IV. Его-же. Вліяніе степени дисперсности твердаго кристаллическаго тѣла на его температуру плавленія. *)

ВСТУПЛЕНІЕ.

Въ моемъ докладѣ 6-го Апрѣля 1906 г. я писалъ, что «*главнѣйшую роль*» въ процессѣ плавленія дисперсныхъ системъ «*играютъ два фактора: степень нарушенія сплошности тѣла* (теперь это выраженіе можно замѣнить терминомъ Вольфганга Освальда «степень дисперсности») *и связанное съ этимъ измѣненіе условій передачи тепла, какъ до процесса плавленія, такъ и во время этого процесса. Степень нарушенія сплошности вліяетъ, во первыхъ, на скрытую теплоту плавленія, а во вторыхъ, совмѣстно съ измѣнившимися условіями передачи тепла, на размягченіе твердой системы еще до начала плавленія.....Такимъ образомъ скрытая теплота плавленія уменьшается въ зависимости отъ измельченія. Я отнюдь не желаю этимъ сказать, что механическое измельченіе, имѣющееся въ нашемъ распоряженіи, позволяетъ значительно измѣнить величину теплоты плавленія, я лишь констатирую факторъ, уменьшающій эту величину, а также хочу указать, что при наиболѣе тонкомъ измельченіи, которое мы можемъ получить, уменьшеніе теплоты плавленія должно достигнуть вполнѣ замѣтнаго значенія*».

Для свѣдующаго читателя, конечно, вполнѣ понятно, что уменьшеніе скрытой теплоты плавленія отъ степени дисперсности тѣсно связано съ пониженіемъ температуры плавленія тонко-дисперснаго вещества.

Но въ виду того, что такое пониженіе ничтожно мало и должно проявляться сильно лишь у зеренъ ничтожныхъ микроскопическихъ размѣровъ, то въ вышецитированномъ сообщеніи я этого вопроса совершенно не касался, такъ какъ мною изучалось плаваніе грубо-дисперсныхъ системъ.

Предварительный опытъ надъ грубо дисперсной системой, составленной изъ зеренъ цинка, поставленный исключительно съ цѣлью выясненія вліянія всей суммы факторовъ, возникающихъ вслѣдствіе измельченія, на кривую плавленія, но отнюдь не для доказательства низшей температуры плавленія мельчайшихъ зеренъ, увѣнчался успѣхомъ въ томъ смыслѣ, что кривая плавленія, полученная при помощи пирометра Н. С. Курнакова, въ извѣстной степени приблизилась къ формѣ кривой плавленія «аморфнаго» тѣла.

Дальнѣшіе опыты въ томъ же направленіи стали для меня совершенно лишними, ибо, въ теченіе 1906—1907 г.г. мнѣ удалось, путемъ иныхъ методовъ, доказать кристалличность аморфныхъ тѣлъ.

Съ конца 1907 г. я поэтому пошелъ обратнымъ путемъ, именно занялся перенесеніемъ свойствъ «аморфныхъ» системъ *(эти системы, какъ давно извѣстно, плавятся ниже чѣмъ грубо-кристаллическія)* на дисперсныя системы болѣе низкихъ степеней дисперсности, чѣмъ «аморфныя».

Въ своемъ докладѣ 13 Декабря 1907 г. я ввелъ впервые понятіе о «*коэффиціентѣ неоріентированности*» дисперсной системы *), измѣняющимся со степенью дисперсности и высказалъ положеніе, что «*между чрезвычайно мелкокристаллической системой и жидкостью въ нѣкоторыхъ случаяхъ не должно быть никакой разницы (въ предѣлахъ точности нашихъ наблюденій)*».

Это положеніе высказано мною въ 1907 г. повторно, ибо почти тѣхъ же взглядовъ я держался и въ началѣ 1906 г. (см. мой докладъ 6-го Апрѣля 1906 г.).

Въ томъ же докладѣ 13-го Декабря 1907 г. я на стр. 31—32 далъ теоретическую кривую вліянія степени дисперсности на температуру плавленія и далъ основы теоріи переохлажденія, общей для всѣхъ жидкостей, независимо отъ явленій полиморфизма.

Итакъ, въ 1907 г. много было экспериментально доказано (*низшая температура плавленія «аморфныхъ» системъ фактъ давно установленный*), что температура плавленія измѣняется въ функціи степени дисперсности и были даны основы общей теоріи переохлажденія жидкостей.

Въ сентябрѣ 1908 г. появилась статья Павлова который *впервые* занялся вопросомъ о *количественной* зависимости (качественно это сдѣлалъ Дельтеръ въ 1906 г.) между температурой плавленія и величиной зерна, причемъ

*) Подробнѣе см. мою книгу „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ Выйдетъ въ концѣ этого года).

*) Ж. Р. Х. О. 40. 53.

Павловъ, хотя и пользовался совершенно неправильной теоріей, но пришелъ къ тѣмъ же главнымъ выводамъ, которые я установилъ за годъ до появленія работы Павлова.

Долженъ замѣтить, что идея о приближеніи вещества къ жидкому состоянію по мѣрѣ увеличенія степени дисперсности далеко не нова, ее высказывали напр. Гольдштейнъ [1]) и В. Оствальдъ [2]).

Ниже излагаются очень кратко основы моей теоріи [3]) вліянія степени дисперсности на температуру плавленія, которая сильно отличается отъ господствующей теоріи капиллярнаго давленія, но которая по моему глубокому убѣжденію, только и отвѣчаетъ дѣйствительности.

Главнѣйшія основы теоріи вліянія степени дисперсности на температуру плавленія кристаллическаго тѣла.

Согласно воззрѣніямъ современной кристалографіи, кристаллъ представляетъ вполнѣ правильную систему точекъ, около которой молекулы совершаютъ свои гармоническія движенія.

Такія правильныя системы точекъ, подчиненныя вполнѣ опредѣленнымъ законами симметріи, носятъ названіе пространственнымъ рѣшетокъ. (Raumgittertheorie).

Нетрудно понять, что существованіе свободной поверхности у кристалла, находящейся въ соприкосновеніи съ дисперсіонной средой должно нарушать въ извѣстной мѣрѣ правильность расположенія и движенія молекулъ въ поверхностномъ слоѣ кристалла.

Поверхностный слой кристалла по своимъ свойствамъ приближается къ внутреннимъ слоямъ сильно сжатой жидкости, въ то время какъ поверхностный слой жидкости къ внутреннимъ слоямъ сильно сжатаго газа.

Изъ этого положенія, безъ дальнѣйшихъ длинныхъ поясненій, вполнѣ ясно что съ возрастаніемъ степени дисперсности, твердое кристаллическое тѣло становится все болѣе и болѣ реакціонно-способнымъ въ широкомъ смыслѣ этого слова: химически болѣе активнымъ, болѣе летучимъ, болѣе растворимымъ, болѣе легкоплавкимъ.

Всѣ эти свойства дисперснаго вещества установлены давно прямыми опытами.

Было бы очень большой ошибкой, если бы мы стали вполнѣ отождествлять поверхностное состояніе кристалла съ обычнымъ жидкимъ состояніемъ.

Состояніе поверхностнаго слоя кристалла только приближается, но не тождественно съ обычнымъ жидкимъ состояніемъ.

Два фактора играютъ существеннѣйшую роль въ строеніи и свойствахъ поверхностнаго слоя кристалла:

А. Одностороннее дѣйствіе векторіальныхъ молекулярныхъ силъ на молекулы составляющія свободную поверхность кристалла.

В. Динамическіе (кинетически—молекулярные) процессы, разыгрывающіеся на свободной поверхности кристалла.

Факторъ А вызываетъ на поверхности кристалла существованіе капиллярнаго давленія, которое прибавляется къ внѣшнему давленію на поверхность кристалла.

Вліяніе капиллярнаго давленія, конечно, растетъ вмѣстѣ съ увеличеніемъ степени дисперсности.

Въ общемъ случаѣ, поэтому, факторъ А отдаляетъ дисперсное вещество отъ жидкаго состоянія и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше степень дисперсности кристаллическаго вещества. [1]).

Это происходитъ потому, что съ повышеніемъ давленія точка плавленія для подавляющаго большинства тѣлъ повышается.

Только въ рѣдкихъ случаяхъ, напр. для льда, факторъ А будетъ приближать дисперсное кристаллическое вещество къ жидкому состоянію, ибо для тѣлъ, вродѣ льда, точка плавленія понижается съ возрастаніемъ давленія.

Факторъ В всѣ безъ исключенія тѣла приближаетъ къ жидкому состоянію, ибо онъ уменьшаетъ степень ориентированности молекулъ поверхностного слоя кристалла.

Такимъ образомъ, мы видимъ, что вліяніе факторовъ А и В складывается только въ очень рѣдкихъ случаяхъ, напр. для льда, для подавляющаго большинства тѣлъ эти два фактора (А и В) находятся въ антагонизмѣ.

Такъ какъ опытъ насъ учитъ, что тонко дисперсное вещество всегда болѣе реакціонно-способно, то значитъ факторъ В дѣйствуетъ энергичнѣе фактора А.

Итакъ, пониженіе температуры плавленія (равно какъ и измѣненіе другихъ свойствъ) тонко-дисперснаго вещества, въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ, обязано дѣйствію фактора В.

Провѣримъ нашу теорію на явленіи измѣненія плотности дисперсной кристаллической фазы.

Факторъ А дѣйствуетъ тѣмъ энергичнѣе, чѣмъ больше величина поверхностнаго натяженія; факторъ В—чѣмъ интенсивнѣе идутъ динамическіе процессы на поверности дисперсной фазы resp. чѣмъ больше реакціонная способность дисперсіонной среды по отношенію къ дисперсной фазѣ.

Факторъ А увеличиваетъ плотность дисперсной фазы, факторъ В—уменьшаетъ.

Возьмемъ серебро и селенъ въ дисперсоидномъ состояніи въ водѣ.

Въ этомъ случаѣ можно принять, что вліянія фактора В на оба тѣла близки, хотя для селена вліяніе и сильнѣе.

Температура плавленія краснаго кристаллическаго селена около 180°, для серебра—960°. Капиллярная постоянная $\left(\alpha \frac{\text{Дина}}{\text{См}}\right)$ для серебра при 1000° равна 782, для селена при 217°—70.

Совокупность приведенныхъ данныхъ, въ свѣтѣ нашей теоріи, говоритъ, что плотность дисперсоиднаго селена должна быть замѣтно меньше, чѣмъ для грубо дисперснаго.

Для серебра же измѣненіе плотности должно быть мало замѣтно.

Независимо отъ излагаемой теоріи П. И. Холодный [2]) въ своей превосходной работѣ показалъ, что плотность дисперсоиднаго селена и серебра таковы:

Селенъ: 4, 26 (Дисперсоидъ); Грубо-дисперсный 4, 47.
Серебро: 10,62 (Дисперсоидъ); Грубо-дисперсный [3]) 10,57+0,06

Весьма важно понять, что нѣтъ кристалловъ съ совершенно химически чистымъ поверхностнымъ слоемъ и что свойства этого слоя суть функціи свойствъ дисперсіонныхъ средъ (жидкой, газообразной или твердой безразлично).

Поверхностный слой крестала растворяетъ въ себѣ до насыщенія дисперсіонную среду, что влечетъ за собой, въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ, пониженіе температуры плавленія; одно и тоже кристаллическое вещество, находящееся въ различныхъ дисперсіонныхъ средахъ обладаетъ существенно различными свойствами поверхности.

---

1) Ж. Р. Х. О. **24** 641 (1891).
2) Zeitsch. physik. Ch. **22**, 289–330 (1897).
3) П. П. фонъ Веймарнъ Ж. Р. Х. О. **40** 2767 (1908) 1434—1447 (1908) P. P. von Weimarn. Ueber einige Oberflächeneigenschaften disperser kristallinischer Stoffe u. s. w. Koll. Zeilschr. **6** 32–38 (1910).

1) Капилярное давленіе не одинаково на различныхъ граняхъ кристалла, поэтому оно не можетъ обратить кристаллическій многогранникъ въ шаръ.
2) Ж. Р. Ф. О. *35* 585. *38*. 129.
3) Здѣсь скорѣе можно было бы усмотрѣть увеличеніе плотности, если бы измѣненія (10,57+0,06) плотности не зависѣли бы отъ пористости образцовъ.

Надо имѣть въ виду, что при выдѣленіи изъ различныхъ растворителей, химическій составъ поверхностныхъ слоевъ однихъ и тѣхъ же кристалловъ не одинаковъ.

Такимъ отразомъ, поверхностный слой кристалла химически не однороденъ, что сказывается на физическія и физико-химическія свойства вещества особенно сильно при высокой степени дисперсности.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Изъ изложенной выше теоріи, совершенно ясно, что *не капиллярное давленіе, какъ это принято думать, играетъ первую роль въ измѣненіи физико-химическихъ свойствъ въ функціи степени дисперсности* *);

главная роль здѣсь принадлежитъ степени неоріентированности молекулъ поверхностнаго слоя и его химической неоднородности **).

Мартъ 1910.

*) Необходимо изслѣдовать зависимость свойствъ не отъ величины зерна, а отъ степени дисперсности (отношеніе поверхности зерна къ его массѣ), ибо при равныхъ массахъ зеренъ, степень ихъ дисперсности, а слѣдовательно и свойства, не одинаковы.

**) Изъ этого совершенно понятно, почему *«аморфныя»* (высоко-дисперсныя кристаллическія) системы не имѣютъ опредѣленной точки плавленія, но сначала размягчаются значительно ниже точки плавленія того же вещества въ грубо-дисперсномъ состояніи.