Краткія сообщенія.

Х. П. П. фонъ-Веймарнъ. Контрактивныя векторіальныя энергіи объема и поверхности и тепловое состояніе веществъ [1]).

Въ настоящемъ краткомъ сообщеніи ограничусь приведеніемъ нѣкоторыхъ исходныхъ положеній и главнѣйшихъ выводовъ моей работы:

I. Замѣчательныя свойства твердыхъ веществъ [2]) при очень низкихъ температурахъ, установленныя, главнымъ образомъ, работами В. Нернста и Камерлинга Оннеса съ ихъ школами, могутъ быть выведены какъ слѣдствія изъ того ученія о состояніяхъ матеріи, которое я развивалъ въ моихъ работахъ, [3]) начиная съ 1907 г.

II. Экспансивные роды энергіи могутъ быть легко сведены [4]) къ энергіи движенія мельчайшихъ частицъ (молекулъ и атомовъ) веществъ, контрактивные же роды энергіи не могутъ быть сведены, по крайней мѣрѣ теперь, къ энергіи движенія.

Экспансивные и контрактивные роды энергіи такъ сопряжены между собою, что увеличеніе однихъ ведетъ къ уменьшенію другихъ и обратно [5]):

III. Классическая кинетическо-молекулярная теорія теплоты совершенно не удѣляла должнаго вниманія факторамъ интенсивности контрактивныхъ энергій объема и поверхности и векторіальности этихъ факторовъ. [6]) Съ точки зрѣнія классической кинетической теоріи даже факты образованія кристалловъ представляются явленіями весьма мало вѣроятными. [7]) Представляетъ большое заблужденіе примѣненіе закона распредѣленія скоростей Максвелля въ томъ же видѣ какъ онъ выведенъ для газовъ къ твердому векторіальному состоянію, при большихъ значеніяхъ факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій. Если принять во вниманіе эти факторы контрактивныхъ векторіальныхъ энергій, то станетъ очевиднымъ, что обычное представленіе о температурѣ исчезаетъ для различныхъ веществъ при различныхъ температурахъ идеальной термодинамической температурной шкалы и эти температуры сдвигаются какъ отъ внѣшняго давленія такъ и въ зависимости отъ степени дисперсности веществъ.

Теплоемкости твердыхъ кристаллическихъ веществъ возрастаютъ вмѣстѣ со степенью дисперсности и потому напр. представленіе о температурѣ практически исчезающее для грубо-дисперснаго алмаза при 40° Abs. не исчезаетъ при той же температурѣ для высокодисперснаго напр.: суспензоидные растворы алмаза въ жидкой дисперсіонной средѣ (напр. въ ожиженномъ газѣ). Теплоемкости для одного и того же вещества, находящагося въ различныхъ кристаллическихъ модификаціяхъ, уменьшаются съ возрастаніемъ факторовъ интенсивностей контрактивныхъ векторіальныхъ энергій: т. е., чѣмъ больше плотность вещества, тѣмъ меньше его теплоемкость [1]).

IV. Для твердыхъ кристаллическихъ веществъ, при такихъ условіяхъ когда факторы интенсивностей очень велики, обычное представленіе о молекулѣ теряетъ свое значеніе [2]), ибо тогда всѣ атомы (или молекулы), изъ которыхъ построенъ кристаллъ двигаются согласно, какъ одно цѣлое и теплота въ этомъ случаѣ должна распредѣляться подобно тому какъ и для одноатомныхъ газовъ и кристаллъ является какъ бы атомомъ колоссальныхъ размѣровъ. И съ этой точки зрѣнія понятна также ничтожно малая теплоемкость кристалловъ съ максимальными значеніями факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій.

V. При разсмотрѣніи теплового состоянія кристалла надо принимать во вниманія помимо внѣшней поверхности, отдѣляющей его отъ окружающаго пространства, еще

---

[1]) Подробнѣе см. мою статью того же заглавія, которая появится въ этомъ журналѣ.

[2]) Литературу объ этомъ см. Jahrbuch d. Rad. u Elektr. **8**. J. Clay. 383 u. f. A. Eucken. 489 u. f. (1911) W. Nernst. Theoret. Chemie. 7. Auf. (1913) W. Wien. Sitzungsber. preu. Akad. 184 (1913).

[3]) П. П. фонъ-Веймарнъ. Koll-Zeitschr. **1—12** (1907—1913) Kolloid-chem. Beihefte 1—4 (1909—1913).

[4]) П. П. фонъ-Веймарнъ. «Основы дисперсоидологической теоріи растворовъ» (стр. 28 и слѣд.) СПБ. 1913. Книгоиздательство «Естествоиспытатель».

[5]) См. Wo. Ostwald. „Grundriss der Kolloidchemie" II oder III Auflage.

П. П. фонъ-Веймарнъ. „Grundzüge der Dispersoidchemie" VI—VII.

[6]) По вопросу о векторіальности молекулъ и атомовъ интересно указать на работы Е. С. Федорова. Zeitschr. für Krystallographie **52**. 11, 22 (1913).

[7]) W. Nernst. l. c. 695.

[1]) Здѣсь не разсматриваются возможныя кажущіяся исключенія. Экспериментальныя данныя о теплоемкостяхъ см. Landolt, Börnstein, Roth. Physikalisch-chemische Tabellen. 4Aufl. (1912).

[2]) W. Nernst. l. c. 298—299.

П. П. фонъ-Веймарнъ Koll-Zeitschr. 4. 201 (1909)

внутреннюю динамическую (пульсирующую) поверхность, возникающую по причинѣ нарушенія ориентированности, вызываемаго ударами молекулъ газообразной или жидкой средъ, въ которыхъ находится кристаллъ и тепловымъ неоднообразіемъ этихъ средъ. Отъ развитія этой поверхности въ сильной степени зависитъ теплоемкость веществъ; эта динамическая поверхность имѣетъ наименьшее развитіе при большихъ значеніяхъ факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій и, при постоянныхъ температурѣ и давленіи, неодинакова для различныхъ веществъ; съ пониженіемъ температуры, вслѣдствіе возростанія значенія факторовъ интенсивной контрактивныхъ энергій, динамическая (пульсирующая) поверхность уменьшается и вмѣстѣ съ нею уменьшается и теплоемкость. Предѣльное состояніе кристалла, когда эта динамическая поверхность равна нулю, слѣдуетъ назвать абсолютно статическимъ свободнымъ максимально ориентированнымъ векторіальнымъ состояніемъ [1]).

При разсмотрѣніи теплового состоянія куска твердаго вещества (напр. куска золота) необходимо, слѣдовательно, принимать во вниманіе три поверхности:

1. Внѣшнюю поверхность, отграничивающую кусокъ твердаго вещества отъ окружающаго пространства.

2. Внутреннюю поверхность соприкосновенія кристаллическихъ зеренъ составляющихъ кусокъ.

3. Суммарную, внутреннюю динамическую (пульсирующую) поверхность кристаллическихъ зеренъ.

Признаніе, обладающихъ большей теплоемкостью, твердыхъ «аморфныхъ» (по моей номенклатурѣ: затормаженныхъ минимально ориентированныхъ состояній) состояній за болѣе устойчивыя, чѣмъ кристаллическія (свободныя ориентированныя состоянія) есть большое заблужденіе, столь же большое какъ утвержденіе, что тончайшая золотая фольга болѣе устойчива, чѣмъ соотвѣтствующій ей по вѣсу кристаллъ золота. Кинетическія доказательства устойчивости «аморфныхъ» состояній совершенно неправильны, ибо они не оцѣниваютъ значеній факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій [2]).

VI. На кривой плавленія (жидкость + твердое) при очень большихъ давленіяхъ и высокихъ температурахъ, должно происходить значительное развитіе внутреннихъ поверхностей (V) и измѣненіе теплоемкостей въ томъ смыслѣ, что критическія точка (жидкость + дисперсно-кристаличѣское) должна существовать [3]).

VII. Теплопроводность твердаго вещества, какъ и скорость звука, возрастаетъ съ увеличеніемъ значеній факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій.

VIII. Всѣ процессы нашего міра направлены такъ, что всѣ вещества стремятся въ концѣ концовъ перейти въ абсолютно статическое векторіальное состояніе матеріи, характеризующееся максимальными значеніями факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій. Принявъ во вниманіе отдѣлъ II должно указать, что абсолютное сопротивленіе на разрывъ (равнымъ образомъ и твердость) практически однородныхъ кристалловъ, при цѣлесообразномъ примѣненіи, можетъ служить мѣриломъ какъ свободныхъ, такъ и связанныхъ энергій.

Чѣмъ больше упомянутое сопротивленіе вещества, тѣмъ меньше шансовъ ожидать у этого вещества естественнаго т. е. самопроизвольнаго, идущаго безъ затраты работы, процесса.

Весьма существенно отмѣтить, что затрачивая работу на измельченія равныхъ объемовъ двухъ различныхъ кристаллическихъ модификацій, обладающихъ различными значеніями факторовъ интенсивности контрактивныхъ энергій, мы можемъ заставить идти естественный для грубо-дисперснаго состоянія процессъ въ обратномъ направленіи при достаточно высокой степени дисперсности, ибо для измельченія до той же степени дисперсности, для модификаціи съ большими значеніями факторовъ интенсивностей контрактивныхъ энергій намъ приходится затрачивать больше работы [1]).

IX. Большая теплоемкость (V) высоко-дисперсныхъ состояній вещества по сравненію съ его грубо-дисперснымъ состояніемъ приводитъ къ заключенію, что, при постоянной температурѣ измѣряемой обыкновеннымъ термометромъ, внутренняя температура [2]) дисперснаго вещества тѣмъ выше, чѣмъ больше степень его дисперсности. Отсюда сразу понятно, что какъ измѣненія всѣхъ свойствъ высоко-дисперснаго вещества такъ и его превращенія происходятъ въ томъ же смыслѣ и направленіи, какъ и для грубо-дисперснаго вещества при болѣе или менѣе сильномъ повышеніи его обыкновенной температуры. Иначе говоря, высоко-дисперсное вещество, по сравненію съ грубо-дисперснымъ, находится, по отношенію къ части теплового запаса называемой внутренней энергіей, въ тепловомъ состояніи, отвѣчающемъ высшей температурѣ и тѣмъ болѣе высшей, чѣмъ выше степень дисперсности.

X. Въ заключеніе важно добавить, что указанныя въ отдѣлѣ V внутреннія поверхности должны приниматься во вниманіе не только при разсмотрѣніи теплового состоянія, но и при разсмотрѣніи любыхъ состояній веществъ [3]).

Весьма важное значеніе эти внутреннія поверхности имѣютъ для яснаго пониманія механическихъ свойствъ твердыхъ системъ (сопротивленіе разрыву, твердости и проч.) и теорія сопротивленія матеріаловъ принимающая во вниманіе эти поверхности является, по моему убѣжденію, единственной раціональной и плодотворной теоріей [4]).

4 Апрѣля 1913 г.

---

[1]) О предложенной мной систематикѣ см. Журн Р. Х. О. **43**. 1477 (1911). Kolloidchem. Beihefte. **4**. 65 (1912). Къ этой систематикѣ для элементарныхъ веществъ можно еще прибавить (O. Lehmann. Physik. Zeitschr. **9**. 251 (1908). W. Nernst. ibid. **13**. 1064 (1912) абсолютно динамическое состояніе, какъ состояніе предѣльное.

[2]) W. Nernst. l. c. 95—96. 695 Ср. П. П. фонъ Веймарнъ. «Grundzuge der Dispersoidchemie» Verlag v. T. Steinkopff. Dresden 1911. Такое представленіе противорѣчитъ и моимъ опытамъ надъ кристаллизаціями при температурѣ кипѣнія жидкаго воздуха.

[3]) П. П. фонъ Веймарнъ. Koll. Zeitschr. **6**. 309 (1910) Kolloidchem. Beihefte. **4**. 81 (1912).

[1]) П. П. фонъ Веймарнъ. Ueber ein Grundgezetz der Dispersoidologie. Koll-Zeitschr. **12**. 125 (1913).

[2]) Эта температура, служащая мѣриломъ внутренней энергіи, не можетъ быть, конечно, замѣрена обыкновеннымъ термометромъ.

[3]) На значеніе этихъ поверхностей, какъ для аггрегатныхъ, такъ и для электрическихъ (электропроводность и т. п.) состояній веществъ мною было указано въ моихъ прежнихъ статьяхъ.

[4]) Статья, посвященная этой теоріи подготовляется мною къ печати.