

Изслѣдованія 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°) состоялъ изъ трехъ цилиндровъ: верхняго съ поршнемъ, средняго съ манометромъ и небольшого нижняго цилиндра съ бомбочкой; этотъ послѣдній

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

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

Детали приборовъ и способы ихъ испытанія, приученія 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 повышение 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.

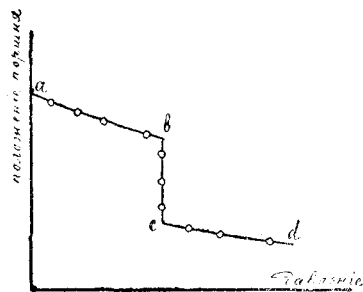


Рис. 1.

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. Кромѣ того, приборы работаютъ гораздо лучше, когда мы идемъ отъ высшихъ давленій къ низшимъ (вліянія приученія металла къ высокимъ давленіямъ).

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

По найденнымъ опытомъ давленія p , температуръ 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, соответственно 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, полученные 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 пла- вленія, 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 рисунокъ 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.

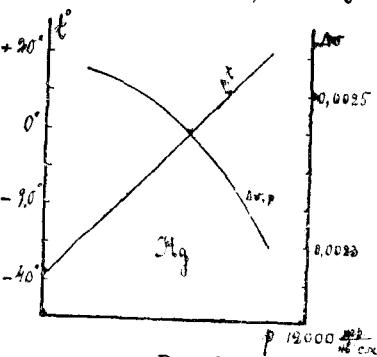


Рис. 2.

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 точнѣе „поршневого“ способа, но, къ сожалѣнію, онъ годится

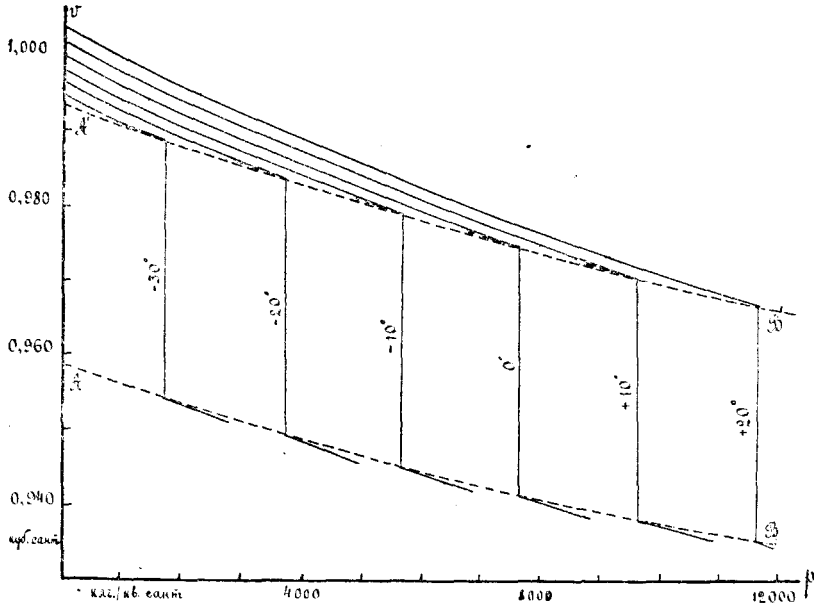


Рис. 3.

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 сѣруглеродомъ замершей ртути при постепенномъ повышеніи температуры сѣруглерода (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 вѣсѣизмѣненіе объема при плавленіи ртути при атмосферномъ давленіи вычисляется въ 0,002534 куб. сант. (среднее).

Впервые болѣе подробно вода была изучена Тамманномъ до 3000 атмосферъ. Тамманнъ нашелъ двѣ новыхъ модификаціи льда. Назвавъ обыкновенный нашъ ледъ льдомъ I, онъ обозначилъ новыя модификаціи какъ льды II и III. Рисунокъ 4 показываетъ результаты первыхъ опытовъ Тамманна. *Ac*—кривая плавленія льда I, *dfe*—кривая перехода льда I въ ледъ II, *afb*—кривая перехода льда I въ ледъ III. Разница между кривыми *af* и *cf* очень мала (20—30 кгр./кв. сант.), въ виду чего въ свое время Роозебумъ, интерпретируя факты, полученные Тамманномъ, принялъ, что *af* и *cf* въ предѣлахъ ошибокъ опыта образуютъ одну кривую и что *f* есть тройная точка, откуда должна еще выходить кривая *fg*, кривая взаимныхъ превращеній льдовъ II и III. Тамманнъ не согласился съ Роозебумомъ; его позднѣйшіе взгляды, вполне опредѣлившіеся во время полемики съ Бриджменомъ, будутъ вкратцѣ изложены въ концѣ статьи. Повторяя свои опыты съ водой, Тамманнъ однажды получилъ нѣсколько новыхъ точекъ въ области льда I и допустилъ, что имѣется еще новая форма льда—ледъ IV. Вызвать образованіе этой новой формы льда при послѣдующихъ опытахъ Тамманну не удалось.

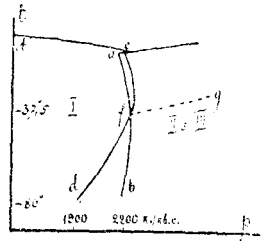


Рис. 4.

Бриджменъ въ своихъ опытахъ, проведенныхъ до 20500 кгр./кв.сант. подтвердилъ взгляды Роозебума относительно взаимныхъ отношеній льдовъ II и III, льда IV онъ не могъ получить, но за то открылъ двѣ новыхъ формы—льды V и VI. Цифру IV онъ оставилъ въ сторонѣ во избѣжаніе путаницы въ терминологіи. Общая картина для воды, полученная Бриджменомъ, изображена на рис. 5, который мы разсмотримъ нѣсколько подробнѣе.

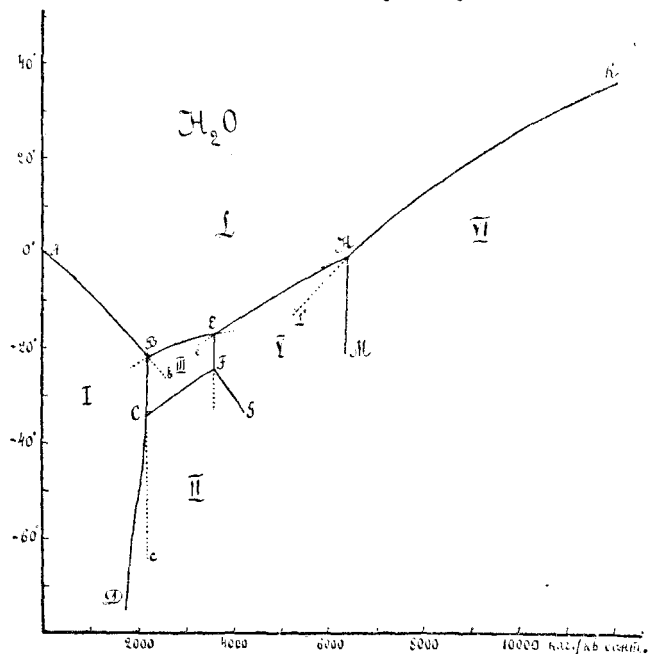


Рис. 5.

Кривая I—L (AB—на рис. 5)—кривая плавленія льда I—показываетъ, какъ измѣняется температура плавленія льда съ давленіемъ.

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 въблизи 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 отръзкѣ Bd)¹⁾.

Кривая взаимнаго превращенія льдовъ I и III (кривая I—III, BC—на рис. 5). Таммания 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 (отръзокъ 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, повинаясь общему закону, согласно которому твердую фазу нельзя перегрѣть по отношенію къ жидкой фазѣ. Если ледъ III образовался, то при отпусканіи давленія реакція I $\nrightarrow$ 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 BCc 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 Роозебутомъ 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 раздѣляющей эти области кривой III—V. Для того, чтобы вызвать превращеніе III $\rightleftharpoons$ V, необходимо превысить давленіе для реакціи III $\rightarrow$ V и сильнѣе понизить его для реакціи V $\rightarrow$ III, чѣмъ давленіе равновѣсія. Но если въ данномъ приборѣ были уже разѣ 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 прочих 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 давленія, 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 давленія при этомъ показана на Рис. 7. По мѣрѣ углубленія поршня давленіе правильно возрастаетъ (*AB*), въ *B*—жидкая вода замерзаетъ въ ледъ VI, давленіе 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 давленія (кривая *C*).

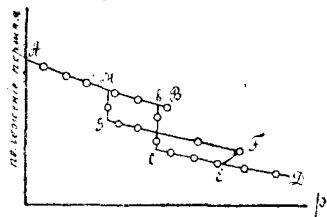


Рис. 7.

При постепенномъ снятіи давленія (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 повышеніе 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 Бриджменъ вернулся къ опытамъ полученія льда V; оказалось, что необходимымъ условіемъ образованія такового было употребленіе стеклянной бомбочки. Впослѣдствіи Бриджменъ 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 полученія 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 приводитъ 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.
Плавленіе льда VI.

t^0	p кнг./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 60^0 и 16690 кнг./кв. сант. ошибки опыта, благодаря явлениям послѣдствій и гистеризиса, дѣлали невозможнымъ точное опредѣленіе Δv ¹⁾.

Итакъ, при 20670 кнг./кв. сант. вода замерзаетъ при $+ 76,35^0$; 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 кнг./кв. сант. Показанія манганиноваго манометра были экстраполированы выше этого давленій. Если въ будущемъ будетъ построенъ первичный манометръ для давленій выше 13000 кнг./кв. сант. и окажется, что измѣненіе съ давленіемъ электрическаго сопротивленія манганиновой проволоки не линейно выше 13000 кнг./кв. сант., то нетрудно будетъ ввести соответственные поправки въ цифры Бриджмена.

Т А Б Л И Ц А III.

Ф а з ы.	Координаты тройной точки.		Измѣненіе объема Δv при превращеніи двухъ фазъ въ тройной точкѣ, куб. сант./гр.							Буквен- ное обо- значеніе тройной точки на чертежѣ 5.
	Темпе- ратура.	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 изслѣдователь 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 расхожденіе 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 лежать 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

ккг./кв. сант. мы имѣемъ плавление твердой углекислоты, выше 6000 ккг./кв. сант. испарение ея (возгонку, такъ какъ температура перехода выше критической 31°):

$p =$	1,6	1000	3000	5000	6000	8000	10000	12000	ккг./кв. с.
$t^0 =$	-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-крезоль можно переохлаждать на 50° и можно превысить давленіе равновѣсія на 4500 ккг./кв.

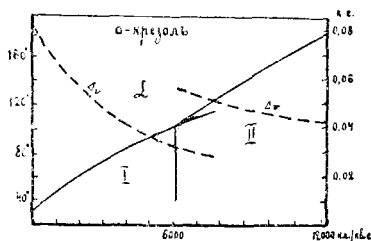


Рис. 8.

сант. безъ вызова кристаллизаціи. Чрезвычайно медленно идетъ превращеніе твердыхъ фазъ I и II (рис. 8). При давленіи 6100 ккг./кв. сант. и $103^{\circ},2$ мы имѣемъ тройную точку. При температурѣ на $2^{\circ},4$ ниже тройной точки равновѣсіе 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.

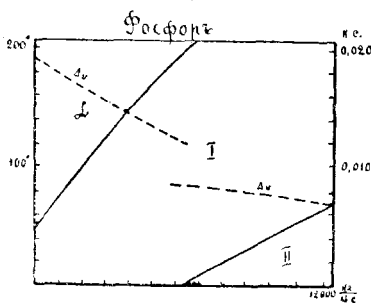


Рис. 9.

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° плавление 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 ккг./кв. сант. Въ моментъ образованія этой модификаціи давленіе внезапно падаетъ до 4000 ккг./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 красного—2,34, желтаго—1,9. При нагреваніи 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).

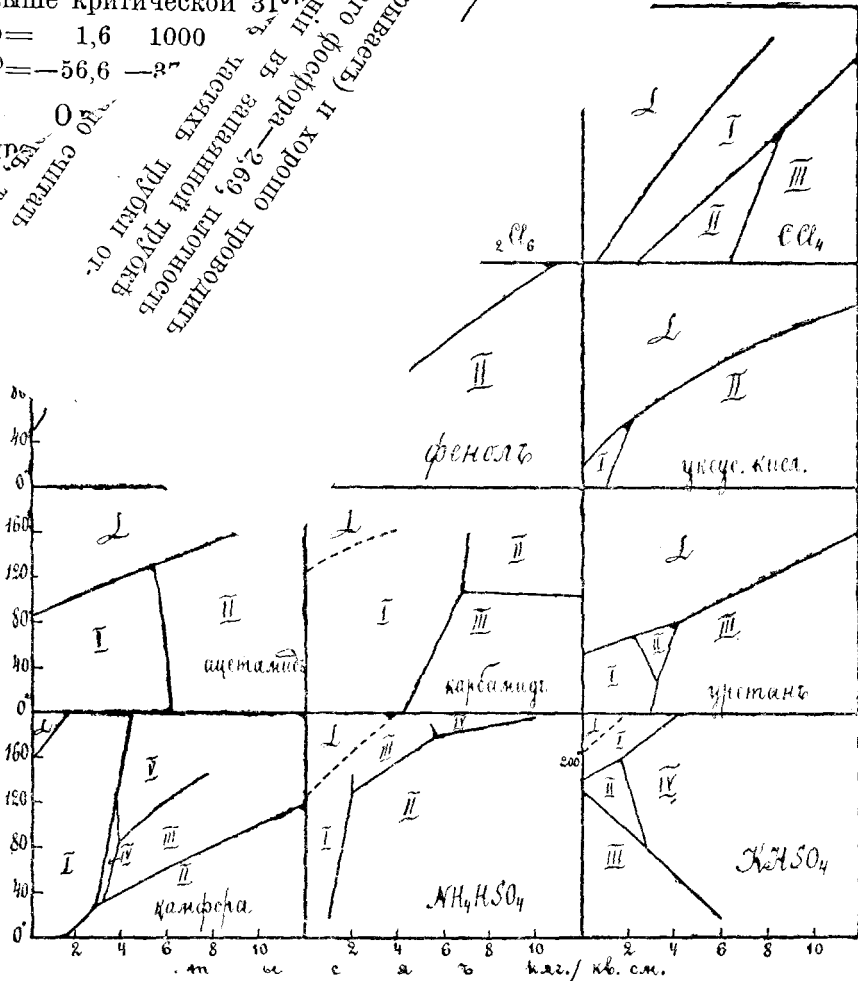
	Температура плавленія при	
	1	12000 клг./кв. сант.
Ртуть		22°
Вода	0	+38
Калій	62,5	179,6
Натрій	97,5	177,2
Углекислота	—56,6	93,5
Хлороформъ	—61,0	107,9
Анилинъ	—6,4	165,3
Нитробензолъ	5,6	198,6
Дифениламинъ	54,0	212,9
Бензолъ	5,4	204,2 (11000 к./кв. сант.)
Четырехлористый углеродъ I	—22,6	211,9 (9000 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.

формъ кото-
ресны бензолъ

кг./кв. сант. мы имѣемъ плавл.
кг./кв. сант. испарение ея
выше критической 31°
 $p = 1,6 \quad 1000$
 $t^{\circ} = -56,6$ — рт.

пр. 0
от 10
от 20
от 30
от 40
от 50
от 60
от 70
от 80
от 90
от 100
от 110
от 120
от 130
от 140
от 150
от 160
от 170
от 180
от 190
от 200
от 210
от 220
от 230
от 240
от 250
от 260
от 270
от 280
от 290
от 300
от 310
от 320
от 330
от 340
от 350
от 360
от 370
от 380
от 390
от 400
от 410
от 420
от 430
от 440
от 450
от 460
от 470
от 480
от 490
от 500
от 510
от 520
от 530
от 540
от 550
от 560
от 570
от 580
от 590
от 600
от 610
от 620
от 630
от 640
от 650
от 660
от 670
от 680
от 690
от 700
от 710
от 720
от 730
от 740
от 750
от 760
от 770
от 780
от 790
от 800
от 810
от 820
от 830
от 840
от 850
от 860
от 870
от 880
от 890
от 900
от 910
от 920
от 930
от 940
от 950
от 960
от 970
от 980
от 990
от 1000



Фиг. 10.

съ почти вертикальной кривой I—II, $KHSO_4$, NH_4HSO_4 , уретанъ и камфора со своимъ богатствомъ твердыхъ формъ.

Изъ уже полученныхъ результатовъ Бриджменъ дѣлаетъ рядъ болѣе или менѣе общихъ заключеній, изъ которыхъ мы остановимся на наиболѣе интересныхъ и имѣющихъ характеръ законченности.

Относительно плавленія при обыкновенномъ давленіи было извѣстно, что твердую фазу нельзя перегрѣть: при строго опредѣленной температурѣ твердая фаза тотчасъ же плавится. При высшихъ давленіяхъ можно было ожидать случаевъ перегрѣванія твердой фазы, въ

виду огромной вязкости вещества и большой внешней работы, которая должна затрачиваться, если твердая фаза плавится съ увеличеніемъ объема (подчасъ значительнымъ) подъ высокимъ давлениемъ. 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).

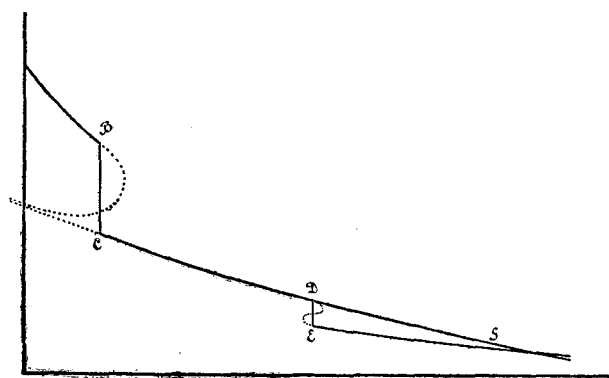
Какъ общее правило, можно еще отмѣтить легкость возникновенія данной фазы, если она была уже разъ въ данномъ приборѣ (см. ледъ V), какъ будто отъ каждой фазы остается въ веществѣ слѣдъ ея структуры. Объясненія этого факта не имѣется.

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 обусловливается, 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; такъ, в случае четыреххлористаго углерода эта скорость почти не зависит от температуры во всей области.

Переходимъ теперь къ выводамъ Бриджмена въ области теорій о жидкомъ и твердомъ состояніи. По вопросу о соотношеніяхъ между жидкимъ и твердымъ состояніемъ существуетъ двѣ теоріи. Согласно первой теоріи (Планкъ, Пойтингъ, Оствальдъ и др.) для обонхъ состояній существуетъ критическая точка, выше которой общая жидко-твердая изотерма не имѣетъ разрывовъ сплошности, гдѣ, слѣдова-



Фиг. 11.

тельно, возможенъ непрерывный переходъ отъ жидкаго къ твердому состоянію. Однимъ словомъ, общій характеръ изотермъ для жидкаго и твердаго состоянія тотъ же, что и для жидкаго и газообразнаго. На фиг. 11 показаны изотермы для всѣхъ трехъ состояній съ точки зрѣнія ука-

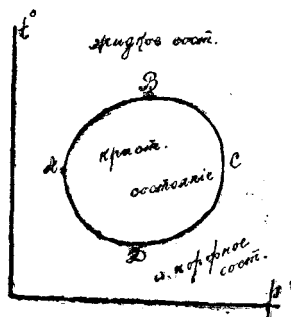
занной теоріи *BC* и *ED* — опытные разрывы сплошности свойствъ при превращеніяхъ газа въ жидкость и жидкости въ твердое состояніе. Теоретически мы имѣемъ здѣсь непрерывные переходы по пунктирнымъ кривымъ (ванъ-деръ-Ваальса). Опытомъ доказано, что при повышеніи температуры разрывъ *BC* становится все меньше и при нѣкоторой температурѣ, называемой критической, исчезаетъ: получаемъ одну сплошную изотерму. Первая теорія предполагаетъ совершенно аналогичную картину и для *ED*, т.е. для жидкаго и твердаго состояній.

Вторая теорія, впервые высказанная Даміеномъ и подробно разработанная Тамманомъ, не признаетъ существованія критической точки для жидкаго и твердаго состояній. Тамманъ исходитъ изъ того положенія, что жидкость и газъ различаются только количественно, величиной разстоянія между молекулами, твердое же состояніе отличается отъ первыхъ двухъ состояній качественно, присутствіемъ кристаллической сѣтки, т.е. опредѣленнымъ порядкомъ въ распредѣленіи молекулъ. Вмѣстѣ съ Тамманомъ мы должны называть твердымъ состояніемъ только кристаллическое, некристаллическое же твердое состояніе — аморфнымъ. 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 —абсолютный.

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, значитъ 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). 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



Фиг. 12.

критической точкѣ

максимальной точкѣ

$$\Delta v = 0$$

$$\Delta v = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta H \neq 0$$

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta E = 0$$

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

$$\text{но } \frac{dt}{dp} = 0.$$

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

теплота и разность энергій дѣлаются равными нулю, въ максимальной же точкѣ даже при равенствѣ удѣльныхъ объемовъ въ твердой фазѣ имѣется кристаллическая сѣтка; слѣдовательно, энергіи 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 $\rightleftharpoons$ паръ.

Ходъ кривыхъ $(\Delta v, p)$ и $(\Delta H, p)$ для всехъ веществъ говорить противъ критической теоріи: измѣненіе объема при плавленіи падаетъ съ давленіемъ, въ то время какъ скрытая теплота растеть. 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 жидкости¹⁾.

Опубликованныя до сихъ поръ изслѣдованія Бриджмена даютъ право откинуть объ теоріи плавленія, но не даютъ пока ничего взаимнаго 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 вполне 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 молодому²⁾ американскому ученому дальнѣйшихъ успѣховъ.

1) Интересно отмѣтить, что ртуть даетъ рѣзкое отклоненіе отъ всехъ 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 влево.

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

ГЛАВНѢЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА ¹⁾.

- G. Tammann. Kristallisieren und Schmelzen, 1903 r. Zeit. physik. Chem. 72, 609 (1910). Ледъ IV.
E. H. Amagat. Ann. chim. phys. (6), 29, 68, (1893). Описание манометра.
P. W. Bridgman. Proceedings of the Amerikan Academy of Arts and Sciences, 44, 201, 221, 255, 46, 325, 47, 321, 49, 627. Методика.
P. W. Bridgman. ib. 47, 347, (1911), (ртуть), 441, (1912), (вода и льды); 48, 309, (1912), (жидкая вода); 49, 1, (1913), (12 жидкостей).
P. W. Bridgman. Phys. Review Vol. III, Ser. II, 126 (1914). Твердые вещества. Въ этой статьѣ имѣется подробный указатель литературы по теоріямъ, плавленія.
Полемика:
G. Tammann. Zeit. physik. Chem. 84, 257, (1913); 88, 57, (1914).
P. W. Bridgman. ib. 86, 513, (1914).

А. Раковский.

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