

Исслѣдованія Бриджмена въ области высокихъ давленій.

А. В. Раковский.

ЧАСТЬ III.

ВЗАИМНЫЯ ПРЕВРАЩЕНІЯ ЖИДКИХЪ И ТВЕРДЫХЪ ФАЗЪ.

1.

Наиболѣе интересной и эффектной является та группа работъ Бриджмена, которая касается явленій плавленія, замерзанія и взаимныхъ превращеній твердыхъ фазъ. Число веществъ, изученныхъ уже въ данномъ отношеніи, превышаетъ сотню; во многихъ случаяхъ Бриджмену удалось открыть совершенно новые факты и явленія.

Для изученія плавленія и вообще перехода одной фазы въ другую, Бриджмень употреблялъ троякаго рода приборы. Во всѣхъ приборахъ общими частями были манганиновый манометръ, поршень и бомбочка, стеклянная, мѣдная или стальная, содержащая изслѣдуемое вещество. Поршень, совершенно не дающій просачиванія, снабженъ микровинтомъ, позволяющимъ точно учитывать измѣненія объема Δv системы. Распредѣленіе этихъ важныхъ частей въ приборахъ было различно въ зависимости отъ области температуръ и давленій, въ которой предполагалось работать.

Для среднихъ температуръ и давленій Бриджмень употреблялъ два цилиндра: въ верхнемъ цилиндрѣ находился поршень, въ нижнемъ—манганиновый манометръ и бомбочка съ веществомъ. Въ первыхъ своихъ опытахъ Бриджмень оставлялъ верхній цилиндръ на воздухѣ, нижній—помѣщалъ въ термостатъ. Въ случаѣ разницы температуръ, онъ вводилъ соотвѣтственную поправку, опредѣляемую опытомъ. При аналогичномъ распредѣленіи приборовъ Тамманнъ, работавшій до 3000—4000 атмосферъ, не вводилъ указанной поправки. Въ послѣдующихъ своихъ опытахъ Бриджмень помѣщалъ также и верхній цилиндръ въ термостатъ.

Приборъ для низкихъ давленій и температуръ (до 80°) и состоялъ изъ трехъ цилиндровъ: верхняго съ поршнемъ, средняго съ манометромъ и небольшого нижняго цилиндра съ бомбочкой; этотъ послѣдній

цилиндръ помѣщался въ охладительную смѣсь изъ эфира и твердой углекислоты въ Дьюаровскомъ сосудѣ. Въ обоихъ приборахъ цилиндры соединялись трубами, и давленіе передавалось при помощи керосина или газоліна.

Для высокихъ давленій и температуръ, значительно выше комнатной, приборъ состоялъ изъ одного цилиндра, такъ какъ давленій выше 12000 кгр./кв. сант., особенно при высшихъ температурахъ, никакія трубы не выдерживали.

Детали приборовъ и способы ихъ испытанія, пріученія и сборки изложены въ первой статьѣ настоящаго очерка.

Изученіе явленій плавленія и взаимныхъ переходовъ твердыхъ фазъ существенно облегчается, по сравненію съ изученіемъ свойствъ жидкостей, тѣмъ, что здѣсь процессъ превращенія сопровождается измѣненіемъ объема Δv при постоянныхъ давленіи и температурѣ. Слѣдовательно, все найденное опытомъ Δv падаетъ на изучаемое превращеніе фазъ; цѣлый рядъ поправокъ, или замѣняющій ихъ параллельный опытъ со сталью¹⁾ здѣсь отпадаетъ. Опытъ ведется такъ. Послѣ сборки прибора постепенно вгоняютъ гидравлическимъ прессомъ поршень внутрь цилиндра. При помощи микровинта опредѣляютъ измѣненіе объема системы (по величинѣ углубленія поршня и его поперечному сѣченію, здѣсь вводится въ конечномъ результатѣ поправка на упругое измѣненіе поршня подъ вліяніемъ давленія и температуры). Послѣ 15 — 20 минутъ ожиданія для разсѣянія теплоты сжатія производятъ отсчетъ манометра. На оси абсциссъ откладываютъ давленіе, на оси ординатъ—положенія поршня. Допустимъ, что изслѣдуемое вещество—жидкая вода. Пока происходитъ при данной температурѣ только сжатіе жидкой воды, всякому смѣщенію поршня соотвѣтствуетъ повышеніе давленія (кривая *ab*). Когда же вода начнетъ замерзать, приходится для поддержанія постояннаго давленія углублять поршень. Получаемъ рѣзкое измѣненіе объема системы (прямая *bc*) при постоянныхъ давленіи и температурѣ. Когда вся вода замерзнетъ, опять всякому движенію вглубь поршня будетъ отвѣчать возрастаніе давленія (кривая *cd*). При уменьшеніи давленія, т.е. при постепенномъ движеніи поршня вверхъ, мы опишемъ въ обратномъ порядкѣ ту же кривую *dcba*. Этимъ методомъ мы одновременно получаемъ всѣ необходимыя данныя для изученія процесса превращенія фазъ: давленіе, температуру и измѣненіе объема.

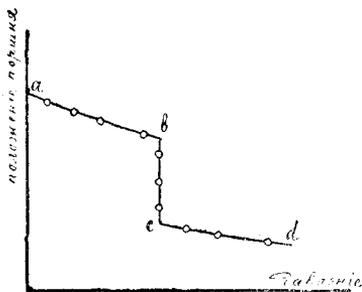


Рис. 1.

¹⁾ См. вторую статью о свойствахъ жидкостей.

Результаты считаются хорошими, если переходъ отъ ab къ cd дѣйствительно рѣзокъ и не малъ. Если исходить изъ жидкой фазы, то очень часто картина нѣсколько затемняется тѣмъ фактомъ, что жидкую фазу легко переохладить; кривая ab не обрывается въ b , а продолжается нѣсколько дальше (иногда на 1000 и больше атмосферъ), потомъ, когда начинается процессъ замерзанія, происходитъ рѣзкій и внезапный скачекъ въ давленіи (возвращеніе въ точку b). Такой скачекъ въ давленіи, въ особенности въ области высокихъ давленій, чрезвычайно вредно отзывается на прочности прибора и точности его показаній. Описанныхъ вредныхъ явленій вовсе не бываетъ, если мы движемся въ обратномъ направленіи, т.-е. изучаемъ плавленіе. Такъ какъ твердую фазу нельзя перегрѣть, по отношенію къ жидкой, то скачекъ происходитъ всегда въ c ; кривая cd не можетъ быть продлена влѣво. Кроме того, приборы работаютъ гораздо лучше, когда мы идемъ отъ вышихъ давленій къ низшимъ (вліянія пріученія металла къ высокимъ давленіямъ).

Въ виду сказаннаго, Бриджменъ, какъ правило, дѣлалъ отсчеты необходимыхъ величинъ при плавленіи, а не при замерзаніи вещества.

По найденнымъ опытамъ давленія p , температурѣ t и измѣненіи объема Δv при превращеніи фазъ, Бриджменъ вычислялъ: 1) скрытую теплоту плавленія (или перехода одной твердой фазы въ другую) ΔH , по уравненію Клапейрона.

$$\Delta H = T \Delta v \frac{dp}{dt}$$

гдѣ T —абсолютная температура превращенія фазъ при данномъ давленіи, а $\frac{dp}{dt}$ опредѣляется изъ кривыхъ (p, t) превращенія (напримѣръ, кривыхъ плавленія);

2) механическую работу превращенія

$$\Delta R = p \Delta v,$$

3) измѣненіе внутренней энергіи вещества при переходѣ изъ одной фазы въ другую

$$\Delta E = \Delta H - p \Delta v;$$

Разсмотримъ теперь рядъ наиболѣе интересныхъ результатовъ, полученныхъ Бриджменомъ.

2.

Ртуть.

Для ртути найдена одна только твердая фаза, соотвѣтственно чему мы имѣемъ только одну кривую плавленія ртути.

Измѣненіе объема при замерзаніи ртути незначительно, всего 3% отъ всего ея объема. Величина $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ при обыкновенномъ давленіи 196,4, при 12000 кгр./кв. сант. = 199,3. Эти цифры показываютъ насколько кгр. надо повысить давленіе, чтобы температура замерзанія повысилась на 1°. Въ таблицѣ I приведены нѣкоторые данныя, полученныя для ртути.

Т А Б Л И Ц А I.

Температура замерзанія.	Давленіе кгр./кв. сант.	Δv для грамма Hg въ куб. сант.	ΔH скрытая теплота плавленія, гр. кал. для грамма Hg.
— 40°	1	0,002534	2,720
— 30°	1740	0,002526	2,828
— 20°	3710	0,002515	2,939
— 10°	5670	0,002492	3,025
0°	7640	0,002454	3,103
+ 10°	9620	0,002393	3,149
+ 20°	11600	0,002311	3,163

На рисунокѣ 2 показаны кривая плавленія (p, t) и кривая измѣненія объема при замерзаніи ртути для разныхъ давленій¹⁾. Слѣдуетъ обратить вниманіе на послѣднюю кривую: къ оси давленій она обращена своею вогнутостью. Весьма важенъ также рисунокъ 3, показывающій изотермы жидкой и твердой ртути. Кривыя AB и $A'B'$ суть пограничныя кривыя области, гдѣ ртуть не можетъ существовать въ видѣ одной фазы, а немедленно раздѣляется на жидкую и твердую фазы. Къ этимъ рисункамъ 2 и 3 мы еще вернемся въ концѣ статьи, когда будемъ говорить о теоріяхъ твердаго и жидкаго состояній.

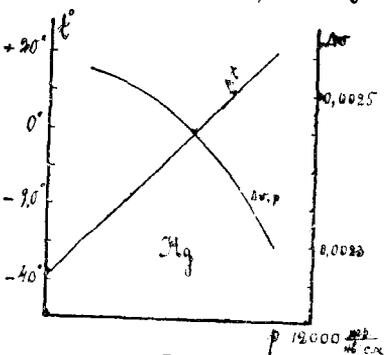


Рис. 2.

Температуры плавленія ртути при разныхъ давленіяхъ были опре-

¹⁾ Для первой кривой масштаб слѣва, для второй ($\Delta v, p$)—справа.

дѣлены еще измѣреніемъ электрическаго сопротивленія ртутнаго капилляра. Детали этого способа описаны въ статьѣ о методикѣ опытовъ Бриджмена. Электрическій способъ опредѣленія p и t^0 кривой плавленія точнѣ „поршневого“ способа, но, къ сожалѣнію, онъ годится

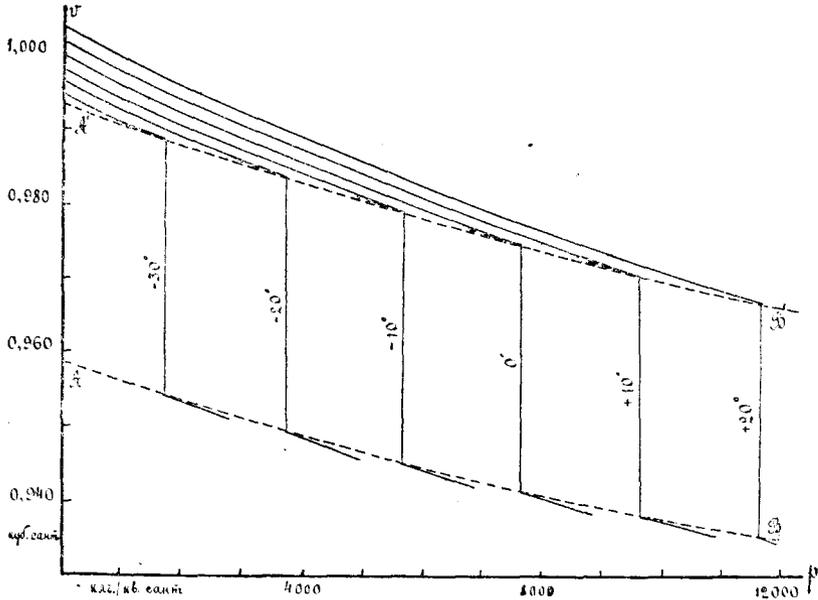


Рис. 3.

только для ртути, но не для воды и ряда другихъ веществъ; кромѣ того онъ не даетъ третьей важной величины—измѣненія объема при плавленіи. При замерзаніи ртути происходитъ рѣзкое паденіе (до 1,3) электрическаго сопротивленія ея: такъ, при $-15,1^0$ и 5450 кгр./кв. сант. электрическое сопротивленіе жидкой ртути 0,863, твердой—0,258; за единицу принято электрическое сопротивленіе того же столбика ртути при $-15,1^0$ и атмосферномъ давленіи ¹⁾.

3.

В о д а.

Первое, изученное Бриджменомъ, вещество—ртуть—дало очень простую картину явленій плавленія, второе же вещество—вода,—напротивъ, дало чрезвычайно сложную и интересную картину.

¹⁾ Интересенъ способъ Бриджмена опредѣленія Δv при замерзаніи ртути при обыкновенномъ давленіи. Способъ этотъ состоитъ во взвѣшиваніи подъ сѣроуглеродомъ замершей ртути при постепенномъ повышеніи температуры сѣроуглерода (взвѣшиваніе черезъ каждыя $1,2^0$). Кажущійся вѣсъ ртути при повышеніи температуры правильно падаетъ, но въ моментъ плавленія объемъ ртути рѣзко увеличивается, и вѣсъ ея рѣзко падаетъ. Такъ, 140 граммъ ртути во время плавленія теряетъ въ вѣсъ 0,6 грамма. По этой потерѣ въ вѣсъизмѣненіе объема при плавленіи ртути при атмосферномъ давленіи вычисляется въ 0,002534 куб. сант. (среднее).

ніемъ. Эта кривая замѣчательна тѣмъ, что она идетъ сверху внизъ, что стоитъ въ тѣсной связи съ тѣмъ фактомъ, что удѣльный объемъ льда I больше удѣльнаго объема жидкой воды. При повышеніи, слѣдовательно, давленія температура замерзанія воды понижается по сложному закону: при атмосферномъ давленіи $dp/dt = 138,5$ при 2000 атмосферахъ $dp/dt = 74$. Эти цифры показываютъ, насколько атмосферъ надо повысить давленіе вблизи 0° и -20° , чтобы понизить температуру замерзанія на 1° . Измѣненіе объема Δv при плавленіи льда I тѣмъ больше, чѣмъ выше давленіе (при 1 кгр./кв. сант. $\Delta v = 0,900$ куб. сант. при 1970 кгр./кв. сант. $\Delta v = 0,1313$ куб. сант. для 1 грамма воды), что объясняется большею сжимаемостью воды, чѣмъ льда. Устойчивая часть кривой I—L оканчивается въ B, но ее можно продолжить въ область льда III (вода и ледъ I неустойчивы на отрѣзкѣ Bd)¹⁾.

Кривая взаимнаго превращенія льдовъ I и III (кривая I—III, BC—на рис. 5). Тамманъ получилъ ледъ III повышеніемъ давленія на ледъ I до 2500 кгр./кв. сант. при низкихъ температурахъ до $V-60^\circ$ и послѣдующимъ повышеніемъ температуры. Бриджменъ производилъ высокое давленіе на воду при 22° и затѣмъ, отпуская давленіе, приходилъ на кривую равновѣсія I—III. Кривая I—III интересна тѣмъ, что ее легко продолжить въ неустойчивую для нея область льда II (отрѣзокъ Cc) въ тройной точкѣ C температура— $34,7^\circ$, давленіе 2170 кгр./кв. сант., точка же c лежитъ около -70° , слѣдовательно, ледъ III можно переохладить на 35° . Скорость реакціи превращенія льдовъ I и III очень своеобразна. Дѣйствуя давленіемъ на ледъ I, мы должны значительно превысить давленіе равновѣсія, чтобы заставить ледъ I превратиться въ ледъ III. При высшихъ температурахъ ледъ I встрѣчаетъ продолженіе кривой AB и здѣсь плавится въ жидкую воду, повинувась общему закону, согласно которому твердую фазу нельзя перегрѣть по отношенію къ жидкой фазѣ. Если ледъ III образовался, то при отпусканіи давленія реакція I \rightleftharpoons III выше -30° происходитъ очень быстро, иногда можно слышать рѣзкій звукъ въ аппаратѣ, обусловленный внезапнымъ измѣненіемъ объема. Но при температурахъ ниже -30° реакція идетъ очень медленно и практически невозможно непосредственно измѣрить разницу объемовъ Δv льдовъ I и III при низкихъ температурахъ. Для опредѣленія значеній Δv вдоль кривой BC Бриджменъ описывалъ слѣдующій циклъ (рис. 6).

Срединная линія есть кривая равновѣсія I—III (кривая BC рисунка 5), слѣва отъ нея—область льда I, справа—область льда III. Исходимъ изъ льда I въ точкѣ 1. Держа температуру постоянной, вдвигаемъ поршень вглубь, каждый разъ точно отмѣчая его положе-

¹⁾ Координаты тройной точки B: $t = -22^\circ, 0$, $p = 2115$ кгр./кв. сант.; точка b лежитъ при t° около -28° .

Кривая плавления льда III (кривая III—L, BE на рис. 5) принадлежит къ очень труднымъ для опредѣленія кривымъ въ виду большой медленности реакціи, малымъ значеніямъ Δv ²⁾ и большой скрытой теплотѣ перехода. При -22° и 2115 кгр./кв. сант. (точка B) $\Delta v = 0,0466$ к. с., $\Delta H = 50,9$, при $-17,0^{\circ}$ и 3530 кгр./кв. сант. (точка E), $\Delta v = 0,0231$ и $\Delta H = 61,4$. При замерзаніи воды въ ледъ III, слѣдовательно, объемъ воды сокращается на 2—4%.

Кривая превращенія льдовъ I и II (кривая I—II, CD на фиг. 5).

Ледъ II интересенъ тѣмъ, что область его устойчивости со всѣхъ сторонъ окружена областями льдовъ, и слѣдовательно, онъ непосредственно не плавится. Получается ледъ II изъ льда I сильнымъ повышеніемъ давленія при низкихъ температурахъ. Для того, чтобы вызвать образованіе льда II, надо первый разъ превысить давленіе равновѣсія на 1000 клг. Кривая I—II не можетъ быть продолжена въ область льда III. Здѣсь мы имѣемъ рѣдкій случай, когда одну твердую фазу (ледъ II) нельзя перегрѣть относительно другой (льда III), подобно тому, какъ нельзя перегрѣть вообще твердую фазу по отношенію къ жидкой. Въ точкѣ C ледъ II немедленно превращается въ ледъ III, и при повышеніи температуры мы переходимъ съ кривой I—II на кривую I—III. Кривая I—II прослѣжена до 80° . При экстраполированіи эта кривая встрѣчаетъ абсолютный нуль температуры при нулевомъ давленіи. Ледъ II плотнѣе льда I; при превращеніи льда I въ II объемъ уменьшается процентовъ на 22, при чемъ выдѣляется теплота ($\Delta H = 8 - 10$ кал.). Внутренняя энергія льда II больше энергіи льда I.

Кривая превращенія льдовъ II и III (кривая II—III CF на фиг. 5) чрезвычайно трудна для изученія. Открытіе этой кривой (подтвержденное впоследствии Тамманномъ) рѣшаетъ споръ между Тамманномъ и Роозебумомъ въ пользу послѣдняго: точка C — несомнѣнно, тройная точка. Причина большой трудности изученія этой кривой лежитъ въ весьма небольшой разницѣ уд. объемовъ льдовъ II и III (около 1,5—2%). Искать ее, пользуясь разрывомъ сплошности въ кривой ($\Delta v, p$), (фиг. 1) нельзя. Бриджменъ при изученіи этой кривой держалъ поршень въ неподвижномъ положеніи, а измѣнялъ температуру системы и искалъ разрыва (скачка) въ кривой (p, t). Опредѣленіе же значеній Δv для этой кривой было сдѣлано при помощи сложныхъ цикловъ въ областяхъ льдовъ II, III и V. Уд. объемъ льда II меньше объема льда III, такъ же, какъ и внутренняя энергія его. Теплота поглощается, когда ледъ II превращается въ ледъ III.

Кривая превращенія льдовъ III и V (кривая III—V EF на фиг. 5). Ледъ III можетъ существовать въ области льда V и

²⁾ Тамманнъ для этой кривой не опредѣлилъ Δv .

обратно вблизи разделяющей эти области кривой III—V. Для того, чтобы вызвать превращение III \rightleftharpoons V, необходимо превысить давление для реакции III \rightarrow V и сильно же понизить его для реакции V \rightarrow III, чѣмъ давление равновѣсія. Но если въ данномъ приборѣ были уже разъ оба льда, то реакція III \rightleftharpoons V происходитъ безъ затрудненій. Эта реакція весьма замѣчательна по своей скорости. При -20° она моментальна, взрывообразна (explosive), при -35° реакція заканчивается при прочихъ равныхъ условіяхъ черезъ нѣсколько часовъ. Реакція превращенія льдовъ III \rightleftharpoons V обладаетъ огромнымъ температурнымъ коэффициентомъ.

Разница уд. объемовъ этихъ льдовъ достигаетъ до 5,5%; скрытая теплота превращенія очень мала,—меньше одной калоріи.

Кривая превращенія льдовъ II и V (кривая II—V, *FG* на рис. 5).

Ледъ II не можетъ быть перегрѣтъ относительно льда V; при повышеніи температуры или давления, отвѣчающихъ кривой *FG*, ледъ II тотчасъ же превращается въ ледъ V. Скорость превращенія II \rightarrow V тоже быстро измѣняется съ температурой. Координаты точки *F*: $t = 24,3^{\circ}$, $p = 3510$ кгр./кв. сант., точки *G*: $t = -34^{\circ}$, $p = 4200$ кгр./кв. сант.

Кривая плавленія льда V (кривая V—I, *EH* на фиг. 5). Очень интересна исторія открытія льда V. Ледъ VI былъ открытъ раньше льда V. Бриджменъ, изучая кривую плавленія льда VI, дошелъ до температуры -8° . Обычная картина хода поршня и давления при этомъ показана на Рис. 7. По мѣрѣ углубленія поршня давление правильно возрастаетъ (*AB*), въ *B*—жидкая вода замерзаетъ въ ледъ VI, давление слегка понижается до *b* и остается постояннымъ при углубленіи поршня до *C*, въ *C* уже вся вода замерзаетъ въ ледъ VI, дальнѣйшее углубленіе поршня вызываетъ быстрый и правильный ростъ давления (кривая *C*).

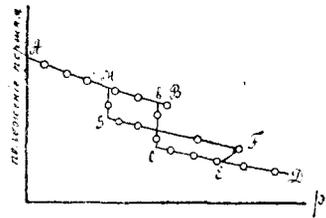


Рис. 7.

При постепенномъ снятіи давления (выниманіе поршня) получаютъ тѣ же кривыя въ обратномъ порядкѣ. Давленіе, отвѣчающее *bC*, есть давленіе равновѣсія воды и льда VI при -8° . Въ одномъ изъ опытовъ при обратномъ движеніи поршня въ точкѣ *E* произошло внезапное повышение давленія до *F*, а потомъ былъ описанъ новый путь *FGH*. На пути *EF* образовался новый ледъ V изъ льда VI; на пути *GH* ледъ V плавился въ жидкую воду. Та же картина была получена и при -6° . Въ обоихъ случаяхъ послѣ вскрытія прибора оказалось, что стеклянная бомбочка, въ которой была вода, расколота благодаря внезапному повышенію давленія въ *F*. Для повторныхъ

опытовъ была взята мѣдная бомбочка: но льда V не получилось вовсе, и кривую плавленія льда VI можно было безпрепятственно изучить до -20° (кривая HL_1 фиг. 5). Черезъ два мѣсяца Бриджмень вернулся къ опытамъ получения льда V; оказалось, что необходимымъ условіемъ образования такого было употребленіе стеклянной бомбочки. Впослѣдствіи Бриджмень получалъ ледъ V, бросая въ мѣдную бомбочку кусокъ стекла. Въ этихъ условіяхъ ледъ V всегда образуется изъ льда VI, изъ жидкой воды онъ въ первый разъ никогда не образуется. Но если въ данномъ приборѣ ледъ V былъ уже разъ, то онъ значительно легче получается и можетъ быть полученъ даже изъ жидкой воды.

Послѣ того, какъ ледъ V былъ полученъ и была изучена кривая $V-L$, Бриджмену пришлось искать и изучать кривыя $III-V$ и $II-V$, и тогда оказалось, что наиболѣе легкій путь получения льда V via ледъ II; правда, при этомъ надо работать съ низкими температурами (-60°).

Кривая плавленія $V-L$ прослѣжена въ предѣлахъ отъ 0° до -21° и отъ 6380 до 3000 кгр./кв. сант. Ея устойчивая часть простирается отъ H до E (координаты E : 3530 кгр./кв. сант. и $-17^{\circ},0$). Эту кривую можно продолжить въ область льда III, гдѣ, слѣдовательно, ледъ V, будучи неустойчивымъ, плавится въ воду, тоже неустойчивую здѣсь. Интересно отмѣтить, что экстраполированіе кривыхъ ABb и HEe приводит къ лабильной тройной точкѣ $L-I-V$, въ области льда III, но реализовать на опытѣ эту точку не удалось.

Уд. объемъ льда V меньше уд. объема воды при 0° на 5,27%, при -20° на 8,28%, скрытая теплота плавленія его 60—70 калорій.

Кривая превращенія льдовъ V и VI (кривая $V-VI$ HM на рис. 5) замѣчательна своею почти вертикальностью, ея верхній конецъ H отвѣчаетъ 0° и 6380 кгр./кв. сант., нижній прослѣженъ до -25° и 6365 кгр./кв. сант. Въ виду ея вертикальности, скрытая теплота превращенія $V \rightleftharpoons VI$ ничтожна (меньше 0,2 кал.). Разница уд. объемовъ этихъ льдовъ достигаетъ до 3,8%. Здѣсь мы имѣемъ также рѣзкое паденіе скорости превращенія съ уменьшеніемъ температуры: вблизи H реакція идетъ очень быстро, при -25° нѣтъ возможности прослѣдить реакцію до конца.

Кривая плавленія льда VI (кривая $VI-L$ NK на рис. 5) прослѣжена на протяженіи 16000 кгр./кв. сант. Ея предѣлы: около -20° и 4500 кгр./кв. сант. (точка L') и $-76,35^{\circ}$ и 20670 кгр./кв. сант. Ледъ VI былъ открытъ при изученіи сжимаемости воды и ртути. При температурахъ выше 0° получались неправильности, настолько большія, что ихъ нельзя было объяснить явленіями замерзанія ртути. Предположеніе, что выше 0° подъ вліяніемъ высокихъ давленій вода замерзаетъ, подтвердилось послѣдующими опытами.

Т А Б Л И Ц А II.
Плавление льда VI.

t°	p ккг./кв. сант.	v куб. сант./гр.	$p dv$	ΔH гр. кал. на гр.	ΔE
— 15,0	4790	0,0980	10,99	59,0	48,0
0	6360	0,0916	13,66	70,4	56,7
+ 20	9000	0,0751	15,84	76,6	60,8
+ 40	12390	9,0590	17,14	81,7	64,6
+ 60	16690	0,0477	18,68	90,5	71,8
+ 67,5	18500	—	—	—	—
+ 76,35	20670	—	—	—	—

Выше 60° и 16690 кгр./кв. сант. ошибки опыта, благодаря явлениям послѣдствій и гистерезиса, дѣлали невозможнымъ точное опредѣленіе Δv ¹⁾.

Итакъ, при 20670 кгр./кв. сант. вода замерзаетъ при $+76,35^{\circ}$; несомнѣнно, такой ледъ можетъ быть названъ *горячимъ льдомъ*.

Въ ученіи о фазахъ весьма важную роль играютъ тройныя точки (для системъ съ однимъ компонентомъ). Въ тройной точкѣ должны сойтись три кривыя, и въ этой точкѣ три фазы находятся въ равновѣсіи. Координаты пяти тройныхъ точекъ были очень точно опредѣлены Бриджменомъ. Мы приведемъ ихъ здѣсь всѣ въ виду ихъ важности. Въ первой графѣ таблицы III указаны фазы, которыя находятся въ равновѣсіи въ данной тройной точкѣ.

Относительно надежности результатовъ, полученныхъ Бриджменомъ, необходимо сказать, что эти результаты подвергались различному контролю. Прежде всего, рѣдкая кривая изучена въ одномъ и томъ же приборѣ. При высокихъ давленіяхъ очень часто ломаются отдѣльныя части прибора, которыя приходится замѣнять новыми, не-

¹⁾ Манганиновый манометръ былъ провѣренъ сравненіемъ съ первичнымъ манометромъ до 13000 кгр./кв. сант. Показанія манганиноваго манометра были экстраполированы выше этого давленій. Если въ будущемъ будетъ построенъ первичный манометръ для давленій выше 13000 кгр./кв. сант. и окажется, что измѣненіе съ давленіемъ электрическаго сопротивленія манганиновой проволоки не линейно выше 13000 кгр./кв. сант., то нетрудно будетъ ввести соответственныя поправки въ цифры Бриджмена.

Т А Б Л И Ц А Ш.

Ф а з ы.	Координаты тройной точки.		Изменение объема Δv при превращении двух фазъ въ тройной точкѣ, куб. сант./гр.						Буквенное обозначение тройной точки на чертежѣ 5.
	Температура.	Давленіе кгр./кв. сант.							
I—III—L	-22,00	2115	III→L	0,0466	L→I	0,1352	III→I	0,1818	B
II—III—I	-34,7	2170	II→III	0,0215	III→I	0,1963	II→I	0,2178	C
V—III—L	-17,0	3580	V→III	0,0547	III→V	0,0241	V→L	0,0788	E
V—II—III	-24,3	3510	V→II	0,0401	II→III	0,0145	V→III	0,0546	F
VI—V—L	+0,16	6380	VI→V	0,0389	V→L	0,0527	VI→L	0,0916	H

рѣдко портится весь приборъ. Если смѣна приборовъ не отражается на ходѣ получаемыхъ цифръ, то это служитъ большой гарантіей того, что исследователь вполне овладѣлъ методомъ. Главнѣйшимъ, однако, контролемъ являются тройныя точки. Въ тройной точкѣ должны пересѣчься три кривыя въ предѣлахъ ошибокъ опыта, далѣе, въ тройной точкѣ должны имѣть мѣсто слѣдующія соотношенія между Δy и ΔH для каждаго двухъ фазъ:

$$\Delta v_{I-II} + \Delta v_{II-III} = \Delta v_{I-III},$$

$$\Delta v_{I-II} + \Delta v_{II-III} = \Delta v_{I-III}.$$

Особенно тяжелъ этотъ контроль для ΔH , такъ какъ для вычисленія ΔH мы пользуемся производной $\frac{\partial p}{\partial t}$, гдѣ всякая ошибка въ опытныхъ данныхъ усиленно сказывается. Конечно, полученные результаты расходятся, но это расхождение невелико и полностью лежитъ въ предѣлахъ ошибокъ опыта. Кромѣ самаго существованія тройной точки, весьма важенъ фактъ возможности продолжить рядъ кривыхъ по ту сторону тройной точки. Этотъ фактъ безусловно доказываетъ, что данная точка дѣйствительно есть точка пересѣченія кривыхъ, а не случайная точка рѣзкаго изгиба одной аналитической кривой, наличность же различныхъ кривыхъ доказываетъ существованіе различныхъ фазъ вещества ¹⁾.

¹⁾ На различіе между точкой пересѣченія двухъ аналитически различныхъ кривыхъ отъ случайной точки рѣзкаго изгиба одной кривой, необходимо указывать въ виду весьма частаго злоупотребленія рѣзкими изгибами въ кривыхъ; такъ, въ ученіи объ адсорбціи рѣзкіе изгибы въ кривыхъ трактуются какъ точки пересѣченія, хотя ни разу не удалось продолжить одну изъ предполагаемыхъ кривыхъ въ неустойчивую область.

Слѣдуетъ отмѣтить, что никогда не удастся продолжить всѣ три кривыя по ту сторону тройной точки. Во всякой тройной точкѣ, по крайней мѣрѣ одна кривая не можетъ быть продолжена, напр., кривая II—III въ область V, кривая II—V въ область III и т. д.

На вопросъ, дѣйствительно ли новооткрытыя Тамманномъ и Бриджменомъ фазы воды тверды, т.-е. суть льды, мы должны отвѣтить утвердительно. Наиболѣе сильное доказательство дано Тамманномъ: онъ охлаждалъ ледъ III въ жидкомъ воздухѣ и быстро вскрывалъ приборъ. Выброшенный наружу ледъ III (болѣе плотный) превращался въ ледъ I съ рѣзкимъ увеличеніемъ объема. Для льда VI Бриджменъ доказалъ его твердую природу опредѣленіемъ электропроводности. При замерзаніи водопроводной воды въ ледъ VI токъ прекращался.

Изслѣдованія Бриджмена вызвали возраженія Тамманна. Тамманнъ продолжаетъ настаивать, что расхожденіе кривыхъ *af* и *cf* (фиг. 4) дѣйствительно существуетъ и что *f* не есть тройная точка. Повторивъ свои опыты, Тамманнъ нашелъ кривую II—III, но помѣщаетъ ее выше кривой *fg*. Существованіе кривыхъ *af* и *cf*, случайное образованіе льда IV и нѣкоторые другіе опытные факты приводятъ Тамманна къ весьма оригинальной и рискованной идеѣ. Согласно Тамманну, на ряду съ главными фазами воды, льдами I, II, III и т. д., существуютъ еще разновидности этихъ фазъ. Такъ, онъ насчитываетъ въ конечномъ результатѣ, кромѣ обычнаго льда I, еще 6 его разновидностей. Онѣ существуютъ въ той же области льда I, весьма немногимъ отличаются отъ него по своему удѣльному объему и плавятся на $0^{\circ},10$ — $5^{\circ},2$ ниже. Ледъ IV принадлежитъ къ той же группѣ и, быть можетъ, тождественъ со льдомъ I. Ледъ III имѣетъ разновидность III: при 2512 — 2513 клг./кв. сант. ледъ III плавится при $-17^{\circ},4$, ледъ III при $-19^{\circ},9$.

Бриджменъ рѣшительно и, думается, вполне рационально, не соглашается съ Тамманномъ. Подвергнувъ критикѣ методъ Тамманна, Бриджменъ показываетъ, что отличія разновидностей льдовъ лежатъ полностью въ предѣлахъ ошибокъ опыта. Нѣтъ пока ни одной цифры для разновидностей, которая бы вышла за эти предѣлы.

Кромѣ ртути и воды, Бриджменъ изучилъ еще цѣлый рядъ неорганическихъ веществъ, изъ которыхъ около 100 веществъ дали только одну твердую фазу, подобно ртути, и около 30 веществъ оказались полиморфными. Подробныя свѣдѣнія пока сообщены только объ 11 веществахъ (не считая ртути и воды), объ остальныхъ имѣется предварительное сообщеніе.

Углекислота прослѣжена въ предѣлахъ отъ $-56^{\circ},6$ до $+93^{\circ},5$ и до 12000 клг./кв. сант. Опытныя данныя Тамманна согласно Бриджмену невѣрны. Углекислота даетъ одну только твердую фазу. Координаты кривой перехода фазъ CO_2 любопытны тѣмъ, что до 6000

к.г./кв. сант. мы имѣемъ плавленіе твердой углекислоты, выше 6000 к.г./кв. сант. испареніе ея (возгонку, такъ какъ температура перехода выше критической 31°):

$p =$	1,6	1000	3000	5000	6000	8000	10000	12000	к.г./кв. с.
$t^{\circ} =$	-56,6	-37,3	-5,5	+21,4	+33,1	+55,2	+75,4	+93,5	

Орто-Крезоль диморфенъ и интересенъ тѣмъ, что всѣ его превращенія очень медленны; жидкій орто-крезолъ можно переохлаждать на 50° и можно превысить давленіе равновѣсія на 4500 к.г./кв.

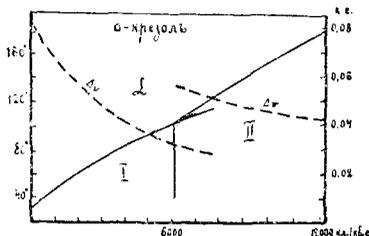


Рис. 8.

сант. безъ вызова кристаллизаціи. Чрезвычайно медленно идетъ превращеніе твердыхъ фазъ I и II (рис. 8). При давленіи 6100 к.г./кв. сант. и $103^{\circ},2$ мы имѣемъ тройную точку. При температурѣ на $2^{\circ},4$ ниже тройной точки равновѣсія между I и II устанавливается черезъ часъ. При $95^{\circ},4$ опредѣлить давленіе равновѣсія уже не удалось.

На рис. 8 прерывистыя кривыя показываютъ, какъ измѣняется Δv (разность удѣльныхъ объемовъ двухъ фазъ) съ давленіемъ. Масштабъ Δv показанъ справа.



Рис. 9.

Фосфоръ, даетъ нѣсколько твердыхъ фазъ со сложными и не вполне еще изученными отношеніями между ними. На рис. 9 показаны результаты опытовъ Бриджмена. Форма II не можетъ быть краснымъ фосфоромъ (I—желтый фосфоръ), такъ какъ она получается при низкихъ температурахъ и Δv для I—II слишкомъ мало, чтобы II могло быть краснымъ фосфоромъ. Превращеніе I—II идетъ очень медленно; въ этомъ отношеніи фосфоръ занимаетъ второе мѣсто послѣ ортокрезола.

Иногда при температурахъ выше 175° плавленіе желтаго фосфора (I) дѣлается нерѣзкимъ и неправильнымъ; въ этихъ случаяхъ, какъ показало вскрытіе прибора, образуется нѣкоторое количество краснаго фосфора.

Установить условія образованія краснаго фосфора Бриджмену не удалось. Во время этихъ изслѣдованій была открыта новая модификація фосфора, которая образуется при 200° и 12000—13000 к.г./кв. сант. Въ моментъ образованія этой модификаціи давленіе внезапно падаетъ до 4000 к.г./кв. сант., давленія, значительно низшаго, нежели давленіе плавленія желтаго фосфора при 200° . Новая форма фосфора представляетъ собою сѣровато-черную, графито-подобную массу; она устойчива на воздухѣ, съ трудомъ зажигается, не взрываетъ при

ударѣ молоткомъ (красный фосфоръ взрываетъ) и хорошо проводить электрическій токъ. Плотность новаго сѣраго фосфора—2,69, плотность краснаго—2,34, желтаго—1,9. При нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ сѣрый фосфоръ испаряется, а въ холодныхъ частяхъ трубки откладывается желтый и красный фосфоръ.

Судя по плотности, устойчивой формой фосфора надо считать сѣрый фосфоръ; остальные формы неустойчивы. Если это такъ, то здѣсь мы впервые наблюдаемъ обратимые процессы между неустойчивыми формами (I и II) и необратимые — между устойчивой и неустойчивой формами (сѣрымъ и желтымъ фосфоромъ).

	Температура плавления при	
	1	12000 клг. кв. сант.
Ртуть		22°
Вода	0	+38
Калій	62,5	179,6
Натрій	97,5	177,2
Углекислота	—56,6	93,5
Хлороформъ	—61,0	107,9
Анилинъ	—6,4	165,3
Нитробензолъ	5,6	198,6
Дифениламинъ	54,0	212,9
Бензолъ	5,4	204,2 (11000 к./кв. сант.)
Четырехлористый углеродъ I	—22,6	211,9 (9000 к./кв. сант.)
Орто-крезолъ I	30,8	118,1 (8000 к./кв. сант.)
Орто-крезолъ II	—	175,9
Фосфоръ I	44,2	191,9 (6000 к./кв. сант.)

На этомъ мы закончимъ обзоръ отдѣльныхъ веществъ, изученныхъ Бриджменомъ; для ряда другихъ веществъ ограничимся небольшою табличкой IV, показывающей температуры плавленія при 1 и 12000 клг./кв. сант., и сборнымъ рисункомъ 10.

виду огромной вязкости вещества и большой внешней работы, которая должна затрачиваться, если твердая фаза плавится съ увеличеніемъ объема (подчасъ значительнымъ) подъ высокимъ давленіемъ. Однако, и здѣсь не найдено исключеній; повидимому, въ невозможности перегрѣва твердой фазы мы имѣемъ общій законъ природы, который нельзя предвидѣть и объяснить съ теоретической точки зрѣнія. Обратное явленіе, — переохлажденіе жидкости, — кажется, всегда можетъ имѣть мѣсто. Жидкость можетъ существовать въ видѣ неустойчивой фазы въ областяхъ твердыхъ фазъ. Величина переохлажденія т.-е. глубина проникновенія жидкости въ чуждую ей область твердыхъ фазъ, весьма различна и зависитъ отъ ряда причинъ.

Что касается взаимныхъ отношеній между твердыми фазами, то въ огромномъ большинствѣ случаевъ онѣ могутъ быть и перегрѣты и переохлаждены, т.-е. могутъ на различную глубину проникать въ чуждыя имъ области сосѣднихъ твердыхъ фазъ. Но есть нѣсколько примѣровъ, гдѣ твердая фаза совершенно не можетъ существовать выше своей кривой равновѣсія и тотчасъ же превращается въ другую твердую фазу. Такъ, ледъ II нельзя перегрѣть по отношенію къ льдамъ III и V, четырехлористый углеродъ II и III нельзя вдвинуть въ область I. И здѣсь глубина перехода фазы въ чужую область различна и зависитъ отъ ряда причинъ: природы вещества и сосуда, размѣровъ и формы послѣдняго, но, главнымъ образомъ, какъ выражается Бриджменъ, отъ каприза (т.-е. отъ неизвѣстныхъ причинъ).

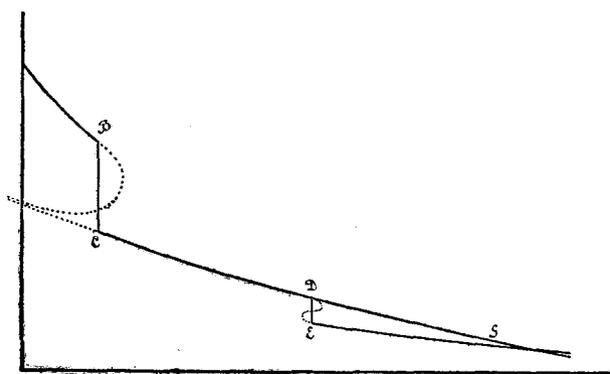
Какъ общее правило, можно еще отмѣтить легкость возникновенія данной фазы, если она была уже разъ въ данномъ приборѣ (см. ледъ V), какъ будто отъ каждой фазы остается въ веществѣ слѣды ея структуры. Объясненія этого факта не имѣется.

Скорость превращенія фазъ весьма разнообразна и своеобразна. Какъ правило, необходимо замѣтить, что скорость превращеній: жидкая фаза \rightleftharpoons твердая фаза всегда меньше (при высокихъ давленіяхъ) скорости превращенія двухъ твердыхъ фазъ. Процессъ плавленія льдовъ I и II въ условіяхъ опытовъ Бриджмена продолжался 2 часа: въ тѣхъ же условіяхъ плавленіе III практически не доходило до конца за весь день. Скорость взаимныхъ переходовъ твердыхъ фазъ другъ въ друга обладаетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ чрезвычайно высокимъ температурнымъ коэффициентомъ (см. превращеніе о-крезола, льдовъ III \rightleftharpoons V и т. д.). Огромная скорость обуславливается, повидимому, близостью тройной точки; такъ, превращеніе льдовъ:

- I \rightleftharpoons II при -35° (тройная точка) моментально,
- III \rightleftharpoons V „ -35° весьма медленно,
- III \rightleftharpoons V „ -17° (тройная точка) моментально,
- V \rightleftharpoons VI „ -17° 2 часа.

Но тройная точка оказывает такое влияние только в том случае, если в данной точке третьей фазой является жидкость. Если тройная точка содержит только твердые фазы, то скорость превращения фаз существенно иная; так, в случае четыреххлористого углерода эта скорость почти не зависит от температуры во всей области.

Переходим теперь к выводам Бриджмена в области теорий о жидком и твердом состоянии. По вопросу о соотношениях между жидким и твердым состоянием существует две теории. Согласно первой теории (Планк, Пойтинг, Оствальд и др.) для обоих состояний существует критическая точка, выше которой общая жидко-твердая изотерма не имеет разрывов сплошности, где, следовательно,



Фиг. 11.

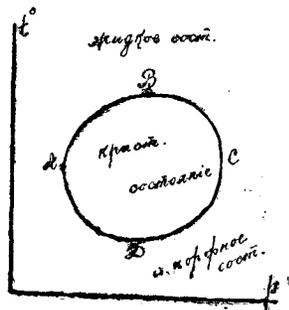
возможен непрерывный переход от жидкого к твердому состоянию. Одним словом, общий характер изотерм для жидкого и твердого состояния тот же, что и для жидкого и газообразного. На фиг. 11 показаны изотермы для всех трех состояний с точки зрения ука-

занной теории BC и ED — опытные разрывы сплошности свойств при превращениях газа в жидкость и жидкости в твердое состояние. Теоретически мы имеем здесь непрерывные переходы по пунктирным кривым (вант — дерв — Ваальса). Опытом доказано, что при повышении температуры разрыв BC становится все меньше и при некоторой температуре, называемой критической, исчезает: получаем одну сплошную изотерму. Первая теория предполагает совершенно аналогичную картину и для ED , т.-е. для жидкого и твердого состояний.

Вторая теория, впервые высказанная Даміеном и подробно разработанная Тамманом, не признает существования критической точки для жидкого и твердого состояний. Тамман исходит из того положения, что жидкость и газ различаются только количественно, величиной расстояния между молекулами, твердое же состояние отличается от первых двух состояний качественно, присутствием кристаллической сетки, т.-е. определенным порядком в распределении молекул. Вместе с Тамманом мы должны называть твердым состоянием только кристаллическое, некристаллическое же твердое состояние — аморфным. Аморфное вещество (напр., стекло) есть сильно-

переохлажденная съ большой вязкостью жидкость. На фиг. 11 кривая DC есть изотерма аморфнаго состоянія. Никакой критической точки для кристаллическаго и жидкаго состояній нѣтъ, разрывъ DE —абсолютенъ.

Вмѣсто критической теоріи Тамманнъ, вслѣдъ за Даміеномъ, развиваетъ теорію максимума въ кривыхъ плавленія. Согласно Тамманну наше представленіе о структурѣ кристалла дѣлаетъ немислимымъ непрерывный переходъ изъ хаоса (въ жидкости) къ порядку (въ твердой фазѣ). По теоріи максимума кривая равновѣсія: жидкость \rightleftharpoons твердое состояніе (кривая плавленія) является замкнутой кривой (фиг. 12)¹⁾. Разобьемъ эту кривую на 4 квадранта. AB —обычная опытная кривая плавленія большинства веществъ, BC —кривая плавленія такихъ веществъ, какъ ледъ I (твердая фаза менѣе плотна, чѣмъ жидкая), кривыя въ нижнихъ квадрантахъ не реализуемы. Подтвердить эту теорію, значить получить опытную кривую, захватывающую оба верхнихъ квадранта и, слѣд., проходящую черезъ максимумъ (точку B). Но найти такую кривую не удалось, и Тамманну пришлось искать косвенныхъ доказательствъ. Какъ на первое доказательство, Тамманнъ указываетъ на то, что опытные кривыя плавленія имѣютъ форму кривыхъ, которыя *могутъ* проходить черезъ максимумъ (кривыя обращены вогнутостью къ оси давленій).



Фиг. 12.

Тамманнъ изслѣдовалъ кривыя плавленія до 3000 клг./кв. сант., полученные результаты охватилъ уравненіемъ параболы и изъ даннаго уравненія вычислялъ координаты максимума кривой плавленія (точка B). Вычисленные, такимъ образомъ, максимумы лежатъ между 4000 и 12000 клг./кв. сант.

Дальнѣйшіе косвенные приемы для доказательства или опроверженія обѣихъ теорій относятся къ ходу съ давленіемъ измѣненій объема Δv при плавленіи и скрытой теплоты ΔH плавленія. Именно въ

критической точкѣ

$$\Delta v = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta E = 0$$

$$\text{но } \frac{dt}{dp} \text{ конечна}$$

максимальной точкѣ

$$\Delta v = 0$$

$$\Delta H \neq 0$$

$$\Delta E = 0$$

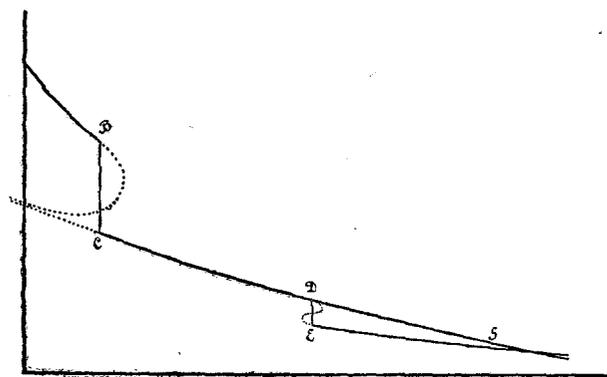
$$\text{но } \frac{dt}{dp} = 0.$$

Какъ въ критической точкѣ, такъ и въ максимальной, удѣльные объемы обѣихъ фазъ равны, но въ первой одновременно и скрытая

¹⁾ Слѣд., кристаллическое (твердое) состояніе на диаграммѣ со всѣхъ сторонъ окружено жидкимъ состояніемъ

Но тройная точка оказывает такое влияние только в том случае, если в данной точке третьей фазой является жидкость. Если тройная точка содержит только твердые фазы, то скорость превращения фаз существенно иная; так, в случае четыреххлористого углерода эта скорость почти не зависит от температуры во всей области.

Переходим теперь к выводам Бриджмена в области теорий о жидком и твердом состоянии. По вопросу о соотношениях между жидким и твердым состоянием существует две теории. Согласно первой теории (Планк, Пойтинг, Оствальд и др.) для обоих состояний существует критическая точка, выше которой общая жидкотвердая изотерма не имеет разрывов сплошности, где, следовательно,



Фиг. 11.

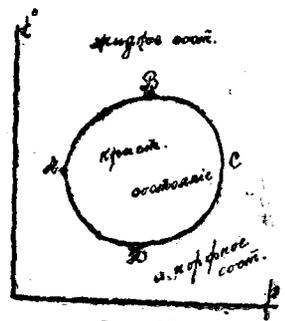
возможен непрерывный переход от жидкого к твердому состоянию. Одним словом, общий характер изотерм для жидкого и твердого состояния тот же, что и для жидкого и газообразного. На фиг. 11 показаны изотермы для всех трех состояний с точки зрения указанной теории

BC и ED — опытные разрывы сплошности свойств при превращениях газа в жидкость и жидкости в твердое состояние. Теоретически мы имеем здесь непрерывные переходы по пунктирным кривым (вань—дерв—Ваальса). Опытом доказано, что при повышении температуры разрыв BC становится все меньше и при некоторой температуре, называемой критической, исчезает: получаем одну сплошную изотерму. Первая теория предполагает совершенно аналогичную картину и для ED , т.е. для жидкого и твердого состояний.

Вторая теория, впервые высказанная Даміеном и подробно разработанная Тамманом, не признает существования критической точки для жидкого и твердого состояний. Тамман исходит из того положения, что жидкость и газ различаются только количественно, величиной расстояния между молекулами, твердое же состояние отличается от первых двух состояний качественно, присутствием кристаллической сетки, т.е. определенным порядком в распределении молекул. Вместе с Тамманом мы должны называть твердым состоянием только кристаллическое, некристаллическое же твердое состояние — аморфным. Аморфное вещество (напр., стекло) есть сильно-

переохлажденная съ большой вязкостью жидкость. На фиг. 11 кривая *DC* есть изотерма аморфнаго состоянія. Никакой критической точки для кристаллическаго и жидкаго состояній нѣтъ, разрывъ *DE*—абсолютень.

Вмѣсто критической теоріи Тамманнъ, вслѣдъ за Даміеномъ, развиваетъ теорію максимума въ кривыхъ плавленія. Согласно Тамманну наше представленіе о структурѣ кристалла дѣлаетъ немислимымъ непрерывный переходъ изъ хаоса (въ жидкости) къ порядку (въ твердой фазѣ). По теоріи максимума кривая равновѣсія: жидкость \rightleftharpoons твердое состояніе (кривая плавленія) является замкнутой кривой (фиг. 12)¹⁾. Разобьемъ эту кривую на 4 квадранта. *AB*—обычная опытная кривая плавленія большинства веществъ, *BC*—кривая плавленія такихъ веществъ, какъ ледъ I (твердая фаза менѣе плотна, чѣмъ жидкая), кривыя въ нижнихъ квадрантахъ не реализуемы. Подтвердить эту теорію, значить получить опытную кривую, захватывающую оба верхнихъ квадранта и, слѣд., проходящую черезъ максимумъ (точку *B*). Но найти такую кривую не удалось, и Тамманну пришлось искать косвенныхъ доказательствъ. Какъ на первое доказательство, Тамманнъ указываетъ



Фиг. 12.

на то, что опытыя кривыя плавленія имѣютъ форму кривыхъ, которыя *могутъ* проходить черезъ максимумъ (кривыя обращены вогнутостью къ оси давленій). Тамманнъ изслѣдовалъ кривыя плавленія до 3000 клг./кв. сант., полученные результаты охватилъ уравненіемъ параболы и изъ даннаго уравненія вычислялъ координаты максимума кривой плавленія (точка *B*). Вычисленные, такимъ образомъ, максимумы лежатъ между 4000 и 12000 клг./кв. сант.

Дальнѣйшіе косвенные приемы для доказательства или опроверженія обѣихъ теорій относятся къ ходу съ давленіемъ измѣненій объема Δv при плавленіи и скрытой теплоты ΔH плавленія. Именно въ

критической точкѣ	максимальной точкѣ
$\Delta v = 0$	$\Delta v = 0$
$\Delta H = 0$	$\Delta H \neq 0$
$\Delta E = 0$	$\Delta E = 0$
но $\frac{dt}{dp}$ конечна	но $\frac{dt}{dp} = 0$.

Какъ въ критической точкѣ, такъ и въ максимальной, удѣльные объемы обѣихъ фазъ равны, но въ первой одновременно и скрытая

¹⁾ Слѣд., кристаллическое (твердое) состояніе на диаграммѣ со всѣхъ сторонъ окружено жидкимъ состояніемъ

теплота и разность энергій дѣлаются равными нулю, въ максимальной же точкѣ даже при равенствѣ удѣльныхъ объемовъ въ твердой фазѣ имѣется кристаллическая сѣтка; слѣдовательно, энергій обѣихъ фазъ въ общемъ случаѣ не могутъ быть равны; не равна нулю и скрытая теплота плавленія.

Опыты Тамманна мало точны, такъ какъ въ его приборѣ не было устранено просачиваніе, и такъ какъ онъ не вводилъ нѣкоторыхъ необходимыхъ поправокъ и, наконецъ, пользовался Бурдоновскимъ манометромъ. Полученныя имъ значенія Δv при разныхъ давленіяхъ p образуютъ въ первомъ приближеніи прямую ($p, \Delta v$), пересекающую ось давленій; слѣдовательно, Δv дѣлается при высшихъ давленіяхъ равнымъ нулю. Вычисленныя значенія скрытой теплоты плавленія ΔH съ давленіемъ или не измѣняются, или возрастаютъ. Ясно, что, когда Δv стремится къ нулю, ΔH остается конечной, что является наиболѣе сильнымъ доводомъ противъ критической теоріи.

Замѣтимъ еще, что Тамманнъ пытался термодинамическимъ путемъ доказать, что кривыя плавленія должны проходить черезъ максимумъ.

Въ первой работѣ о свойствахъ ртути симпатіи Бриджмена склонялись на сторону критической теоріи. Дальнѣйшія изслѣдованія заставили его окончательно отвергнуть обѣ теоріи.

Опытныя кривыя вплоть до 12000, а для воды до 20500 клг./кв. сант. не показали ни стремленія къ критической точкѣ, ни не прошли черезъ максимумъ. На рис. 3 видно, что область разрыва сплошности въ свойствахъ жидкой и твердой ртути ограничена почти параллельными кривыми (пунктирными): если допустить широкое экстраполированіе, то критическая точка для ртути лежала бы около 50000 клг./кв. сант. Аналогичныя данныя получены и для другихъ веществъ. Кривыя плавленія не проходятъ черезъ максимумъ. Форма же ихъ не можетъ служить доказательствомъ существованія максимума за предѣлами достижимыхъ давленій ¹⁾. Бриджменъ показалъ, что попытка Тамманна термодинамически доказать максимумъ въ кривыхъ плавленія ошибочна. Способъ же, состоящій въ охватываніи опытныхъ кривыхъ эмпирическими уравненіями и вычисленіи (съ экстраполяціей) максимумовъ не можетъ служить аргументомъ въ пользу существованія максимума; этотъ способъ даетъ только *впрямое* положеніе максимума, *если* таковой существуетъ.

Вычисленія Тамманна дали для ряда веществъ давленія максимумовъ въ 4000—11000 клг./кв. сант. Ни одно изъ веществъ, изслѣдованныхъ Бриджменомъ до 12999 клг./кв. сант., не дало кривой плавленія съ максимумомъ. Изученныя кривыя стремятся къ безконечности по неизвѣстному закону.

¹⁾ Такую же форму имѣютъ кривыя равновѣсія: жидкость \rightleftharpoons парь.

Ходъ кривыхъ $(\Delta v, p)$ и $(\Delta H, p)$ для всѣхъ веществъ говоритъ противъ критической теоріи: измѣненіе объема при плавленіи падаетъ съ давленіемъ, въ то время какъ скрытая теплота растетъ. На первый взглядъ эти кривыя говорятъ въ пользу теоріи Тамманна, но ближайшее разсмотрѣніе приводитъ къ обратному заключенію. Въ большинствѣ случаевъ Δv не стремится къ нулю, а стремится асимптотически къ нѣкоторой конечной величинѣ. Наконецъ, для длинныхъ кривыхъ (ледъ VI—L) кривыя $(p, \Delta v)$ и $(p, \Delta H)$ обладаютъ перегибомъ, что показываетъ сложность отношеній, не предвидѣнную ни одной теоріей. Интересно отмѣтить, что всѣ вещества, включая калий и натрій, но за исключеніемъ ртути, дали кривыя $(p, \Delta v)$, выпуклыя къ оси абсциссъ (рис. 8 и 2). Ртуть занимаетъ особое положеніе среди жидкостей, какъ это мы видѣли и раньше на свойствахъ ея, какъ жидкости ¹⁾.

Опубликованныя до сихъ поръ изслѣдованія Бриджмена даютъ право откинуть объ теоріи плавленія, но не даютъ пока ничего замѣннъ ихъ. Намѣчается только идея, которая можетъ сдѣлаться исходнымъ пунктомъ новой теоріи, именно: Бриджменъ часто указываетъ на факты, говорящіе за то, что уже въ жидкости при высокихъ давленіяхъ молекулы могутъ получать опредѣленную ориентировку, т. е. что часть молекулъ жидкости (мѣняющихся во времени) образуетъ опредѣленную структуру, въ то время какъ другая часть молекулъ еще движется вполнѣ хаотично.

На этомъ мы обрываемъ нашъ очеркъ изслѣдованій Бриджмена. Поскольку можно судить по статьямъ Бриджмена, въ ближайшемъ времени мы должны ожидать отъ него не только новыхъ экспериментальныхъ изслѣдованій, но и ряда теоретическихъ изысканій въ изучаемой имъ области. Намъ остается терпѣливо ждать и горячо пожелать молодому ²⁾ американскому ученому дальнѣйшихъ успѣховъ.

¹⁾ Интересно отмѣтить, что ртуть даетъ рѣзкое уклоненіе отъ всѣхъ другихъ жидкостей и по своей текучести (величинѣ, обратной вязкости). По закону Бачинскаго текучесть измѣняется съ удѣльнымъ объемомъ линейно у нормальныхъ жидкостей, для ассоціированныхъ же жидкостей опытыя кривыя уклоняются вправо отъ прямой линіи; одна ртуть дала кривую, уклоняющуюся влѣво.

²⁾ Percy Williams Bridgman (Research Fellow in Physics at Harvard University) Родился въ 1882 году.

ГЛАВНѢЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА Ч).

- G. T a m m a n n. Kristallisieren und Schmelzen, 1903 r. Zeit. physik. Chem. 72, 609 (1910). Ледъ IV.
- E. H. A m a g a t. Ann. chim. phys. (6), 29, 63. (1893). Описание манометра.
- P. W. B r i d g m a n. Proceedings of the Amerikan Academy of Arts and Sciences, 44, 201, 221, 255, 46, 325, 47, 321, 49, 627. Методика.
- P. W. B r i d g m a n. ib. 47, 347, (1911), (ртуть), 441, (1912), (вода и льды); 48, 309, (1912), (жидкая вода); 49, 1, (1913), (12 жидкостей).
- P. W. B r i d g m a n. Phys. Review Vol. III, Ser. II, 126 (1914). Твердые вещества. Въ этой статьѣ имѣется подробный указатель литературы по теоріямъ, плавленія.
- Полемика:
- G. T a m m a n n. Zeit. physik. Chem. 84, 257, (1913; 88, 57, (1914).
- P. W. B r i d g m a n. ib. 86, 513, (1914).

А. Раковскій.

¹⁾ Указаны только тѣ статьи, которыя были у меня въ рукахъ. Оттиски статей Бриджмена изъ Proc. of Amer. Acad. имѣются въ отдѣльной продажѣ.