гомополярными связями, а более отдаленные — металлическими. Такая точка зрения подтверждается работой Капицы[1] над изготовлением и магнитными свойствами однокристалльного Bi. Значительная диамагнитность Bi легко объясняется на основании гомополярных связей, а исчезновение диамагнетизма при плавлении и происходящее одновременно с этим уменьшение объема указывают на то, что в жидком состоянии эти связи исчезают. Особенности кристаллов висмута вблизи точки плавления при действии напряжения, приводящие к перемене направлений (111) на $(1\bar{1}\bar{1})$ легко объясняются переменой направления гомополярных связей перед их окончательным разрывом.[2]

Структуры VI группы, металлические Se и Te, указывают на то, что здесь гомополярные связи следует рассматривать как связывающие атомы спиральными цепочками, параллельными тригональным осям, причем связи, удерживающие эти цепи вместе, являются опять металлическими.

Таким образом, среди элементов встречаются чисто металлические структуры, чисто гомополярные структуры, вроде Ge и металлическо-гомополярные структуры с отношением 2:1 и 1:2. Эти промежуточные структуры, поскольку они являются металлическими, проявляют электрические и механические свойства металлов, но в то же время обладают и другими свойствами, зависящими от гомополярных связей. Самым непреложным из этих свойств является магнитная проницаемость. Многие металлы диамагнитны, потому что содержат диамагнитные атомы, но гомополярные вещества диамагнитны в гораздо большей мере

[1] Kapitza. Proc. Roy. Soc. *119*, 358 (1928).

[2] Неопубликованное наблюдения автора над отражением рентгеновских лучей от кристаллов Bi, произведенные в пределах 1° C от точки плавления, показывают, что гипотетическая кубическая решетка Bi, предлагаемая Капицей, весьма мало правдоподобна.

и диамагнетизм их, в противоположность истинным металлам, быстро уменьшается с температурой и исчезает в точке плавления, доказывая этим, что диамагнетизм характерен для кристалла, а не для атома. Надо сказать, что не только металлические элементы подобные Bi и Te обладают диамагнитными свойствами этого типа, но также большое число интерметаллических соединений. Изучение диамагнитных свойств сплавов при обширности этой области, до сих пор носило лишь обрывочный характер, но все же из работ Гонда (Honda) можно сделать несколько убедительных выводов. Я ограничусь рассмотрением одного типа сплавов, так называемых γ-структур, главным образом потому, что этот тип очень хорошо изучен с структурной точки зрения.

Из измерений Гонда вытекает, что γ латунь Cu_5Zn_8 и δ бронза $Cu_{31}Sn_8$, имеющие сходные структуры, обе сильно диамагнитны, тогда как составляющие их основные металлы ни в малейшей мере не обладают этим свойством. [1]

Мне пришло в голову, что это свойство должно зависеть от структуры, и я тотчас же принялся за исследование целого ряда образцов соответственного соединения меди и аллюминия Cu_9Al_{41}, любезно приготовленного для меня д-ром Стокдель (Stockdale) и промеренных д-ром Вебстером (Webster). Этот сплав также оказался сильно диамагнитным во всей области гомогенизации, а имеющиеся данные показывают, что другие смеси CuAl еще более диамагнитны. Это тем более интересно, что сам Al заметно парамагнитен. Отсюда можно вывести совершенно законное заключение, что в этих структурах существуют какие-то силы, вполне аналогичные гомополярным связям, т. е. здесь имеются электронные орбиты, заключающие больше одного атома. Физические свойства γ-структур, которые все сходны между собой, подтверждают то же самое.

В отличие от чистых металлов они чрезвычайно хрупки и отличаются сравнительно малой электропроводностью, но еще сильнее гипотеза гомополярных связей подкрепляется их химическим составом. γ-структуры служат наи-

---

[1] Honda and Endo, J. Inst. Met. 37, 29. (1927).

более замечательным примером электронных законов Юм-Розери (Hume-Rothery), которые были использованы для подтверждения теории полной ионизации атомов в металлическом состоянии. Ячейка содержит 52 атома и если мы примем 1 электрон для Cu, 2 для Zn, 4 для Sn, то увидим, что для соединений Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$ получается 84 электрона, то-есть 21 электрон на 13 атомов. Это правило кажется очень странным с точки зрения обычной ионной химии, но становится вполне разумным, если стать на гомополярную точку зрения. В ячейке с несколькими атомами и некоторым числом полярных связей остается неопределенным, от каких именно атомов структура получает свои связующие электроны. Простейший пример этому мы видим в алмазных структурах, где имеется 8 электронов на два атома, как видно из рядов GeSe, GdAs, ZnSe и CuBr, хотя в последнем случае один из атомов имеет один электрон, а другой 7. Правильность этого взгляда подтверждается далее наблюдением области твердых растворов всех трех соединений. В γ латуни замещение одного атома Cu одним атомом Zn прибавляет один электрон в ячейку; соответственная подстановка одного Al или одного Sn прибавляет 2 и 3 электрона. Отсюда, следовательно, можно ожидать, что подставить Zn будет значительно легче, чем Al, а Al легче, чем Sn; именно это и наблюдается; область растворимости твердых растворов составляет соответственно 8, 4 и $< 0{,}5$ атомных процентов. С другой стороны, замена атома Zn атомом Cu уменьшила число электронов на один и на соответственно большее число в случае Al и Sn.

Если устойчивость структуры зависит от числа гомополярных связей, то это было бы невозможно сделать, и действительно, твердых растворов со стороны меди не образуется. Этого простого примера достаточно, чтобы показать важное значение гомополярных связей для значительного числа интерметаллических соединений, но, очевидно, придется произвести еще значительную экспериментальную работу прежде чем можно будет установить, какие соединения гомополярны и какие нет, а также фиксировать структуру гомополярных связей.

Помимо истинно металлических и металлически-гомополярных соединений, существует еще целый ряд соединений с металлическими свойствами, структура которых уже ближе подходит к ионной. Целый ряд соединений элементов групп S, As и Si с другими металлами имеют структуры с малыми координационными числами, обычно 6, типа NaCl, NiAs, пирита и хлористого кальция. Эти соединения являются соединениями металлов, и обладают, вообще говоря, металлической проводимостью, но сомнительно, чтобы их можно было классифицировать как вещества металлические. По своим электрическим свойствам они сильно разнятся от истинно металлических соединений. Вообще говоря, их электропроводность, вместо того чтобы быть наибольшей, когда вещества взяты в чистом виде, и уменьшаться быстро с появлением следов примесей, показывает как раз обратный эффект: чем чище эти вещества, тем их сопротивление больше; и почти наверное, если бы их можно было получить в абсолютно чистом виде, они оказались бы прозрачными непроводниками. В общем, степень приближения к ионному состоянию зависит от природы отрицательного иона и, в предельном случае, как например, для $\overset{++}{Mg}_2\ \overset{4-}{Pb}$, поляризационный эффект должен быть столь значительным, что вся ионная структура становится весьма неустойчивой. Подобные вещества, если бы их можно было приготовить в чистом виде, почти наверно оказались бы чрезвычайно чувствительными ко всякого рода нарушающим их строение воздействиям, в частности электрическим или световым. Целый ряд минералов, сульфиды и сернистые соединения сурьмы, принадлежат, повидимому, к этому классу. Их механические свойства, в частности наклонность их к раскалыванию, также указывают на их связь с ионными соединениями.

Именно существование в области интерметаллических соединений трех типов — металлического, гомополярного и ионного — сделало правила комбинирования металлов столь малопонятными. Однако, если бы ионные соединения можно было выделить по их электрическим свойствам, а гомопо-

лярные по магнитным, задача сделалась бы значительно более простой.

Законы комбинирования и структуры ионных соединений в настоящее время достаточно установлены трудами Гольдшмидта[1] и Паулинга;[2] гомополярные соединения должны следовать закону Юма-Розери, с различными более или менее сложными отношениями числа электронов к атомам; для чисто же металлических соединений вопрос все еще остается несколько темным, благодаря тому, что структура этих соединений определена лишь в немногих случаях. Из теоретических соображений представляется вероятным, что в этом случае единственным фактором, по которому можно будет определить их состав (composition) и структуру, явятся атомные объемы. В случае приблизительного равенства атомных объемов проявляется тенденция к образованию в широких границах твердых растворов, хотя встречается и правильная структура, как например PdCu типа CsCl. Если же атомные объемы различны, образуются такие соединения, которые допускают достаточно простую ячейку высокой степени симметрии, дающую минимальный объем. Если различие очень велико, образуется целый ряд таких соединений. Особенно ясно это видно на соединениях щелочных металлов с большими атомными объемами. Имеются, например, ряды соединений Cd, Cd_2Li, Cd_6Na и $Cd_{11}K$, для которых пропорция атомов кадмия все увеличивается, чтобы уравновесить быстрое возрастание атомного объема, начиная с Li (22), Na (40) и до K (74) $Å^3$. Эта тенденция встречается во всех соединениях подобного рода, но было бы неправильно настаивать на значении объема раньше чем будет произведено рентгенографическое исследование этих соединений.

Общий обзор природы металлического состояния выдвигает те факторы, которые было бы правильно назвать ме-

---

[1] Ср. статью Гольдшмидта: Строение кристаллов и химический состав. Успехи физ. наук. *9*, 811. 1929. *Ред.*

[2] L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. *51*, 1010 (1929).

таллическими; отделяя их друг от друга, можно с чисто эмпирической точки зрения дать основные характеристики металлических связей. Чтобы притти к какому-нибудь объяснению, необходимо предположить особые металлические связи, отличные от гомополярных, ионных и молекулярных (Ван-дер-Ваальсовских) связей. Металлические связи должны обладать следующими основными свойствами:

1) Они должны действовать между одинаковыми атомами и в то же время между атомами, совершенно отличными от них по строению, с тем единственным ограничением, что большая часть таких атомов должна быть металлическими.

2) Связи должны быть ненаправленными; это доказывается их тождественностью и почти той же силой в жидком состоянии; они должны быть ненасыщенными, т. е. всегда должны допускать возможность наивысших координационных чисел, какие только могут быть осуществлены стереометрически.

Для некоторых сплавов это число доходит до 16.

3) Силы связей должны изменяться обратно пропорционально некоторой высокой степени междуядерного расстояния, что подтверждается чрезвычайной слабостью связей у щелочных металлов с низкой точкой плавления и очень большими атомными объемами, высокой тепловой энергией Ti и малым атомным объемом группы Pt.

4) В равновесии с этими притягательными силами должна иметься еще сила отталкивающая, являющаяся свойством атома, что доказывается постоянством атомного объема при образовании сплавов.

5) Связи должны допускать переход электронов от одного атома к другому, чтобы объяснить электрические свойства.

Чрезвычайное различие в поведении чистых металлов и соединений, с одной стороны, и твердых растворов — с другой, указывает на электрический характер этих связей, зависящий от некоторых определенных и регулярных взаимодействий, причем в этом отношении, в противоположность механическому эффекту, взаимодействие это селективно. Далее, электрический эффект не является

функцией энергии связей, как это видно из крайне малого значения этого эффекта для самых типичных металлов, каковы Ni, Pd и Pt.

Не представляется невозможным осветить эти свойства с точки зрения волновой механики. Ясно, что притягательные силы должны зависеть от взаимодействующих термов и дальше, что эти взаимодействующие термы должны быть отличны от термов, встречающиеся при гомополярных комбинациях, причем это различие, весьма возможно, связано с различием между симметричным и антисимметричным электронным вращением (spin). Некоторый намек на то, что они собой представляют, дается теорией ферромагнетизма Гейзенберга. В случае молекулы H_2 только симметричные термы дают устойчивую комбинацию; но при более сложных атомах возможно, что и антисимметричные термы также могут дать устойчивые состояния. Не делая попыток разрешить эту проблему, — ибо даже в простейшем случае было бы чрезвычайно трудно написать хотя бы самое приближенное волновое уравнение для целого кристалла, — мы все же легко можем усмотреть, что идея взаимодействия может объяснить основные тепловые и механические свойства чистых металлов. Вид кривой атомной плотности является мерилом силы взаимного притяжения, как функции числа электронов, находящихся за последней орбитой (электронным слоем) соответствующей инертному газу.

По высказанному Гундом принципу эквивалентности, неполных и наполненных электронных слоев это естественным образом приводит к минимуму энергии в начале и конце каждого периода из 18 или 32 (т. е. перед и после каждого инертного газа), хотя в конце периодов эффект маскируется гомополярными связями. Большие атомные объемы сходным образом объясняются действительным расположением в пространстве избыточных электронов, причем, обычно, атомные объемы уменьшаются, когда достигается 18-электронный слой. Заполненный 18-электронный слой должен обладать, как было показано для случая Pd, положительно взаимодействующими термами, но максимум взаимодействия достигается с неполной 18-электронной обо-

лочкой. Можно провести также и более соблазнительные аналогии между механическими и термическими свойствами отдельных металлов и их электронным состоянием; например, для марганца мы имеем две очень сложные структуры, которые, если не знать, что Mn элемент, можно было бы принять за структуры сплавов. В самом деле, форма βMn изоморфна с соединением $AlAg_3$. Этот факт и внезапный обрыв кривой атомных объемов на Mn может зависеть от возможности существования двух основных термов с очень сходной энергией, так что этот элемент на самом деле представляет собой сплав двух видов марганца, в различных квантовых состояниях. Брадлей указал мне, что характер аллотропических изменений Mn подтверждает эту точку зрения, так как вместо резкой точки перехода между α и βMn, повидимому, существует при различных температурах равновесие двух форм, замещающих друг друга, согласно температурному равновесию между обоими видами атомов Mn. Подобным же образом максимум на кривой характеристической температуры Ti в первом 18-электронном периоде, который не повторяется до Mo и W в последующих периодах, весьма вероятно связан с тем фактом, что здесь мы имеем дело с укомплектованием III группы для первого случая и IV и V для других.

Электрические свойства представляют много затруднений. С первого взгляда может казаться, что концепция постоянного атомного диаметра для металлического атома, которую необходимо принять в связи с изучением структур металлов и сплавов, несогласима с теорией свободных электронов, которых требует теория электропроводности Зоммерфельда, Гаустона и Блоха. Но наиболее глубоко разработанной теории Блоха, проводящие электроны относятся к кристаллической решетке, как к целому, а не к отдельному атому. Возможно, однако, что одни и те же электроны ведут себя таким образом в электрическом поле, а в условиях статического равновесия с достаточной вероятностью могут считаться прикрепленными к отдельным атомам и обеспечивают сохранение атомного объема. Во всяком случае каждая претендующая на успех теория метал-

лического состояния должна в равной мере объяснять как постоянство атомного объема, так и электрические и магнитные свойства.

Я начал эту статью с намерением дать общий взгляд на природу металлического состояния. В дальнейшем я увидел, что неясность, существующая в этой области зависит в одинаковой мере как от отсутствия систематического экспериментального материала, так и от внутренних трудностей теории. Над металлами и сплавами было произведено громадное количество физических измерений, но лишь немногие из них измерили что-нибудь, кроме случайных свойств отдельных образцов, и относились эти наблюдения, естественно, главным образом к сплавам и смесям металлов, имеющих техническое значение.

Для того, чтобы понять природу металлического состояния и быть способным окончательно проверить ее научно, потребуется гораздо более систематичная и интенсивная работа. Прежде всего требуется произвести структурный термический, микрофотографический и рентгенографический обзор всей области двойных фаз и некоторого числа тройных. В то же время, руководствуясь структурными аналогиями, следовало бы произвести над основными типами соединений и твердых растворов гораздо более тщательные, чем до сих пор, изменения электрических, магнитных и механических свойств.

Без такого фундамента экспериментальных фактов квантовая теория, от которой мы ждем в настоящее время окончательного объяснения природы металлического состояния, будет работать в потемках и накоплять бесполезные формулы с громадной затратой труда. Настоящий доклад, в котором автор давно известные факты располагает в ином порядке и комбинирует их с довольно смелыми предположениями, имеет своей целью подчеркнуть существование общей проблемы металлического состояния и необходимости общими усилиями продвинуть опытные наблюдения для разрешения этой проблемы.