

## НОВЕЙШИЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ\*)

П. В. Бриджмен

### Введение.

Техника эксперимента. 1. Расширение диапазона давлений.  
2. Измерение давления. 3. Различные вопросы техники.

Механические эффекты. 1. Объёмные изменения в газах.  
2. Объёмные изменения в жидкостях. 3. Объёмные изменения в твёрдых телах.  
4. Фазовые превращения под давлением в однокомпонентных системах. 5. Фазовые изменения под давлением в многокомпонентных системах. 6. Влияние давления на вязкость. 7. Влияние давления на константы упругости. 8. Влияние давления на пластическое течение и подобные явления. 9. Различные механические эффекты гидростатического давления.

Влияние давления на термические эффекты.

Электрические эффекты высокого давления.

Магнитные эффекты при высоком давлении.

Оптические эффекты высокого давления.

Влияние давления на химические реакции.

Влияние давления на биологические эффекты.

### ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящего обзора является обобщение работ в области высоких давлений, опубликованных со времени издания в 1930 г. моей книги *The Physics of High Pressure*\*\*) до июня 1945 года.

Активность в этой области, как и во многих других областях физики, увеличивается. Число опубликованных за последние пятнадцать лет работ равно примерно общему количеству статей, напечатанных за всю предыдущую историю этого вопроса.

Активность увеличивается с обеих сторон шкалы давлений. Со стороны низких давлений промышленные применения, например крекинг нефти для получения бензина, вызвали интенсивное изучение свойств газовых смесей и газовых реакций при давлениях до нескольких сот атмосфер. С другой стороны, стало возможным проводить количественные измерения при давлениях в 100 000 атмосфер, что составляет пятикратное увеличение по сравнению с количественными измерениями, проводившимися пятнадцать лет назад.

\*) P. W. Bridgman, Rev. of Modern Physics 18, № 1, 1 (1946).

Перевод Д. Гамбурга и Д. Циклиса под редакцией проф. И. Кричевского.

\*\*) П. Бриджмен, Физика высоких давлений, русск. пер. ОНТИ, М., 1935 г.

Всякое деление давления на «низкое» и «высокое» до некоторой степени произвольно. Мы, естественно, не будем касаться явлений, связанных с вакуумом; под «высоким» давлением подразумевается такое давление, которое выше атмосферного.

Мы, однако, ограничимся явлениями, которые могут быть успешно исследованы только в случае пристального внимания к вопросам техники эксперимента, что означает применение особо прочных металлических сосудов и принятие мер для предупреждения утечек.

Другими словами, мы оставляем вне круга нашего рассмотрения область, где можно ограничиться сургучной замазкой и стеклянными капиллярами. Грубо говоря, интересующие нас давления измеряются в тысячах атмосфер. Это означает, что мы не будем детально останавливаться на таких явлениях, как, например, критические явления, которые для большинства веществ лежат в пределах нескольких сот атмосфер. С другой стороны, имеются некоторые явления, изучение которых может проводиться до тысяч атмосфер, но которые, однако, из-за тех или иных обстоятельств были до сих пор исследованы только до нескольких сот атмосфер. Таким явлениям мы уделим внимание в нашем обзоре.

Несмотря на увеличивающуюся активность в области высоких давлений, работы эти до сих пор сосредоточивались в сравнительно небольшом количестве центров, так как средняя лаборатория не имеет специального оборудования, необходимого для проведения исследований в этой области.

За последние пятнадцать лет появилось несколько новых центров, в которых ведутся работы с высоким давлением. Лаборатория Мичельса в Амстердаме, бывшая в 1930 г. относительно молодой в этой области, выпустила значительное количество работ, в которых принимало участие значительное число исследователей. Диапазон давлений в этих работах несколько тысяч  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , а их наиболее характерной чертой являются высокая точность и остроумное усовершенствование экспериментальной техники.

Примерно пятьдесят работ вышло из лаборатории Бассе в Париже, и только две из них относятся к периоду до 1930 г.

Эти работы мало известны нашим физикам; многие из сообщений очень коротки, и значительное большинство работ имеет скорее качественный, чем количественный характер. Работы Бассе имеют обычно некоторый индустриальный уклон. Повидимому, первоначальной целью исследований была попытка синтезировать алмаз, вследствие чего эти работы имели промышленную поддержку, и некоторое число опубликованных им работ посвящено этому вопросу. Бассе также интересовался производством аппаратуры и выпустил каталог аппаратуры, которой он может снабжать для исследований в области высоких давлений. Кроме того, в четырнадцати его работах, в основном, с сотрудниками дано качественное исследование различных биологических явлений. Наиболее достопримечательной работой является высота давле-

ния, достигнутого в его экспериментах. Одна из его новейших статей описывает аппаратуру, в которой ему удалось достичь давления в  $100\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Имеется брошюра, выпущенная без даты, вероятно, частное издание Бассе, подводящая итог всем его публикациям по 1942 г. Она была отпечатана в Imprimerie Moderne de Dreuk 9, Grande Rue Dreuk (Paris?) под заглавием: «Описание лаборатории для научных исследований при сверхвысоких давлениях до  $100\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  и резюме научных работ Джемса Бассе».

Активность в области высоких давлений в России явно велика, однако, трудно разыскать подробности работ. Известно, что имеется лаборатория, предназначенная, в первую очередь, для исследований при высоких давлениях, и некоторое число статей, опубликованных в русских журналах, дошло до нас.

Однако не следует думать что наша современная информация в какой-либо степени полна. В настоящее время нет указаний, что там достигнуты успехи в области эксперимента, которые превосходили бы возможности техники, описанной мною в 1931 г.

В Англии Imperial Chemical Industries выполнил ряд серьёзных исследований химических реакций под давлением и опубликовал результаты многих исследований, проведённых под давлением  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

В нашей стране наиболее значительными новыми работами были исследования в области геофизики в Гарварде, предпринятые Геофизическим Комитетом и руководимые в течение первых нескольких лет Зисманом, а начиная с 1933 г. Франсисом Бирчем. В программу исследований входило, наряду с другими вопросами, применение давления до  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  в сочетании с высокой температурой к проблемам, имеющим геофизический интерес. Уже появилось около двадцати пяти статей, касающихся различных эффектов давления. Работы Григга в Гарварде (некоторые по заданию Геофизического Комитета) также в значительной степени касаются применения высоких давлений к геофизическим проблемам.

В Пенсильванском Государственном Университете Доу основал лабораторию высоких давлений, которая выполнила около двадцати работ, главным образом, касающихся влияния давления до  $5\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  на изменение объёмов и вязкости различных углеводородов и масел, имеющих промышленное значение.

На западном берегу интенсивная работа, финансируемая Американским нефтяным институтом, проводится в Пассадене и связана в основном с именами Седжа, Ремера, Олдса и Леси.

Ведутся исследования вязкости и объёмных изменений различных углеводородов и их смесей, имеющих важное промышленное значение, при давлениях в несколько сот  $\text{кг}/\text{см}^2$ .

Область высоких давлений привлекает внимание промышленности, и некоторые промышленные лаборатории начали работать в этом направлении, однако, вероятно, ещё слишком рано излагать подробности их работ.

Из лабораторий, которые были активны в 1930 г. Геофизическая лаборатория в Вашингтоне, лаборатория Массачусетского технологического института во главе с Кейесом и моя лаборатория в Гарварде продолжают свою деятельность.

Из тех исследователей, кто выделялся до 1930 г., Тамман, который в большой степени содействовал развитию этой области науки, закончил свою деятельность, выполнив после 1930 г. только несколько работ, и умер в конце описываемого в данном сообщении периода. То же относится к Эрнесту Коэну в Уtrechtе, который окончил свою деятельность и опубликовал в описываемый период лишь три работы.

Поултер, который был очень активен в этой области и выполнил ряд важных работ в конце предыдущего и в первые несколько лет настоящего периода, занялся другими работами, хотя имеются указания, что в последнее время он вновь возвращается к этой области работы.

Последовательность изложения будет здесь примерно той же, что и в моей книге. Мы вначале коснёмся техники работы с высоким давлением, далее механических эффектов давления, из которых объёмные эффекты являются наиболее простыми, а потому и важными, потом фазовых превращений, термических, электрических, магнитных и оптических эффектов и перейдём, наконец, к химическим и биологическим явлениям.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мы коснёмся здесь лишь вопросов общей техники, перенося описание специальной аппаратуры в соответствующие разделы.

#### 1. РАСШИРЕНИЕ ДИАПАЗОНА ДАВЛЕНИЙ

Вероятно, первой проблемой, с которой мы встречаемся в технике эксперимента, является расширение шкалы давления. Очевидный и непосредственный метод расширения шкалы давления — это применение более прочных материалов. В этом направлении достигнуты два важных усовершенствования. В настоящее время для изготовления стальных сосудов имеются стали с времененным сопротивлением примерно  $24\ 500\ kg/cm^2$  и относительным удлинением в несколько процентов, по сравнению со сталью, с времененным сопротивлением  $17\ 500\ kg/cm^2$ , применявшимися ранее. Для поршней аппаратов высокого давления в настоящее время применяется карболовой с времененным сопротивлением на раздавливание при атмосферных условиях, по моим измерениям до  $67\ 000\ kg/cm^2$  и, по сообщению Бассе, до  $75\ 000\ kg/cm^2$ . Это более чем удвоенное давление, которое сталь может выдержать без чрезмерной пластической деформации. Ещё более важное преимущество карболовой — это его очень низкая упругая деформация, причём константа упругости карболовой в три раза превосходит константу стали. Карболовой, однако, при обычных условиях не так прочен при

растяжении, как сталь, и к тому же исключительно хрупок. Он может применяться для изготовления сосудов высокого давления, в отличие от изготовления поршней, только в специальных конструкциях, создающих карболову заметное превосходство над сталью.

Давления, которые могут быть достигнуты в настоящее время, получаются с применением лучших указанных выше материалов, в сочетании со специальными методами конструирования.

Традиционными методами такого конструирования аппаратуры высокого давления являются применение сжимающих укрепляющих колец, обтягивание проволокой, холодная обработка (автофrettаж). Эти методы подробно описаны в трёх английских книгах: Макрая<sup>1</sup>, Тонга<sup>2</sup> и Ньюита<sup>3</sup>.

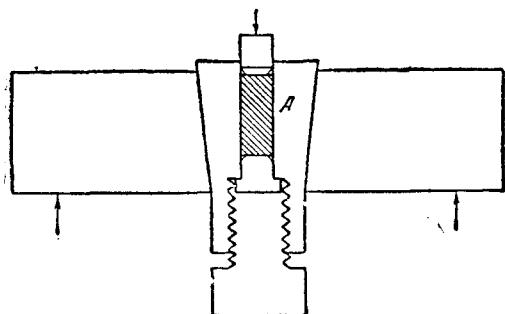


Рис. 1. Схематическое изображение метода автоматического создания внешнего сжатия сосуда.

Такими методами можно достичь почти удвоения нормального сопротивления сосудов. Верхний предел определяется при этом достижением точки течения при сжатии внутренней стенки сосуда под наложенным внешним напряжением. Более выгодным методом наружного укрепления является такое внешнее усиление сосуда, которое бы изменялось пропорционально росту внутреннего давления вместо применения максимального наружного укрепления, когда внутреннее давление является нулевым.

Простой способ осуществления этих условий заключается в том, чтобы сделать внешнюю поверхность сосуда, находящегося под давлением, конической и вдавливать весь сосуд в коническое углубление во внешней поддерживающей болванке.

Простейший метод выполнения этой задачи — дать давлению, приложенному к поршню, самому вдавливать внутренний сосуд в болванку, как это показано на рис. 1.

Таким методом<sup>4</sup> я в сосуде, имеющем внутренний диаметр 0,25 дюйма, достигал давления в 50 000 кг/см<sup>2</sup> и измерял ряд объёмных эффектов. Однако имеются геометрические ограничения этого про-

стого метода получения давления, и лучше увеличивать внешнее напряжение независимо от увеличения давления на поршень. Я имел две схемы для выполнения этого условия: в одной<sup>5</sup> из них внешнее давление было направлено противоположно внутреннему давлению. С такой аппаратурой можно было достигнуть давления в 30 000 кг/см<sup>2</sup> при внутреннем диаметре сосуда, равном 0,5 дюйма и длине в 6 дюймов. В этот сосуд можно было ввести электровод и проводить сложные электрические измерения.

По другому методу<sup>6</sup> оба давления действуют в одном и том же направлении, внешнее укрепляющее устройство является многократным для его усиления: здесь объёмные измерения могут быть выполнены до 50 000 кг/см<sup>2</sup>. При этом методе аппаратура сохраняется значительно дольше и испытывает значительно меньшую пластическую деформацию, чем в случае создания внешнего давления самим поршнем. 50 000 кг/см<sup>2</sup> являются пределом, который может быть достигнут при этом методе укрепления. Стальной сосуд находится у предела разрушения вследствие возможности разрыва в плоскости, перпендикулярной к оси, из-за эффекта течения. Сосуд также разрушается в радиальной плоскости от обычного разрыва внутренним давлением.

Для достижения ещё более высокого давления должно быть устроено более сложное внешнее укрепление сосуда. Это я выполнил<sup>7</sup> погружением всей аппаратуры высокого давления, как поршня, так и цилиндра, в жидкость, которая может быть гидростатически сжата до давления 30 000 кг/см<sup>2</sup>.

Выгода этого метода укрепления больше, чем простое увеличение гидростатического давления, так как физические свойства стали и карболовой, из которых изготовлена аппаратура, улучшаются при действии гидростатического давления. В этих условиях наиболее улучшает свои свойства карболовая. Под давлением порядка от 20 000 кг/см<sup>2</sup> до 30 000 кг/см<sup>2</sup> карболовая теряет свою хрупкость<sup>8</sup>, допускает упругую деформацию при сжатии и может выдержать внутренние напряжения, развивающиеся в сосуде высокого давления, так, что он становится пригодным в этих условиях для изготовления не только поршня, но и сосудов высокого давления.

В таких условиях карболовая значительно превосходит сталь как в силу своей более высокой прочности, так и из-за значительно меньшей упругой деформации. С аппаратурой подобного рода, показанной на рис. 2, было проделано много объёмных измерений вплоть до давления в 100 000 кг/см<sup>2</sup>. Таким образом, могут быть достигнуты и более высокие давления, однако в этих условиях трудно производить объёмные измерения вследствие медленного крипа материала поршня.

Независимо от этих работ, параллельно были достигнуты успехи в геофизической лаборатории под руководством Горансона<sup>9</sup>; однако, эти работы были прерваны во время войны. Горансон также укреплял свои сосуды высокого давления погружением их в жидкость, на которую

действовало гидростатическое давление. Об этом было опубликовано лишь предварительное сообщение. Поддерживающее давление было ниже, чем в моих опытах (не выше  $20\ 000\ kg/cm^2$ ), и Горансон сообщает, что достиг давления в  $200\ 000\ kg/cm^2$ . Пока эта работа не будет подтверждена, я думаю, что указанное Горансоном давление в  $200\ 000\ kg/cm^2$  преувеличено. В первой стадии моих работ я сам оценивал достигаемое давление слишком высоко.

Трудности при определении давления заключаются в трении, на которое сложно ввести поправку и которое затемняет результат.

Горансон до некоторой степени был предрасположен к превышению в оценке достигнутого им давления, так как он исходил из своей теории влияния поддерживающего давления на временное сопротивле-

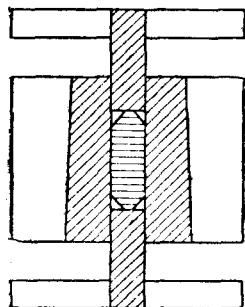


Рис. 2. Пьезометр для объёмных измерений до  $100\ 000\ kg/cm^2$ . Диагонально заштрихованные области изготовлены из карболя; горизонтально заштрихованные — вещества, сжатие которого изучается. Не заштрихована сталь.

ние при сжатии поршня. Согласно его теории временное сопротивление при сжатии растёт с большей скоростью за пределами нескольких тысяч  $kg/cm^2$ , превращаясь в бесконечность, согласно одной из его диаграмм<sup>10</sup>, при давлении, меньшем  $15\ 000\ kg/cm^2$ .

Мои непосредственные измерения<sup>8</sup> вплоть до давления в  $30\ 000\ kg/cm^2$  не обнаружили такого явления; увеличение временного сопротивления при сжатии остаётся примерно линейным с поддерживающим давлением во всей области давлений с максимальным увеличением временного напряжения при сжатии в  $25\%$ . Та же качественная картина была найдена у некоторых прочных минералов, как кварц, сапфир, турмалин и алмаз. Эти прямые измерения временного сопротивления при сжатии в зависимости от истинного гидростатического поддерживающего давления опровергают также результаты некоторых прежних наблюдений Григгса, который полагал, что он установил ускорение роста временного сопротивления, ожидаемое Горансоном.

Я и сам в своих предварительных наблюдениях был уверен, что подтвердил вывод Григса.

Объяснением во всех случаях является, очевидно, затемняющий эффект трения. Главная причина, что давление в  $100\ 000\ kg/cm^2$  и более может быть достигнуто в сосуде из карболя, вероятно, заключается не в действительном увеличении прочности под поддерживающим давлением, но, скорее всего, в потере хрупкости и увеличении вязкости — эффектах, наблюдавшихся при высоком давлении у многих материалов.

Бассе<sup>11</sup> опубликовал описание аппаратуры для достижения  $100\ 000\ kg/cm^2$ . Он не использовал поддерживающего давления, но вместо этого охлаждал аппарат в жидким воздухе и при этом нашел, что временное сопротивление при сжатии поршня из карболя возрастало от  $75\ 000$  до  $100\ 000\ kg/cm^2$ . Сосуд высокого давления был изготовлен Бассе из карболя и имел сжимающую стальную оболочку. Однако им не было опубликовано никаких результатов, полученных на этой аппаратуре, повидимому, область применения этой аппаратуры ограничена.

При таких высоких давлениях напряжения являются только приблизительно гидростатическими, так как практически каждая жидкость или даже газ замерзают, и следует ожидать разницы в напряжениях порядка напряжений пластического сдвига в твёрдых веществах. Прочность на срез металлов, подобных олову или индию,<sup>10</sup> составляет, однако, только несколько сот  $kg/cm^2$  даже под высоким давлением, так что напряжения могут быть достаточно близкими к гидростатическому давлению.

При соответствующем оборудовании можно достичь значительно больших напряжений при сжатии на очень малых площадях, которые укреплены массивными менее сильно сжатыми окружающими областями. При этом может быть достигнуто более высокое приблизительно гидростатическое давление помещением маленьких кусочков пластического металла между противоположными частями аппаратуры. С коротким усечённым конусом из карболя, вдавливаемым в массивный карбоноевый блок и укреплённым поддерживающим гидростатическим давлением в  $30\ 000\ kg/cm^2$ , я достигал давления в  $425\ 000\ kg/cm^2$  с маленькими кусочками материалов как графит или сера. Только качественные постоянные изменения могли быть обнаружены при этих условиях, но до сих пор получались лишь отрицательные результаты.

Иногда казалось, что область изучения явлений при высоких давлениях и очень низких температурах должна быть исключительно трудна, вследствие причины указанной выше, а именно замерзания любых передающих давление веществ. Лазарев и Кан<sup>12</sup>, однако, дали метод, с помощью которого некоторые результаты могут быть получены и в этой области. Они замораживали воду в закрытом сосуде при температуре  $-30^\circ$  или  $-40^\circ$  и получали максимальное давление около  $2000\ kg/cm^2$ , определяемое переходом между льдом I и II. При

температуре жидкого воздуха переход прекращался, но они нашли, что при охлаждении аппаратуры до температуры жидкого водорода сохраняется большая часть давления, достигнутого при более высокой температуре.

Давление определялось по упругому увеличению внешнего размера сосуда высокого давления.

Этим путём авторы измерили влияние давления до  $1700 \text{ кг}/\text{см}^2$  на сверхпроводимость проволок из олова и индия, заключённых в лёд.

Метод этот, очевидно, может быть применён для исследования таких явлений, которые происходят без значительных изменений объёма. Авторы высказывают мысль, что при использовании эффекта фазового превращения висмута можно достичнуть давления порядка  $10\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  при низких температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Macrae, His Majesty's Stationery Office, London, 1930. Перенапряжения в металлах и их применение для автоффетажа цилиндров и производства орудий.
2. Harold Tongue, Chapman and Hall Ltd., London, 1934. Проектирование и строительство установок высокого давления.
3. Dudley M. Newitt, Clarendon Press, Oxford, 1940. Проектирование установок высокого давления и свойства жидкостей и газов под высоким давлением.
4. P. W. Bridgman (a), Phys. Rev. **48**, 893 (1935). Полиморфизм, преимущественно элементов, до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .  
 (b) Proc. Nat. Acad. Sci. **23**, 202 (1937). Полиморфные превращения неорганических соединений до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .  
 (c) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **72**, 45 (1937). Полиморфные превращения 35 веществ до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .  
 (d) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **72**, 207 (1938). Приближённые значения сжимаемости 14 веществ до  $45\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .
5. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **72**, 157 (1938). Сопротивление 19 металлов под давлением до  $30\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .
6. P. W. Bridgman. Phys. Rev. **57**, 237 (1940). Сжатие до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .  
 Proc. Am. Acad. Arts Sci. **74**, 21 (1940). Сжатие 46 веществ до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .
7. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **57**, 342 (1940). Новые высокие давления, достигнутые в сложной аппаратуре;  
 Phys. Rev. **60**, 351 (1941). Сжатие и полиморфные превращения семнадцати элементов до  $100\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ ;  
 Proc. Am. Acad. Arts Sci. **74**, 425 (1942). Зависимость давление — объём для семнадцати элементов до  $100\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .
8. P. W. Bridgman, J. Appl. Phys. **12**, 461 (1941). Исследования предела используемого давления.
9. R. W. Goranson and E. A. Johnson, Phys. Rev. **57**, 845 (1940). Получение высоких гидростатических давлений.
10. R. W. Goranson, Sci. Mo. **51**, 524 (1940). Физические эффекты крайних давлений.
11. James Basset, J. de phys. et rad. [8] **1**, 121 (1940). Достижение очень высоких давлений между  $50\,000$  и  $100\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .
12. Б. Лазарев и Я. Кан, ЖЭТФ, **14**, 439 (1944). Измерения при низких температурах и высоких давлениях.

## 2. ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Основной метод измерения давления, являющийся эталоном для других методов, состоит в измерении силы, действующей на поршень с известной площадью.

Прибором *par excellence* является для этой цели манометр со свободным поршнем. Тщательные исследования были проведены в области порядка нескольких тысяч  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Основной проблемой является внесение поправок на изменение поперечного сечения поршня, происходящее в результате приложения давления. Для точности порядка 0,1% и даже более достаточно взять эффективную площадь как среднее площадей поршня и цилиндра и приблизительно подсчитать деформации поршня и цилиндра, исходя из теории упругости. Строгого расчёта деформаций сделать невозможно вследствие неопределённости во внешних силах, возникающих при утечке жидкости между поршнем и цилиндром, и становятся необходимыми методы, контролирующие вычисления.

Очень широкое применение манометры со свободным поршнем нашли в лаборатории Кейеса в Массачусетском Технологическом Институте, где в течение свыше двадцати лет было применено пятьдесят измерительных приборов. Они были описаны в сообщениях Кейеса<sup>13,14</sup>.

Тщательные исследования были проделаны Битти и Эделем<sup>15</sup> и Битти и Бриджменом<sup>16</sup>. Эти исследования касались воздействия давления на калибровочную константу и постоянные изменения в калибровочной константе из-за сдвига внутреннего равновесия в стали и влияния вязкости масла на точность показания манометра. Разработанная ими конструкция такова, что нет изменений в калибровочной константе до 600  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Постоянные изменения до 0,1% были обнаружены лишь по истечении десяти лет с уменьшением до одной пятой этой величины в следующие десять лет. Не было обнаружено влияния вязкости масла. Мичельс<sup>17</sup> пользовался столбом ртути, для градуировки до 40  $\text{кг}/\text{см}^2$  и достиг воспроизведимости в 1/50 000 и чувствительности в 0,5 г на 300 кг общей нагрузки. Эберт<sup>18</sup> определил зависимость поперечного сечения поршня от давления вплоть до 3000  $\text{кг}/\text{см}^2$  сравнением через каждые 500 кг с мультиплицирующим приспособлением, которое было уплотнено так, что поправка на деформацию мультиплликатора давалась просто изменением его внутреннего диаметра. Поперечное сечение эбертовского манометра увеличивалось на  $2 \cdot 10^{-6}$  на каждый  $\text{кг}/\text{см}^2$ .

Не имеется новых определений каких-либо постоянных точек давления, выполненных с помощью манометра со свободным поршнем выше 5000  $\text{кг}/\text{см}^2$ , и полученное мною основное значение 7640  $\text{кг}/\text{см}^2$  для точки замерзания ртути при 0°C остаётся без всяких подтверждений со стороны других исследователей. В России Верещагин и Александров<sup>19</sup> в основном воспроизвели мой манометр со свободным порш-

нем и применили его для измерения давления до  $10\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Однако, вместо того, чтобы проделать с ним независимое определение точки замерзания ртути, они взяли моё значение в 7640 для вычисления эффективного поперечного сечения.

Мне всё кажется, что будут иметься очень серьёзные технические трудности при применении манометра со свободным поршнем для давлений, значительно больших, чем достигнутые в моей первоначальной калибровке  $13\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Точное измерение давления в области более высокой, чем эта, вероятно, потребует уплотнения поршня с возможно большим уменьшением трения. Это может быть осуществлено улучшением механической конструкции, в особенности уменьшением толщины уплотнения до минимума. Таким путём я определил параметры перехода между висмутом I и II при  $30^\circ\text{C}$ , которые удобно принять за постоянную точку давления. Разница между показаниями при увеличении и понижении давления, т. е. при удвоенном влиянии трения, была равна  $3\%$ ; среднее значение должно было бы иметь значительно более высокую точность. Как среднее значение из 5 определений, колеблющихся между 25 380 и 25 465  $\text{кг}/\text{см}^2$ , я принял для давления перехода висмута I в II при  $30^\circ\text{C}$  значение в 25 420  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Точность должна быть порядка  $0,1\%$ . При проведении этих определений необходимо внесение поправки на деформацию цилиндра внутренним давлением.

Поправка определялась непосредственно измерением изменения внутреннего диаметра под давлением с помощью скользящего по проволоке контакта вместо рискованного подсчёта этих деформаций по теории упругости.

Если постоянные точки давления установлены манометром со свободным поршнем или его эквивалентом, то возможно сконструировать более удобные в обращении вторичные манометры, в которых устраются утечки, присущие манометрам со свободным поршнем. Изменение сопротивления манганина остаётся наиболее удобным и часто применяется для построения вторичного манометра. В области исследования других сплавов, подходящих для этой же цели, была проведена незначительная работа. Шульце<sup>21</sup> предложил употреблять сплав из  $15,9\%$  Mn,  $84,1\%$  Ag, имеющий более высокий коэффициент давления и низкий температурный коэффициент, однако, повидимому, этот сплав не был серьёзно испытан.

Имеется ряд исследований по наилучшим конструкциям деталей манганинового манометра, особенно обеспечивающим стабильность нуля. Мичельс и Ленсен<sup>22</sup> исследовали манганиновые манометры вплоть до давления в  $3000 \text{ кг}/\text{см}^2$ ; катушки были навиты свободно по нарезкам на фарфоровом цилиндре. Точность показаний была  $0,05 \text{ кг}/\text{см}^2$  при давлениях порядка  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ , до  $0,1$  между 1000 и 1500, и до  $0,2$  между 1500 и 2500. Небольшой гистерезис давления может быть устранён стабилизацией давлением, которое на  $25\%$  выше применяемого в опытах. Сопротивление их манганина было ощущимо не-

линейно с давлением, причём коэффициент изменялся в пределах 0,25% на каждые 1000 кг/см<sup>2</sup>.

Адамс, Горансон и Гибсон<sup>23</sup> сравнивали манганиновый манометр с манометром со свободным поршнем до 1300 кг/см<sup>2</sup> и изучали его поведение после того, как он подвергался воздействию давления в 12 000 кг/см<sup>2</sup>. Существенно достичь отсутствия напряжений в обмотке. Как следствие неправильной намотки могут возникнуть отклонения в постоянстве коэффициента до 2,5% на 1000 кг/см<sup>2</sup>. Их катушка давала точно линейные показания в исследованном ими интервале. Если катушка подвергается случайным изменениям температуры порядка 60° после своей стабилизации, постоянные изменения в коэффициенте давления могут достигать до 0,4%. Александров и Верещагин<sup>24</sup> изучали манганиновый манометр до давления в 10 000 кг/см<sup>2</sup>; они нашли, что напряжения, вызываемые покрытием проволоки лёгким слоем изоляционной эмали, в добавление к обычной свободной щёлковой изоляции, не являются вредными.

В моих собственных работах я применял манганиновые манометры примерно в течение десяти лет при давлениях до 30 000 кг/см<sup>2</sup>. Я нашёл, что при этих условиях нуль значительно более стабилен, чем он был ранее, когда давление не превышало 12 000 кг/см<sup>2</sup>. Причиной этого, вероятно, является комбинация большей эффективности стабилизации, проводимой при более высоком давлении, с изменённой процедурой температурной стабилизации, когда катушка выдерживается попеременно при 140° и — 80° в течение нескольких дней. При увеличении диапазона от 12 000 до 30 000 кг/см<sup>2</sup> наиболее важным является сохранение линейной зависимости. Из характера изменения электрического сопротивления целого ряда различных металлов до высокого давления я нашёл, что некоторое отклонение от линейности для манганина не может быть существенным. Линейная зависимость могла быть количественно проверена с помощью постоянной точки давления при переходе висмута и было найдено<sup>20</sup>, что давление, полученное при линейной экстраполяции прямой, полученной при 7640 кг/см<sup>2</sup>, не даёт ошибки больше 1% до давлений в 30 000 кг/см<sup>2</sup>. Калибровка манганинового манометра по двум точкам в силу этого достаточно точна для определения его поведения до 30 000 кг/см<sup>2</sup>. Член со второй степенью изменяется от катушки к катушке. Даже в тех случаях, когда отрезаются смежные части от одного мотка проволоки, необходима отдельная калибровка каждого из кусков. Должно быть подчёркнуто, что этот благоприятный результат установлен только для моего сорта манганина. Вполне возможно, что манганин из других источников может показать значительно большее отклонение от линейной зависимости, на что указывают результаты Мичельса при более низких давлениях. Отклонение от линейной зависимости для моего манганина имело неожиданное направление, — экстраполированное давление было слишком низко.

## ЛИТЕРАТУРА

13. Frederick G. Keyes, Ind. Eng. Chem. **23**, 1375 (1931). Техника высоких давлений.
14. Frederick G. Keyes, Proc. Am. Acad. **68**, 505 (1933). Методика и техника, применяемые при выполнении программы Массачусетского технологического института по исследованию  $P$ — $V$  зависимости для воды до 460° С.
15. Jones A. Beattie a. Walter L. Edel, Ann. d. Physik, **11**, 633 (1931). Об измерениях с поршневым манометром I. Влияние давления на константу манометра.
16. J. A. Beattie a. O. C. Bridgman, Ann. d. Physick **12**, 827 (1932). Об измерениях с поршневым манометром. II. Влияние старения и вязкости масла на константу манометра; зависимость между истинным и эффективным диаметром поршня.
17. A. Michels, Proc. Roy. Acad., Amsterdam **35**, 994 (1932). Калибровка поршневого манометра в абсолютных единицах.
18. H. Ebert, Phys. Zeits. **36**, 385 (1935). Исследования до давления 5000 кг/см<sup>2</sup>.
19. Л. Верещагин и Б. Александров, Журн. Техн. Физ. **9**, 348 (1939). Манометр на 10 000 кг/см<sup>2</sup> по типу свободного поршня.
20. R. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **74**, 1 (1940). Измерение гидростатического давления до 30 000 кг/см<sup>2</sup>.
21. Alfred Schultze, Chem. Zeits. **67**, 228 (1943). Материалы, применяемые для манометров и термометров сопротивления.
22. A. Michels a. M. Lenssen, J. Sci. Inst. **11**, 345 (1934). Электрический манометр для давлений до 3000 ат.
23. L. H. Adams, R. W. Goranson and R. E. Gibson, Rev. Sci. Inst. **8**, 230 (1937). Магнаниновый манометр для высоких давлений.
24. Б. Александров и Л. Верещагин, Журн. Техн. Физ. **9**, 843 (1939). Электрический манометр сопротивления для высоких давлений.

## 3. РАЗЛИЧНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ

В добавление к этим основным успехам было выполнено значительное число усовершенствований, имевших более специальную область применения. Рамзауэр<sup>25, 26</sup> количественно обсуждал вопрос о возможности получения очень высоких давлений в короткие промежутки времени за счёт резкого сжатия при выстреле снарядом, плотно входящим в трубу. Подсчёты указывают на очень высокие значения давлений, однако, попытка экспериментальной реализации этого метода показывает, что производство измерений является очень трудной задачей и не было получено или измерено ничего полезного.

Адамс<sup>27</sup> дал описание сравнительно простой аппаратуры для давлений в 12 000 кг/см<sup>2</sup> или выше, в которой применено Поултеровское уплотнение с перевёрнутой резиновой пробкой на конце поршня. Этот метод уплотнения несомненно имеет вполне реальную область применения. Бойд<sup>28</sup> и Шмидт<sup>29</sup> описали метод измерения небольших разностей давлений при очень большом давлении. Их прибор представляет собой по существу U-образную трубку, наполненную ртутью, с соответствующим устройством контактов для определения разности уровней в обеих камерах трубки. Поултер со

своими сотрудниками <sup>30-33</sup> опубликовал несколько статей, в которых он описал дальнейшие детали своего метода вставки оконец без уплотнения, описанного также в моей книге.

Загадки и противоречия в поведении вставленных оконец в настоящее время, повидимому, ясны и происходят от внедрения в стекло под действием давления таких жидкостей как вода, или других подобных жидкостей, например, спирта, соприкасающихся с оконцем. В результате этого происходит разрушение стекла, тогда как, если средой, передающей давление, является масло, не наблюдается никакого растворяющего действия, и в этом случае может быть достигнуто значительно более высокое давление. Масло имеет, однако, неблагоприятное свойство замерзать. Для избежания растворяющего действия Поултер предложил и изготовил алмазное окошко, которое успешно противостояло действию давления в 21 000 кг/см<sup>2</sup>, переданного с помощью среды из алкоголя и воды. Рэбук и Миллер <sup>34</sup> изготавливали и применили прозрачные бакелитовые трубы, дававшие возможность визуального наблюдения внутренней части сосуда высокого давления вплоть до давления в 400 кг/см<sup>2</sup>.

С общей техникой знакомят книги Тонга и Ньюта, которые могут быть рекомендованы для справок. Имеется также ряд статей, посвященных специальным вопросам техники. Крейз <sup>35</sup> в 1930 г. написал статью под названием «Технология высоких давлений и высоких температур», посвященную промышленному применению давления в крупных аппаратах, весящих до 200 т и работающих под давлением до 1000 кг/см<sup>2</sup>. Бертело <sup>36</sup> в 1941 г. написал о конструкции автоклавов высокого давления, а также об индустриальном применении их в том же интервале давлений. Бертело главным образом касался эффекта крипа при температурах до 500°С. Торговый каталог Бассе, не имеющий даты выпуска (однако не позднее 1937 г.) <sup>37</sup>, даёт много фотографий аппаратуры высокого давления, сконструированной Бассе. Тот же автор <sup>38</sup> в 1934 г. описал лабораторную аппаратуру для получения давлений до 25 000 кг/см<sup>2</sup> на конгрессе промышленной химии. Кейес <sup>39</sup> опубликовал статью «Техника высоких давлений», описывающую в основном аппаратуру, применяемую в его лаборатории для исследований свойств пара при давлениях до 1000 кг/см<sup>2</sup>.

Корндорф <sup>40</sup> опубликовал обзорную статью по аппаратуре современной лаборатории высокого давления, в которой описывает некоторые из русских усовершенствований.

В дополнение к этому имеется значительное количество других публикаций о технике высокого давления, не требующих подробного пояснения. Эти статьи будут мною реферированы хронологически. Тонг <sup>40</sup> описал оборудование высокого давления химической лаборатории в Теддингтоне; аппаратура лаборатории предназначена для работы с газами и жидкостями под давлением до 1000 кг/см<sup>2</sup>. Бассе <sup>41</sup> описал аппаратуру для работы с газами при давлениях до

6000 кг/см<sup>2</sup>; это описание в той или иной мере повторялось в его позднейших статьях. Адкинс<sup>42</sup> описал аппаратуру для изучения реакций в жидкой фазе до давлений в 400 атмосфер и температуры в 250°. Вартенберг<sup>43</sup> со своими четырьмя сотрудниками нашёл, что сопротивление стеклянных трубок внутреннему давлению практически так же высоко до температуры превращения, как и при комнатной температуре.

Уошберн<sup>44</sup> описал метод сдвоенной бомбы для точного определения данных  $P$ — $V$ — $T$  и дал простой метод для точного измерения высокого давления без применения прецизионного манометра; метод ограничивается давлениями, для которых отклонения от закона идеальных газов не существенны. Вертгайм<sup>45</sup> опубликовал обзорную статью, описывающую методы уплотнения для давлений от 42 до 37 500 кг/см<sup>2</sup>. Вельберген<sup>46</sup> описал метод введения в сосуд высокого давления электроводов с помощью конической гильзы из стекла Пайрекс, точно притёртой и вставленной в горячем состоянии. Эти вводы выдерживают давление до 3000 ат. и температуру в 200°.

Битти<sup>47</sup> в общих чертах описал аппаратуру, применяемую для измерения сжимаемости газов до 500 ат. и 325°. Фревел<sup>48</sup> описал метод рентгеновского анализа порошков через стенки стеклянной трубки, выдерживающей давление до 1000 кг/см<sup>2</sup>. Бернетт<sup>49</sup> описал метод для проведения точных определений сжимаемости без измерения объёмов; метод заключается в расширении газа из одного сосуда в другой. Он требует точных замеров давления манометром со свободным поршнем и пригоден до давлений в 125 ат.

Коэн и Лишо<sup>50</sup> описали дилатометр для применения под давлением, в котором объём определялся изменением сопротивления платиновой проволоки в капилляре при поднятии ртути, и применили его для изучения превращений олова до 200 атмосфер.

Ребук и Крем<sup>51</sup> описали многоступенчатый трубчатый ртутный манометр до 200 ат с точностью измерений до 0,0014%. Коузен<sup>52</sup> исследовал с помощью специальной машины разрывное усилие стеклянных бутылей под статическим и быстро приложенным внутренним давлением до 49 кг/см<sup>2</sup>.

Журнал *Journ. of Scientific Instrument*<sup>53</sup> описывает продажную аппаратуру фирмы Kipf en Zonen для получения давления до 1000 кг/см<sup>2</sup> при нагревании сосуда, в котором один из постоянных газов конденсирован при температуре жидкого воздуха. Морей и Ингерсон<sup>54</sup> описали конструкцию бомбы из нержавеющей стали для экспериментов при нескольких стах атмосферах и 700°. Седж и Леси<sup>55</sup> описали аппаратуру, применённую в связи с выполнением программы Американского нефтяного института для изучения зависимости  $P$ — $V$ — $T$  в газах и жидкостях при давлениях до 700 кг/см<sup>2</sup> и 600°.

Отличительной чертой этой методики является тщательно разработанный способ контроля и изменения весов в манометре со свобод-

ным поршнем. Бомштейн<sup>56</sup> обсуждал конструкцию затворов для давлений до 900 атмосфер.

Аристов<sup>57</sup> описал дифференциальный манометр для высоких давлений с магнитной передачей. Ипатьев и Мунро<sup>58</sup> описали вращающийся аппарат, гарантирующий перемешивание содержимого, который они применили для определения растворимости газов в жидкостях до давлений в 75 атм. Винтиш<sup>59</sup> дал подробный расчёт, основанный на математической теории пластичности, для конструирования автогидравлических и многослойных стальных сосудов для давлений до 10 000 кг/см<sup>2</sup>. Крупп<sup>60</sup> запатентовал сплав, содержащий 2—4,5% Cr, 0,15—0,7% Mo, не более 0,3% C, а остальное на долю железа, — который специально предназначен для изготовления сосудов высокого давления, в особенности для химической промышленности.

### ЛИТЕРАТУРА

25. Carl Ramsauer, Phys. Zeits. **34**, 890 (1933). О новом методе достижения очень высоких давлений и температур.
26. Carl Ramsauer, Chem. Fabrik, 391—393 (1937). Технические пределы высокого давления и вакуума.
27. L. H. Adams, Rev. Sci. Inst., **7**, 174 (1936). Упрощённая аппаратура для создания высокого гидростатического давления.
28. James H. Boyd, Jr., J. Am. Chem. Soc. **52**, 5102 (1930). Манометр для измерения небольших перепадов давления при высоких давлениях.
29. E. Schmidt, VDI **80**, 635 (1936). Измерение небольших перепадов давления при высоких давлениях.
30. Thos. C. Poulter, Phys. Rev. **35**, 297 (1930). Стеклянное окошко, выдерживающее давление до 30 000 атм.
31. Thos. C. Poulter, Phys. Rev. **40**, 860 (1932). Аппаратура для оптических исследований при высоких давлениях.
32. Thos. C. Poulter a. Carl Benz, Phys. Rev. **40**, 872 (1932). Линзовый эффект в окошках высокого давления.
33. T. C. Poulter a. F. Buckley, Phys. Rev. **41**, 364 (1932). Алмазные окошки, выдерживающие очень высокие давления.
34. J. B. Roebeck a. E. E. Miller, Rev. Sci. Inst. **10**, 179 (1939). Смотровые трубы для высокого давления.
35. Norman W. Krasse, Chem. Met. Eng. **37**, 530 (1930). Технология высоких давлений и температур.
36. Ch. Berthelot, Rev. Mèt. **35**, 13 (1941). Проектирование аппаратуры высокого давления. Сопротивление стали и проектирование автоклавов высокого давления.
37. James Basset, Paris, Материалы и полная установка высоких давлений. Установка Джемса Бассе для научных или промышленных исследований.
38. James Basset, 14th Congr. Chim. Ind., Paris, October (1934). Лабораторное оборудование для исследований при сверхвысоких давлениях до 25 000 кг/см<sup>2</sup>.
39. Б. А. Корндорф, Известия Акад. Наук СССР, хим. серия **6**, 997 (1940). Аппаратура современной лаборатории высоких давлений.
40. Harold Toague, Inst. Chem. Eng. **8**, 1 (1930). Химико-технологическое оборудование высокого давления в химической исследовательской лаборатории в Теддингтоне.

41. J. Bassett, Comptes Rendus **191**, 928 (1930). Аппаратура для экспериментирования с газами при давлениях до 6000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .
42. Homer Adkins, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **4**, 342 (1932). Аппаратура для реакций в жидкой фазе при повышенных температурах и давлениях.
43. H. von Wartenberg, Zeits. Techn. Phys. **13**, 479 (1932). Сопротивление давлению стеклянных трубок при высоких температурах.
44. Edward W. Washburn, Bur. Stand., J. Research **9**, 271 (1932). Метод сдвоенной бомбы для точных определений значений  $P - V - T$  и простой метод для точного измерения высоких давлений.
45. F. E. Wertheim, Heating, Piping a. Air Conditioning **4**, 469 (1932). Геометрические соединения при давлениях от 600 до 550 000 фунт/дюйм<sup>2</sup>.
46. H. J. Welbergen, J. Sci. Inst. **10**, 247 (1933). Новый способ изоляции электроводов в аппаратуре высокого давления.
47. James A. Beattie, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **69**, 389 (1934). Аппаратура и метод, применяемые для измерения сжимаемости нескольких газов в температурном интервале от 0° до 325° C.
48. Ludo K. Frevel, Rev. Sci. Inst. **6**, 214 (1935). Техника рентгеновских исследований веществ при высоких давлениях.
49. E. S. Bugnett, J. Appl. Mech., December (1936). Определения сжимаемости без измерения объёма.
50. E. Cohen a. van Lieshout, K. Akad. Amsterdam, Proc. **39**, 586 (1936). Электрический дилатометр для применения при высоких давлениях.
51. J. R. Roebeck a. W. Gram, Rev. Sci. Inst., **8**, 215 (1937). Ртутный манометр для 200 atm.
52. Arnold Coosen, J. Soc. Glass Tech., Trans. **21**, 187 (1937). Испытание на разрыв стеклянных бутылей.
53. J. Sci. Inst. **14**, 34 (1937). Термический компрессор для давления до 1000 atm.
54. George W. Motte a. Earl Ingerson, Am. Min. **22**, 1121 (1937). Сосуд для применения при гидротермических исследованиях.
55. N. H. Sage a. W. N. Lace, Am. Inst. Min. and Metal. Eng., Tech. Publ., No. 1127 (1939). Аппаратура для исследования зависимости  $P - V - T$  жидкостей и газов.
56. Е. И. Бомштейн, Хим. машиностроение **8**, 10 (1939). Рациональные конструкции затворов аппаратов высокого давления.
57. Г. Е. Аристов, Журн. хим. пром. **16**, 45 (1939). Дифференциальный манометр высокого давления с магнитной передачей.
58. V. N. Ipatiev a. G. S. Молгое, Science **95**, 423 (1941). Аппаратура для определения растворимости газов при высоких давлениях и высоких температурах.
59. H. von Wintsch, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech. **9**, 81 (1943). Конструирование холоднотянутых толстостенных цилиндров и труб высокого давления.
60. Ктирр А.—G. Fried, Нем. патент 737 678, июнь 10 (1943). Сплав, выдерживающий высокое давление.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

### 1. ОБЪЁМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ГАЗАХ

В силу необходимости большинство работ, посвящённых этому вопросу, ограничено давлениями в несколько сот  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , и поэтому обзор их выходит за пределы наших основных интересов. Поэтому сущность этих работ будет лишь кратко отмечена. Основные центры

активности в этом направлении сосредоточились в лаборатории Мичельса в Амстердаме, Кейеса с сотрудниками в Массачусетском технологическом институте, в Лаборатории связанного азота в Вашингтоне и в группе, работающей по программе Американского нефтяного института, в Пассадене. В этой области достигнута высокая точность, и различные лаборатории получали согласующиеся результаты. Особенный интерес представляет совместное исследование изотерм азота до  $400 \text{ кг}/\text{см}^2$  Отто в Reichsanstalt, с одной стороны, и Мичельса и Воутерса в Амстердаме, с другой, когда было достигнуто совпадение значений  $PV$  до четвёртого десятичного знака<sup>61</sup>.

Наибольшую активность проявили Мичельс и его сотрудники, которые опубликовали семнадцать статей<sup>62-78</sup>. Диапазон этих работ был от  $0^\circ$  до  $150^\circ\text{C}$  и до  $3000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . В этом интервале были получены данные  $P - V - T$  для водорода, дейтерия, азота, двуокиси углерода и этилена.

В дополнение к этому был исследован до давления в  $400 \text{ кг}/\text{см}^2$  метан. Результаты измерений передавались степенными рядами с шестью или семью коэффициентами, вычисленными по способу наименьших квадратов до шестой значащей цифры.

Мичельс и Недербрарт также измерили  $P - V - T$  для метан-этановых смесей до давления в  $60 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

Работы в Массачусетском технологическом институте<sup>79-87</sup> обычно проводились в пределах от  $0^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  и  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Кейес опубликовал данные для амиака, а Битти и его многочисленные сотрудники исследовали различные углеводороды: этан, пропан, нормальный и изо-бутан, гептан и смеси этана и нормального бутана. Большое количество данных охватывает области двухфазного равновесия или жидкости. В газовой фазе уравнение состояния Битти и Кейеса хорошо воспроизводит результаты, и константы для этого уравнения приведены для многих веществ.

Опубликованные работы Лаборатории связанного азота в основном появились в начале описываемого периода<sup>88-92</sup>. Обычный интервал исследований —  $70^\circ$  до  $200^\circ\text{C}$ , хотя в некоторых случаях достигалась температура  $300^\circ\text{C}$ , при давлениях до  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Данные были опубликованы для водорода, гелия, азота, окиси углерода, метана и азото-водородных смесей.

Группа, работающая в Пассадене<sup>93-99</sup>, включая Леси Олдса, Римера и Седжа, в основном интересовалась промышленными углеводородами. Их исследования проводились до  $250^\circ\text{C}$  и  $700 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Они опубликовали данные для метана, этана, *n*-бутана и смесей метан — вода, этан — вода, метан — *n*-пентан, метан — двуокись углерода, метан — декан и *n*-бутан — вода. Данные охватывают двухфазное равновесие и область выше критической точки.

Имеется ряд русских работ из различных лабораторий, главным образом касающихся газов, имеющих промышленное значение. Казарновский<sup>100</sup> исследовал амиак до  $1600 \text{ кг}/\text{см}^2$  и  $300^\circ\text{C}$  и предложил

уравнение состояния для газовых смесей. Русские работы главным образом касались тройных смесей.

Кричевский и Марков<sup>101</sup> исследовали двойные и тройные смеси водорода, азота и двуокиси углерода до 500  $\text{кг}/\text{см}^2$  и 200°. Большаков и Лебедева<sup>102</sup> исследовали смеси аммиак — азот — метан от — 20° до 50° и до 560  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Казарновский, Симонов и Аристов<sup>103</sup> исследовали аммиачно-азото-водородные смеси до давления в 1640  $\text{кг}/\text{см}^2$  и 300° С, и Большаков и Этерман<sup>104</sup> исследовали смеси водород — азот — метан от — 30° до 250° и до давления в 800  $\text{кг}/\text{см}^2$ .

Бухман<sup>105</sup> в лаборатории Симона исследовал изотермы гелия при 13,5° и 20,4° К до давления замерзания, примерно 2000  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Должны быть упомянуты три сообщения Марона и Турнбулля<sup>106—108</sup> об уравнении состояния, выраженным через критические константы, которое может воспроизвести вышеприведенные данные до 1000  $\text{кг}/\text{см}^2$ .

Наконец, имеются две работы до несколько более высокого давления. Бассе и Дюпине<sup>109</sup> измерили объёмы водорода и азота при 0° С до 5000  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Бенедикт<sup>110</sup> в моей лаборатории определил объёмы азота от — 175° до 200° и до 5800  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Данные Бенедикта несомненно более точны, чем мои собственные данные, опубликованные ранее в моей книге. Различие в значениях объёма порядка 1%. Бенедикт предложил уравнение состояния, которое передаёт его данные с ошибкой в 0,14%. За исключением этой работы Бенедикта больше нет дополнений или повторений моих измерений, сделанных в 1923 г. для пяти постоянных газов до давления в 15 000  $\text{кг}/\text{см}^2$ , кроме некоторых моих собственных<sup>111</sup>. При определении параметров плавления азота и аргона я произвёл повторные измерения, а также некоторые новые определения исходных данных, которые ранее принимались и которые теперь дали возможность получить объёмы газообразного азота до давления в 6000  $\text{кг}/\text{см}^2$  и при температурах между — 140° С и 23,5° С, а также комбинировать эти данные с прежними данными для аргона для получения абсолютных значений объёмов до 15 000  $\text{кг}/\text{см}^2$ , в то время как раньше были известны только разности объёмов.

## ЛИТЕРАТУРА

61. J. Otto, A. Michels a. H. Wouters, Phys. Zeits. **35**, 97 (1934). Изотермы азота между 0° и 150° до давления 400 ат.
62. A. Michels, G. P. Nijhoff a. A. J. J. Gervet, App. d. Phys. **12**, 562 (1932). Изотермические измерения с водородом между 0° и 100° С и до давления 1000 ат.
63. A. Michels, H. Wouters a. J. de Boer, Physica [7] I, 587 (1934). Изотермы азота между 0° и 150° и при давлениях от 20 до 80 ат.
64. A. Michels a. G. W. Nederbragt, Physica **2**, 1000 (1935). Изотермы метана между 0° и 150° и при плотностях между 19 и 53 амага (давление между 20 и 80 ат).

65. A. Michels, C. Michels a. H. Wouters, Proc. Roy. Soc. **153**, 214 (1935). Изотермы  $\text{CO}_2$  между 70 и 3000 *am*.
66. A. Michels a. C. Michels, Proc. Roy. Soc. **153**, 201 (1935). Изотермы  $\text{CO}_2$  между 0° и 150° и при давлениях от 16 до 250 *am*.
67. A. Michels a. G. W. Nederbragt, Physica **3**, 569 (1936). Изотермы метана между 0° и 150° для плотностей до 225 амага; вычисление теплоемкости, энергии и энтропии в этой же области. Изотермы этилена между 0° и 150° при давлениях от 20 до 270 *am*.
68. A. Michels, J. de Gruyter a. F. Niesen, Physica **3**, 346 (1936). Изотермы этилена между 0° и 150° при давлениях от 20 до 270 *am*.
69. A. Michels, H. Wouters a. J. de Boer, Physica **3**, 597 (1936). Вычисление термодинамических свойств азота до 3000 *am* между 0° и 150°.
70. A. Michels, H. Wouters a. J. de Boer, Physica **3**, 585 (1936). Изотермы азота между 200 и 3000 *am* и 0° и 150°.
71. A. Michels, A. Bijl a. Mrs. C. Michels, Proc. Roy. Soc. **160**, 376 (1937). Термодинамические свойства  $\text{CO}_2$  до 3000 *am* между 25° и 150°.
72. A. Michels a. Mrs. C. Michels, Proc. Roy. Soc. **160**, 348 (1937). Ряды для вычисления изотерм углекислого газа между 0° и 150° до 3000 *am*.
73. C. A. M. Michels-Veraart, Thesis, Amsterdam (1937). Некоторые физические свойства сжатой двуокиси углерода.
74. A. Michels a. M. Goudeket, Physica **8**, 353 (1941). Сжимаемость дейтерия между 0° и 150° до 3000 *am*.
75. A. Michels a. M. Goudeket, Physica **8**, 347 (1941). Сжимаемость водорода между 0° и 150° до 3000 *am*.
76. A. Michels a. M. Goudeket, Physica **8**, 387 (1941). Термодинамические свойства водорода и дейтерия до 700 амага между 0° и 150°.
77. A. Michels a. M. Gelderman, Physica **9**, 967 (1942). Изотермы этилена до 3000 *am* между 0° и 150°.
78. A. Michels a. G. W. Nederbragt, Physica **6**, 656 (1939). Изотермы смесей метан — этан при 0°, 25° и 50° до 60 *am*.
79. Frederick G. Keyes, J. Am. Chem. Soc. **53**, 965 (1931). Данные  $P$ — $V$ — $T$  для аммиака до 1000 *am* при температуре от 30 до 200°.
80. F. G. Keyes a. S. C. Collins, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 328 (1932). Изменение теплосодержания с давлением, как метод непосредственного измерения ван-дер-ваальсовых сил.
81. J. A. Beattie, C. Hadlock a. N. Poffenberger, J. Chem. Phys. **3**, 93 (1935). Сжимаемость и уравнение состояния для газообразного этана.
82. W. B. Kay, Ind. Eng. Chem. **28**, 1014 (1936). Плотность углеводородных газов и паров при высоких температурах и давлениях.
83. J. A. Beattie, W. C. Kay a. Joseph Kaminsky, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1589 (1937). Сжимаемость и уравнение состояния для газообразного пропана.
84. L. B. Smith, J. A. Beattie a. W. C. Kay, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1587 (1937). Сжимаемость жидкого и газообразного нормального гептана и уравнение состояния для газообразного гептана.
85. J. A. Beattie, Su Gouq-Jen a. G. L. Simard, J. Am. Chem. Soc. **61**, 926 (1939). Сжимаемость газообразного этана в области высокой плотности.
86. J. A. Beattie, G. L. Simard a. Su Gouq-Jen, J. Am. Chem. Soc. **61**, 26 (1939). Сжимаемость и уравнение состояния для газообразного нормального бутана.
87. J. A. Beattie, H. G. Ingersoll a. W. H. Stockmayer, J. Am. Chem. Soc. **64**, 548 (1942). Сжимаемость и уравнение состояния для газообразного изобутана.
88. E. P. Bartlett, H. C. Hetherington, H. M. Kvalnes a. T. H. Tatemate, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1374 (1930). Изотермы сжимаемости окси углерода при температурах от —70° до 200° и давлениях до 1000 *am*.

89. Н. М. Квалнес а. V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. **53**, 394 (1931). Изотермы сжимаемости метана.
90. R. Wiebe, V. L. Gaddy а. С. Heins, Jr., J. Am. Chem. Soc. **53**, 1721 (1931). Изотермы сжимаемости гелия для температур от  $-70^\circ$  до  $200^\circ\text{C}$  и давлений до 1000 *atm*.
91. W. E. Deming а. Lola Shupe, Некоторые физические свойства сжатых газов. Phys. Rev. **37**, 638 (1931). I — азот; Phys. Rev. **38**, 2245 (1931); II — окись углерода; Phys. Rev. **40**, 848 (1932); III — водород.
92. R. Wiebe а. V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2300 (1938). Сжимаемость водорода и четырёх смесей  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ .
93. R. H. Olds, N. H. Reamer, B. H. Sage а. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **36**, 282 (1944). Фазовое равновесие в системах углеводородов: обёмы *n*-бутана.
94. Н. Н. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage а. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **36**, 956 (1944). Фазовое равновесие в системах углеводородов: XLIV. Объёмы этана.
95. Н. Н. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage а. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **36**, 381 (1944). Фазовые равновесия в системах углеводородов: Составы сосуществующих фаз системы *n*-бутан—вода в трёхфазной области.
96. Н. Н. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage а. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **36**, 88 (1944). Фазовые равновесия в системах углеводородов: метан—двуокись углерода в газовой области.
97. Н. Н. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage а. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **35**, 790 (1943). Фазовые равновесия в системах углеводородов: состав точки росы системы вода—этан.
98. Н. Н. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage а. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **34**, 1526 (1942). Фазовые равновесия в системах углеводородов: система метан—декан.
99. B. H. Sage, R. H. Olds а. W. N. Lacey, Reprint Am. Pet. Inst. Chicago Meeting, November (1942). Энталпия газообразных смесей углеводородов.
100. Я. С. Казарновский, Acta USSR **12**, 513 (1940). Сжимаемость аммиака при высоких температурах и давлениях.
101. И. Р. Кричевский и В. П. Марков, Acta USSR **12**, 59 (1940).
102. П. Е. Большаков и Е. С. Лебедева, Acta USSR **12**, 501 (1940).
103. Я. С. Казарновский, Г. Б. Симонов и Г. Е. Аристов, ЖФХ **14**, 774 (1940).
104. П. Е. Большаков а. Этерман, Acta USSR **14**, 365 (1941).
105. Ernst Buchmann, Zeits. f. Phys. Chem., Abt. A., **163**, 461 (1933). Изотермы гелия при низких температурах и высоких давлениях.
106. S. H. Maron а. D. Tigray, J. Am. Chem. Soc. **64**, 44 (1942). Термодинамические свойства азота при высоких давлениях как аналитические функции температуры и давления.
107. S. H. Maron а. D. Tigray, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2195 (1942). Уравнение состояния для газов при высоких давлениях, содержащее только критические константы.
108. S. H. Maron а. D. Tigray, Ind. Eng. Chem. **34**, 544 (1942). Обобщённые термодинамические свойства газов при высоких давлениях.
109. J. Basset а. R. Dupinay, Comptes Rendus **191**, 1295 (1930). Сжимаемость азота и водорода до давления 5000 *atm*.
110. Manson Benedict, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2224 и 2233 (1937). Данные *P*—*V*—*T* для азота при высоких плотностях.  
I. Результаты полученные с весовым пьезометром. II. Результаты, полученные методом перемещающегося поршня.
111. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **46**, 330 (1934). Параметры плавления азота и аргона под давлением и природа кривой плавления; Proc. Am. Acad. Arts Sci. **70**, 1 (1935). Кривые плавления и сжимаемость азота и аргона.

## 2. ОБЪЁМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ

### А. Чистые жидкости

В этой области было сделано сравнительно мало новых работ, за исключением некоторых моих собственных. Имеется некоторое число акустических измерений скорости звука, которые позволяют рассчитывать сжимаемость, однако, так как в общем они приложимы только для атмосферного давления, мы их не будем рассматривать, хотя это является хорошим методом для получения начальной адиабатической сжимаемости.

В дальнейшем изложении работ, кроме моих собственных, соблюдается хронологический порядок. Джессуп<sup>112</sup> измерял объём четырнадцати нефтяных масел между 0° и 300°С до 50 кг/см<sup>2</sup>. Сжимаемость различных масел одинаковой начальной плотности может меняться в пределах 30%, однако сжимаемость является почти однозначной функцией начальных вязкости и плотности, взятых совместно. Тамман и Руенбек<sup>113</sup> измерили объём воды между 20° и 650° и этилового эфира и этилового спирта до 400° и до 2500 кг/см<sup>2</sup> методом перемещения поршня. Они подтвердили наличие температурного максимума термического расширения (при постоянном давлении) при высоких давлениях, найденного мною. Ружичка<sup>114</sup> со своими сотрудниками определил сжимаемость четырёх многочленных циклических соединений.

Смит и Кейес<sup>115</sup> измерили сжимаемость жидкой ртути от 30° до 300° между 50 и 350 кг/см<sup>2</sup>. Доу<sup>116</sup> измерил в моей лаборатории и моим методом сильфона, который будет описан позднее, объём шести масел до 4000 кг/см<sup>2</sup> в пределах от 25° до 75°С. Тот же метод был применён Доу и Фенске<sup>117</sup> для изучения сжимаемости отдельных фракций нефти.

Тальбott<sup>118</sup> применил акустический метод для измерения адиабатической сжимаемости и использовал пьезометр Ричардса для определения изотермической сжимаемости целого ряда масел между 0° и 80°С до давления в 400 кг/см<sup>2</sup>. Маклеод<sup>119</sup> теоретически обработал мои измерения сжимаемости жидкостей до давления в 12 000 атм, и, применив уравнение состояния ван-дер-Ваальса к самим молекулам, сообщил, что им получено уравнение с тремя константами, которое воспроизводит мои данные. Тамман<sup>120</sup> теоретически объяснил ненормальное поведение жидкой воды наличием двух различных молекул воды. Руссель и Готтель<sup>121</sup> измерили объёмы жидкого нафтилина до его критической температуры, 425°, и давления 400 кг/см<sup>2</sup>. При этих условиях не наблюдается разложение нафтилина.

Бикар<sup>122, 123</sup> провёл тщательное исследование распространения акустических волн под давлением до 1000 кг/см<sup>2</sup> в аппаратуре, сконструированной Бассе, с четырнадцатью оконцами, которые позволяли наблюдать систему стоячих волн. Он исследовал воду и четыре

органические жидкости. Акустическая абсорбция при  $500 \text{ кг}/\text{см}^2$  была в два раза больше, чем это можно было ожидать из теоретических рассуждений, учитывающих влияние давления на вязкость. Кельзо и Фельзин<sup>124</sup> произвели исследования *n*-гексана и 2-метил-пентана до критической точки.

Доу и Финк<sup>125</sup> суммировали вышеуказанные измерения с нефтью и представили результат в аналитической форме. Фельзинг и Ватсон<sup>126</sup> приводят значения для сжимаемости жидкого *n*-октана до  $300 \text{ кг}/\text{см}^2$  в интервалах через  $25^\circ$  между  $100^\circ\text{C}$  и  $275^\circ\text{C}$ . В следующем сообщении<sup>127</sup> эти авторы дали такие же данные для 2.2.4-триметилпентана.

Из следующего раздела по сжимаемости растворов нужно отметить эпизодическую работу по определению сжимаемости ряда чистых жидкостей, проведённую Гибсоном до давления в  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

Мои собственные работы по сжимаемости жидкостей делятся на две части. В первую очередь идут работы по усовершенствованию новой техники измерений до  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  и во вторую очередь расширение области давления до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

Метод сильфона или металлических мехов был усовершенствован для измерения сжимаемости до  $12\,000 \text{ atm}$ . Он уже был описан в моей книге, однако, его усовершенствование приходится на конец периода, и оно не было опубликовано где-либо в то время, так что его описание мы можем законно включить в этот обзор<sup>128</sup>. Мой предыдущий метод измерения сжимаемости был простым методом перемещения поршня, преимущество которого состояло в его простоте; однако этот метод страдал определёнными недостатками. Поправки на передающую среду могли бы быть больше, чем весь измеряемый эффект. Поправку на изменение объёма передающей среды при переходе её из сосуда, имеющего одну температуру, в сосуд с другой температурой особенно нужно было вводить в измерения термического расширения. В новом методе поправки очень незначительны; аппаратура, в которой проводятся измерения, находится при одной температуре, и (очень важное обстоятельство) манометр может всегда находиться при комнатной температуре, что устраняет влияние изменения температуры на константу манометра и нулевую точку. Кроме того, этот метод более удобен и является более быстрым. По моему мнению, этот метод так же хорош, как метод перемещающегося поршня, однако, Горансон в своём обзоре свойств воды для «Handbook of Physical Constants» Американского геологического общества предпочитает пользоваться моими прежними данными для воды, подозревая некоторую деформацию сильфона. В наиболее неблагоприятном случае различные определения объёма для одной и той же жидкости обоими методами отличались на 0,003. С этой аппаратурой я определил объёмы сорока пяти жидкостей между  $0^\circ$  и  $95^\circ$  и до  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  (или до давления замерзания)<sup>128-131</sup>. Этими жидкостями были: нормальный и изо-пентан, *n*-гексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2.2-диметилбутан, 2.3-ди-

метилбутан, *n*-октан, *n*-декан, бензол,monoхлорбензол, монобромбензол, четырёххлористый углерод, бромоформ, *i*-пропиловый алкоголь, *n*-бутиловый алкоголь, *n*-гексиловый алкоголь, эфир, вода, смеси глицерина с водой, этилен гликоль, триметилен гликоль, пропилен гликоль, диметилен гликоль, глицерин, триокрезолфосфат, триацетин, этиленбензилмалонат, метилолеат, трикапроин, *n*-бутилфталат, эйгенол, *i*-октан, изопрен, триэтаноламин, хлориды, бромиды и иодиды нормальных пропила, бутила и амила, октана-3,2-метилгептанол, 3,2-метилгептанол, 5,3-метилгептанол — 1 и тяжёлая вода. Эти новые измерения подтвердили два наиболее важных результата прежних измерений, именно перемену знака у  $(\partial^2 V / \partial T^2)_P$ , с ростом температуры при постоянном давлении при давлении в несколько тысяч  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , и тот факт, что  $(\partial P / \partial T)_V$  не является только функцией объёма.

Экспериментальный материал позволяет достаточно полно изучить эффект от молекулярных замещений. Для обсуждения необходимо обратиться к оригинальным статьям. Упомянем здесь следующие наиболее важные пункты.

Разница в объёмах между изомерами имеет тенденцию стираться при давлении в 12 000 *atm*, однако, тенденция не является универсальной, и имеются даже примеры, где разница в объёмах становится более заметной, показывающие, что особенности молекулярной структуры остаются важными даже при таких высоких давлениях.

Глицерин выделяется наименьшей сжимаемостью из всех органических соединений, подвергнувшихся изучению. Его малая сжимаемость может быть приписана трём OH-группам. В общем, чем выше число OH-групп в молекуле, тем меньше сжимаемость. Кислород в молекуле вызывает подобный же, правда несколько меньший, эффект уменьшения сжимаемости. Замена водорода галоидом, как, например, в monoхлорбензоле или монобромбензоле, сопровождается заметным уменьшением сжимаемости. Молекулярный объём тяжёлой воды больше, чем обычной воды при всех давлениях и температурах; разница в объёмах имеет тенденцию становиться меньше при высокой температуре и высоком давлении. Имеются небольшие различия, которые, повидимому, лежат вне ошибок эксперимента. В общем все эти жидкости обнаруживали небольшие различия, характерные для индивидуальной жидкости, как это показали ещё мои прежние измерения. В наиболее современных измерениях этому вопросу уделялось меньше внимания. Температурные интервалы выбирались шире, и часто небольшие отклонения, лежащие вне предела экспериментальных ошибок, намеренно слаживались при обработке результатов измерений. Когда теория жидкого состояния будет более развита, к этому вопросу надо заново вернуться и получить точные данные для зависимости объёма от особенностей структуры. Это, очевидно, потребует значительно больших экспериментальных усилий, чем до сих пор.

Перейдём теперь к моим измерениям<sup>182</sup> до 50 000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Я провёл их методом перемещающегося поршня в коническом укреплённом

снаружи сосуде, уже описанном в разделе техники. Измерения были проделаны в интервалах  $25^\circ$  — от  $25^\circ$  до  $175^\circ$  — со следующим двадцатью одним веществом: метиловым, этиловым, *n*-пропиловым, *i*-пропиловым, *n*-бутиловым и *n*-амиловым алкоголями, этиловым, *n*-пропиловым и *n*-бутиловым бромидами, этилацетатом, *n*-амиловым эфиром, хлороформом, сероуглеродом, бензолом, хлор-бензолом, метилен-хлоридом, этилен-бромуидом, циклогексаном, метилициклогексаном, *p*-ксиленом и водой. По условиям эксперимента обычное уплотнение поршня не гордилось, и эти жидкости помещались в свинцовые капсулы. Почти во всех случаях замерзание встречалось в части поля температура — давление и были полностью изучены обе фазы — жидкая и твёрдая, и параметры плавления. Данные, включающие твёрдую фазу и плавление, будут реферированы позднее. Наиболее поразительным результатом для жидкой фазы является приближение к почти полному единобразию в поведении, наблюдаемому у всех жидкостей при наивысшем давлении. Максимальное различие в уменьшении объёма между 25 000 и 50 000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  было от 0,054 для метилового алкоголя до 0,070 для *n*-бутил-бромуида, причём за единицу был взят объём при стандартных условиях. Различия в пределах до 10% в сжимаемости у верхнего предела давлений были редкостью. Грубо говоря, сжимаемость изменялась обратно пропорционально давлению, и объём может быть приближённо выражено формулой  $V_0 - V = C \log(P/P_0)$ , где  $P_0$  примерно равно 10 000. Должно быть отмечено, что эта формула очень похожа на формулу Тэта, которую Гибсон нашёл такой удовлетворительной. Однако ни эта формула, ни формула Тэта не могут применяться при любых давлениях, так как обе они требуют отрицательных объёмов при достаточно высоких давлениях. Давление, при котором происходит перемена знака объёма, составляет по моей формуле порядка  $10^7 \text{ kg}/\text{cm}^2$ , так что на практическое применение формулы не накладывается существенных ограничений.

Точность в измерениях при 50 000 *atm* естественно не так велика, как при более низком давлении, так что ряд очень интересных вопросов не может получить удовлетворительных ответов. Выступает определённо то обстоятельство, что термическое расширение непрерывно уменьшается с ростом давления, но заметно в меньшей степени, чем уменьшение сжимаемости. Те же качественные отношения были найдены при более узких интервалах давлений. Ход термического расширения имеет очевидную связь с энтропией при бесконечном давлении.

Наконец, необходимо отметить недавнее усовершенствование в технике измерения сжимаемости жидкостей, которое я ещё не опубликовал и которое обеспечивает быстроту измерений при давлениях порядка  $5000 \text{ kg}/\text{cm}^2$  с точностью, достаточной для многих целей. Сжимаемость измеряется перемещающимся поршнем, поршень минимально уплотняется и монтируется так, чтобы можно было вращать его для уменьшения трения. Поршень передвигается большим порш-

нем с подобным же уменьшённым трением. Последний в свою очередь соединён непосредственно с манометром со свободным поршнем. Суд высокого давления целиком заполняется жидкостью, над которой должны производиться замеры, и поправки невелики.

### ЛИТЕРАТУРА

112. R. S. Jessup, Brit. Stand. Research Pap. 244 (1930). Сжимаемость и термическое расширение нефтяных масел между 0° и 300° С.
113. G. Тамтапп а. A. Руhenbeck, Ann. d. Physik 13, 63 (1932). Удельные объёмы воды между 20° и 650°, этилового эфира и этилового спирта между 20° и 400° при давлениях от 1 до 2500 кг/см<sup>2</sup>.
114. L. Ruzicka, H. A. Boekenoogen а. H. J. Edeiman, Helv. Chim. Acta 16, 487 (1933). Углеродные кольца XXIII. Параход и сжимаемость соединений с многочленными кольцами.
115. Leighton B. Smith а. Fried. G. Keyes, Proc. Am. Acad. 69, 313 (1934). Исследование водяного пара. III. А. Сжимаемость жидкой ртути от 30 до 300°.
116. Richard B. Dow, J. Wash. Acad. Sci. 24, 516 (1934). Зависимость  $P - V - T$  для шести масел.
117. R. B. Dow а. M. R. Fenske, Ind. Eng. Chem. 27, 165 (1935). Зависимость  $P - V - T$  для фракций одного масла.
118. A. C. Talbott, Phil. Mag. 19, 1126 (1935). Скорость распространения волн в масле под давлением.
119. D. B. Macleod, Trans. Faraday Soc. 33, 694 (1937). Сжимаемость жидкостей и метод установления сжимаемости молекул.
120. G. Тамтапп, Zeits. f. anorg. allgem. Chemie, 235, 49 (1937). Аномальная зависимость свойств воды от температуры и давления.
121. F. R. Russell а. H. C. Hotte, Ind. Eng. Chem. 30, 372 (1938). Сжимаемость жидкого нафтилина.
122. P. Biquard, Comptes Rendus, 206, 897 (1938). Сверхзвуковые волны в жидкостях под давлением.
123. P. Biquard, Rev. d'acoustique 8, 130 (1939). Исследование скорости распространения и поглощения звука в жидкостях под давлением.
124. E. A. Kelso а. W. A. Felsing, J. Am. Chem. Soc. 62, 3132 (1940). Зависимость  $P - V - T$  для *n*-гексана и 2-метилпентана.
125. R. B. Dow а. C. E. Fink, J. Appl. Phys. 11, 353 (1940). Вычисление физических свойств смазочных масел при высоких давлениях. Часть I. Плотность.
126. W. A. Felsing а. G. M. Watson, J. Am. Chem. Soc. 64, 1822 (1942). Сжимаемость жидкого *n*-октана.
127. W. A. Felsing а. G. M. Watson, J. Am. Chem. Soc. 65, 780 (1943). Зависимость  $P - V - T$  для 2, 2, 4- trimetilpentana.
128. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 66, 185 (1931). Объёмы восемнадцати жидкостей как функции давления и температуры.
129. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 67, 1 (1932). Зависимость  $P - V - T$  для нескольких нелетучих жидкостей.
130. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 68, 1 (1933). Зависимость  $P - V - T$  для 15 жидкостей.
131. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys. 3, 597 (1935). Зависимость  $P - V - T$  для жидкостей и фазовая диаграмма тяжёлой воды.
132. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys. 9, 794 (1941):
  - a) Замерзание и сжатие до 50 000 кг/см<sup>2</sup>,  
Proc. Am. Acad. Arts Sci. 74, 399 (1942);
  - b) Параметры замерзания и сжатия 21 вещества до 50 000 кг/см<sup>2</sup>.

## В. Смеси жидкостей и растворы

Нелегко дать вполне удовлетворительную схему для классификации систем с более, чем одной компонентой. В многокомпонентных системах мы имеем сложную картину разделения на отдельные фазы, которые могут быть жидкими или твёрдыми. Если выделяемая фаза является твёрдой, явление может быть описано как растворимость для одной компоненты или как плавление для другой компоненты. Схема классификации будет диктоваться в некоторой степени интересом и склонностями экспериментатора. Если главный интерес лежит в гомогенной жидкой фазе, вопрос будет трактоваться в этом разделе; если же интерес лежит в выделении различных фаз, то вопрос будет обсуждаться позже, после явлений плавления и полиморфных превращений в однокомпонентных системах.

Наиболее обширные исследования объёмных отношений в гомогенных растворах, включая растворы твёрдых веществ, в том числе солей, в жидкостях и жидкостей в других жидкостях были проведены в Вашингтонской геофизической лаборатории, главным образом Гибсоном и Гибсоном и Лифлером<sup>133-142</sup>. Интервал давлений в большинстве этих работ составляет 1000 кг/см<sup>2</sup>. До 1938 г. почти все измерения были проведены при 25°, позже интервал температур был расширен до 100° С. Техника эксперимента была значительно улучшена. Метод в основном представляет собой ртутный инжекционный пьезометр Ричардса. Пьезометр был изготовлен из плавленого кварца, что устранило неточности, вызванные напряжениями в стекле. Инжектирующее устройство было перенесено на дно, что устранило необходимость в строго монотонном увеличении давления. Инжектирующий капилляр был малого диаметра и конечная стадия инжекционного процесса контролировалась визуально через соответствующим образом смонтированные окошки. Таким образом устраивались неточности, вызываемые случайными изменениями размеров висящих капелек ртути.

С этой аппаратурой уменьшение объёма могло быть определено с точностью до одной тысячной. В связи с заменой при изготовлении пьезометра стекла на кварц Гибсон сообщил, что объёмная сжимаемость стекла является функцией его термической обработки. Экспериментальный материал очень обширен. В 1938 г. Гибсон указал, что было измерено 250 растворов, главным образом, водных растворов электролитов. С того времени было накоплено значительное количество данных для различных органических растворителей. Попутно была определена сжимаемость для ряда чистых жидкостей: воды, четырёххлористого углерода, этилен-гликоля, метанола, анилина, нитробензола, бром-бензола и хлор-бензола. В оригинальных статьях даётся подробное обсуждение теоретической значимости полученных результатов. Получено два результата, обладающих теоретической значимостью.

Первый результат—это широкая применимость уравнения Тэта для объёмов жидкостей как функции давления:

$$V = V_0 - C \log [(B + P)/B].$$

Это уравнение воспроизводит не только результаты Гибсона для растворов до давления  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ , но и данные для чистых жидкостей до давления  $10\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Показано, что константы в уравнении имеют теоретический смысл. У них есть связь с внутренними отталкивательным и притягательным давлениями. Показано, что внутреннее притягательное давление является функцией только объёма.

Далее, имеется простая связь между константами тэтовского уравнения для растворов и чистых компонент. Вторым результатом является подтверждение тезиса Таммана, практически без изменений для водных растворов и с простыми изменениями для неводных растворов. Этот тезис заключается в том, что в растворе растворитель ведёт себя подобно чистому растворителю, который, однако, при тех же условиях находился бы при большем внешнем давлении, чем давление на раствор.

Разница между этими двумя давлениями — это так называемое внутреннее давление (*Binnendruck*) раствора.

Дальнейшее изложение работ, кроме работ геофизической лаборатории, в основном хронологическое.

Перман и Ури<sup>143</sup> исследовали до  $200 \text{ кг}/\text{см}^2$  и до  $80^\circ\text{C}$  растворы сахарозы, мочевины,  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  в воде до концентраций, близких к насыщенным. Применялась формула Гильбо и была подтверждена теория Дебая-Гюкеля. Гукер<sup>144, 145</sup> опубликовал две статьи по сжимаемости растворов, которые часто цитируются. Это — обзорные статьи, которые не содержат нового экспериментального материала: обсуждение ограничивается влиянием давления ниже  $200 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Найдено, что кажущаяся молярная сжимаемость является линейной функцией из квадратного корня концентрации и также примерно линейной функцией молярности. Томас и Перман<sup>146</sup> исследовали при  $30^\circ$  до  $100 \text{ кг}/\text{см}^2$  водные растворы  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{ACOH}$  и  $\text{HCOH}$ . Дебай опубликовал теоретическую статью, в которой уменьшение сжимаемости растворов связывается с увеличением концентрации воды по соседству с ионами, происходящим благодаря электростатическим силам. Эффективное давление в воде вблизи иона оценено примерно в  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Скотт, Обенгауз и Вильсон<sup>148</sup> провели по методу Ричардса измерения до  $300 \text{ кг}/\text{см}^2$  водных растворов хлоридов и бромидов лития,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  и иодидов  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  для полудюжины концентраций каждого раствора. Скотт и Вильсон<sup>149</sup> обсуждали теоретическое значение результатов измерений. При измерениях обнаружились отклонения от линейности у лития в противоположном направлении, чем это наблюдалось для других щёлочей. Они нашли свои результаты совместными с представлением о том, что предел растворимости достигается тогда, когда сжимаемость растворённого вещества становится равной

сжимаемости кристаллической соли. Ланман и Мейр<sup>150</sup> измерили при 25° по методу Ричардса до 300 кг/см<sup>2</sup> по три концентрации каждого раствора следующих веществ: LiCl, NaCl, KCl, LiOH, NaOH, KOH, HCl, уксусной кислоты и уксуснокислого калия. Они также определили сжимаемость ледяной уксусной кислоты. Они подтвердили выводы Гукера о линейной зависимости между кажущейся молярной сжимаемостью и корнем квадратным из концентрации. Бриджман и Доу<sup>151</sup> измерили методом сильфона до 8000 кг/см<sup>2</sup> сжимаемость водных растворов трёх аминокислот: глицина,  $\alpha$ -аминобутириновой кислоты и  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, пяти концентраций до 2,5 N при 25° и 75°. Предел давления в 8000 atm определялся пределом растворимости. Эти измерения, повидимому, являются единственными для этого типа веществ. Обнаружены заметные отклонения от линейности. Наиболее важный результат заключался в том, что при низких давлениях кажущаяся сжимаемость кислоты в растворе является положительной, в то время как во всех других известных случаях кажущаяся сжимаемость отрицательна. В свете таммановской гипотезы это должно означать, что в растворах этих кислот вода ведёт себя как чистая вода под отрицательным давлением. Брандер<sup>152, 153</sup> опубликовал два теоретических исследования, использовав для этого в основном старые таммановские данные до 3000 кг/см<sup>2</sup>. Была найдена связь между коэффициентами в уравнениях для растворов и для чистой воды и подтверждена гипотеза Таммана. Скотт и Бриджер<sup>154, 155</sup> опубликовали две статьи о водных растворах LiCl, LiBr и Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> вплоть до пересыщенных концентраций при 35° и до 300 кг/см<sup>2</sup>. Соли лития обнаружили некоторые аномалии. Некоторые положения, предложенные Массоном, а также Редлихом и Розенфельдом, неприменимы. Седж и Леси<sup>156</sup>, во исполнение части программы Американского нефтяного института, провели измерения жидких смесей бутана и «кристалл-масла» до 200 кг/см<sup>2</sup>, а также вычислили по объёмным данным ряд термодинамических параметров. Кричевский<sup>157</sup> провёл теоретическое исследование, в результате которого была выведена формула, исходя из данных Борна, для зависимости парциального молярного объёма от давления и даны применения её для бесконечно разбавленных водных растворов NaCl и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 3000 кг/см<sup>2</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

133. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **56**, 4 (1934). Концентрация и сжимаемость водных растворов.
134. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **57**, 284 (1935). Влияние концентрации и природы растворённого вещества на сжимаемость некоторых водных растворов.
135. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1551 (1935). Сжимаемость и удельный объём водных растворов резорцинала и метанола при 25° и поведение воды в этих растворах.
136. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1521 (1937). Сжимаемость растворов солей в воде, гликоле и метаноле.

137. R. E. Gibson, Sci. Mo. **46**, 103 (1938). Природа растворов и их поведение под высоким давлением.
138. R. E. Gibson a. O. H. Loeffler, J. Phys. Chem. **43**, 207 (1939). Зависимость  $P\text{-}V\text{-}T$  в растворах.  
I. Наблюдения над поведением растворов в бензоле и некоторых его производных.
139. R. E. Gibson a. O. H. Loeffler, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2515 (1939). Зависимость  $P\text{-}V\text{-}T$  в растворах.  
II. Коэффициенты энергии — объём для анилина, нитробензола, бромбензола и хлорбензола.
140. R. E. Gibson a. O. H. Loeffler, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2877 (1939). Зависимость  $P\text{-}V\text{-}T$  в растворах.  
III. Некоторые термодинамические свойства смесей анилина и нитробензола.
141. R. E. Gibson a. O. H. Loeffler, J. Am. Chem. Soc. **63**, 898 (1941). Зависимость  $P\text{-}V\text{-}T$  в растворах.  
V. Коэффициенты энергия — объём для четырёххлористого углерода, воды и этилен-гликоля.
142. R. E. Gibson a. O. H. Loeffler, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2287 (1941). Зависимость  $P\text{-}V\text{-}T$  в растворах.  
VI. Кажущиеся и парциальные объёмы бромистого натрия, растворённого в гликоле, и коэффициенты энергия — объём растворов при различных давлениях и температурах.
143. E. P. Regin a. W. D. Ugg, Proc. Roy. Soc. **126**, 44 (1929). Сжимаемость водных растворов.
144. Frank T. Guckeg, Jr., J. Am. Chem. Soc. **55**, 2809 (1933). Сжимаемость растворов. I. Кажущаяся молярная сжимаемость сильных электролизов.
145. Frank T. Guckeg, Jr., Chem. Rev. **13**, 111 (1933). Кажущиеся молярные теплоёмкость, объём и сжимаемость электролитов.
146. W. G. Thomas a. E. P. Regin, Proc. Roy. Soc. **146**, 641 (1934). Сжимаемость водных растворов. Часть II.
147. P. Debue, Zanger-Festschrift (Rascher a. Cie, 1934), стр. 877. Сжимаемость ионных растворов.
148. A. F. Scott, V. M. Obenhaus a. R. W. Wilson, J. Phys. Chem. **38**, 931 (1934). Коэффициенты сжимаемости растворов девяти щелочных галоидов.
149. A. F. Scott a. R. W. Wilson, J. Phys. Chem. **38**, 951 (1934). Сжимаемость и кажущиеся объёмы солей в растворах.
150. E. H. Lanman a. B. J. Mait, J. Am. Chem. Soc. **56**, 390 (1934). Сжимаемость водных растворов.
151. P. W. Bridgeman a. R. B. Dow, J. Chem. Phys. **3**, 35 (1935). Сжимаемость растворов трёх аминокислот.
152. E. Blander, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. **8**, 17 (1935). Влияние давления и температуры на изменение объёма, сопровождающее электролитическую диссоциацию.
153. E. Blander, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. **9**, 1 (1936). Сжимаемость водных растворов.
154. A. F. Scott a. G. L. Bridger, J. Phys. Chem. **39**, 1031 (1935). Сжимаемость и кажущийся объём солей в растворе. II.
155. A. F. Scott a. G. L. Bridger, J. Phys. Chem. **41**, 461 (1936). Кажущиеся объёмы и сжимаемости растворённых веществ в растворах. Часть III.
156. B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **28**, 106 (1936). Фазовые равновесия в системах углеводородов. X. Термодинамика смесей бутана и «криスタлл-масла».
157. И. Р. Кричевский, Acta USSR **8**, 181 (1938). Парциальные молярные объёмы сильных электролитов при высоких давлениях.

### 3. ОБЪЁМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

Систематические исследования, посвящённые этому вопросу, представленные более чем одной или двумя статьями, принадлежат геофизической лаборатории в Вашингтоне, в Гарварде сперва Зисману, а в большей части описываемого периода Бирчу, а также мне. В общем необходимо сказать, что только применение давлений порядка тысяч атмосфер может дать здесь приемлемую точность вместо сотен атмосфер, которые пригодны для получения такой же точности в случае газов и жидкостей. В дальнейшем в первую очередь будут описаны отдельные работы. Появилось только одно радикальное новшество в технике измерений. В 1939 г. Джекобс<sup>158</sup> измерил константу решётки меди и алюминия рентгеновскими лучами, когда металлы находились под гидростатическим давлением  $4500 \text{ кг}/\text{см}^2$ , и мог получить кубическую сжимаемость вещества. Измерения проводились методом Дебай-Шерера. Миниатюрная камера полностью монтировалась в сосуде, наполненном передающей давление средой. Такой средой служил газообразный гелий, абсорбция которым рентгеновских лучей даже при таком высоком давлении не составила помехи.

Рентгеновские лучи проходили в камеру через бериллиевые оконца. Для средней сжимаемости меди в этом интервале давлений Джекобс получил значение ниже на  $0,26 \times 10^{-7}$ , чем мои данные, полученные объёмным методом для поликристаллического вещества, а для алюминия на  $0,46 \times 10^{-7}$  ниже. Первый из упомянутых результатов лежит в пределах ошибок метода, второй нет. Джекобс думал, что расхождение является реальным в обоих случаях и его, вероятно, можно объяснить различием в сжимаемости между зёренами кристалла и межкристаллическим цементом, причём сжимаемость последнего больше. Джекобс разработал и первый применил технику рентгеновских лучей для исследований полиморфных превращений под давлением. Этот вопрос будет освещён позже. Мюллер<sup>159</sup> в 1941 г. провёл измерения рентгеновскими лучами серии нормальных углеводородов, подвергнутых давлению в  $1500 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Вещество помещалось в тонкостенный стальной или бериллиевый сосуд, изготовленный штамповкой порошков, и рентгеновские лучи проходили через стенки сосуда. При этом методе возможно было получить линейную сжимаемость параллельно и перпендикулярно к углеродным цепям. В направлении, перпендикулярном к цепи, линейная сжимаемость изменялась в пределах от  $3$  до  $12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ , но в направлении цепей она была меньше, чем  $3 \cdot 10^{-13}$ . В 1935 г. Фревел<sup>160</sup> описал технику исследования рентгеновскими лучами веществ под давлением. По этому методу вещество с жидкостью помещается в толстостенном капилляре и давление развивается при нагревании. Фревел не измерял этим методом сжимаемости, а решал обратную задачу, оценивая развиваемое давление по смещению линий и известным сжимаемостям. Он получал давление немного меньше  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Метод рентгеновских лучей в его

современном состоянии развития не даёт возможности применять его при очень высоких давлениях или получить достаточно точные данные для ответа на такие вопросы, как изменение сжимаемости с давлением, однако, повидимому, он таит в себе возможности, и следует продолжать работу в данном направлении.

Обратимся теперь к другим отдельным работам. Тамман и Елингауз<sup>161</sup> измерили объёмы стекловидных селена, салицила и канифоли в области их размягчения от 10° до 70° и до 2000 кг/см<sup>2</sup>. При давлениях несколько выше 1000 кг/см<sup>2</sup> изотермы пересекаются. Это означает, что выше этого давления объём сначала уменьшается с ростом температуры, проходя через плоский минимум. При обсуждении этих результатов был сделан вывод, что объём стекла может зависеть от давления, под которым происходит его затвердевание. Следует напомнить о результате, полученном Гибсоном, что сжимаемость стекла его пьезометра зависела от термической обработки. Скотт<sup>162</sup> в Бюро стандартов измерил сжимаемость и увеличение объёма между 10° и 85° до 800 кг/см<sup>2</sup> для ряда каучуков, содержащих от 3 до 31% серы. Метод состоял в визуальном наблюдении изменения длины через оконца Поултера. Сжимаемость уменьшается с увеличением содержания серы; диапазон составляет от  $21 \cdot 10^{-6}$  до  $66 \cdot 10^{-6}$  (давление выражено в кг/см<sup>2</sup>). Было обнаружено большое изменение сжимаемости с давлением, значительно большее, чем это было ранее обнаружено Адамсом.

Наиболее важной из эпизодических работ является работа Эберта<sup>163</sup> по абсолютному определению линейной сжимаемости ряда металлов до 3000 кг/см<sup>2</sup>. Изменение длины наблюдалось в микроскоп через окна. В качестве предварительной подготовки к этой работе было проведено исследование с манометром со свободным чоршнем, уже описанное в разделе техники. Точность была достаточна, чтобы дать член со второй степенью в изменении объёма в функции давления. Определение этого члена было одной из главных целей исследования. Измерения были проделаны на монокристаллах металлов кубической системы: железа, алюминия, золота, свинца и серебра, на гексагональном магниии в трёх ориентациях, на поликристаллических меди, манганине и стали. В общем полученная им абсолютная сжимаемость для монокристаллов была незначительно меньше моей, как и полученный им второй степенной член. Для поликристаллической меди наблюдалось точное совпадение для обоих членов. Эберт, как и Джекобс, склонен видеть реальную разницу между монокристаллическим и поликристаллическим материалами и полагает, что, если принять во внимание этот фактор, имеется полное согласие между его работой и моей как в первом, так и во втором степенных членах. Однако следует указать, что я недавно изменил мой второй степенной член, так что согласование оказалось не таким уже близким, как это могло показаться.

Мегау и Симон<sup>164</sup> определили сжимаемость твёрдых водорода идейтерия при 4,2°К до 100 кг/см<sup>2</sup>. Средняя сжимаемость первого

составляет  $(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  и последнего  $(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$  (давление в  $\text{кг}/\text{см}^2$ ). Обнаружено очень быстрое изменение сжимаемости с давлением, причём начальные значения были вдвое выше средних. Бартоломе,<sup>165</sup> определил сжимаемость твёрдых водорода и дейтерия в их тройной точке; у первого она в 2,3 раза больше, чем у последнего. Лиман и Паркс<sup>166</sup> определили сжимаемость стекловидной глюкозы при  $24^\circ$  до  $25 \text{ atm}$ . Она равнялась  $18,8 \cdot 10^{-4}$  (давление в атмосферах). Бассе<sup>167</sup> измерил сжимаемость графита до  $20\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  через интервалы в 5000 и получил среднюю сжимаемость  $4,41 \cdot 10^{-6}$  в интервале  $1-5000 \text{ кг}/\text{см}^2$  и  $1,90 \cdot 10^{-6}$  между 15 000 и  $20\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Сравнивая эти данные с моими измерениями, можно сказать, что полученные им абсолютные сжимаемости значительно выше и их падение с ростом давления гораздо более быстрое.

В геофизической лаборатории в Вашингтоне Адамс и Гибсон<sup>168</sup> измеряли с помощью перемещающегося поршня сжимаемость одного образца твёрдой резины и двух образцов мягкой до  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Они нашли, что общее уменьшение объёма составляло от 16 до  $20\%$ . Изменение сжимаемости с давлением было очень велико, причём наблюдалось быстрое падение сжимаемости в первой части интервала давления. В целом было найдено, что объёмные отношения в резине во многом сходны с таковыми для жидкости. Адамс<sup>169</sup> обсуждал применение к геофизическим вопросам наиболее вероятных значений сжимаемости фаяолита и её изменение с давлением до  $15\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Адамс и Гибсон<sup>170</sup> измерили до  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  сжимаемость пайрекса, кварцевого стекла, обсидиана, дюралюминия,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и *n*-бутилового эфира. Гарансон<sup>171</sup> обсуждал упругие свойства горных пород под давлением, касаясь, главным образом, результатов Зисмана. Он пришёл к заключению, что метод линейной сжимаемости для материалов, подобных горным породам, не так хорош, как измерение объёмной сжимаемости методом перемещающегося поршня, который почти исключительно применяется в геофизической лаборатории.

Работы в Гарварде в связи с геофизической программой были выполнены, главным образом, методом линейной сжимаемости. При этом применялся скользящий контакт и изменение сопротивления проволоки определялось потенциометром, как я это делал в моих прежних работах. Первые измерения были сделаны Зисманом<sup>172-174</sup> для пятнадцати представителей горных пород при комнатной температуре и давлении до  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Была обнаружена большая начальная сжимаемость, которая быстро уменьшается и приближается к асимптотическому значению. Очень большие различия были найдены, особенно для более пористых горных пород, в зависимости от того, проникла ли передающая давление среда в поры или действовала только на поверхность, т. е. был ли образец «покрыт» или «не покрыт».

Позднее Бирч выяснил вопрос о правильном способе измерения сжимаемости горных пород для геофизических целей (они должны быть «покрытыми», и линейный метод даёт удовлетворительные результаты,

если горная порода достаточно мелкозерниста) и значительно улучшил технику измерений. Он сконструировал аппаратуру для достижения давления в  $10\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ , поддерживая весь цилиндр при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Если нагревательная печь монтируется внутри сосуда высокого давления, то можно проводить измерения при более высоких температурах при тех же давлениях, что было уже выполнено в геофизической лаборатории некоторое время тому назад.

Бирч усовершенствовал методику измерения линейной сжимаемости при только что упомянутых условиях, причём образец монтировался в нагреваемом цилиндре. Изменение длины под давлением передавалось при помощи жёсткого соединения, идущего через соединительную трубку в другой сосуд, находящийся при комнатной температуре, где и происходит измерение перемещения. В качестве передающей среды для высокой температуры, при которой производятся опыты, служит азот. Бирч и Лоу<sup>175</sup> определили среднюю сжимаемость до  $10\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  свинца при температурах до  $200^\circ\text{C}$ , алюминия до  $435^\circ$ , кремниевого стекла до  $283^\circ$ , диабазового стекла до  $300^\circ$ . Мои данные для металлов примерно подтвердились как для абсолютного значения, так и температурного коэффициента для моих более узких пределов измерений. Для кремниевого стекла они нашли тот же ненормальный знак для второго степенного члена, который нашёл и я. Диабазовое стекло имело максимум сжимаемости при температуре, близкой к  $150^\circ$ . Бирч и Доу<sup>176</sup> исследовали шесть искусственных стёкол, типографский камень, диабаз из Vinal Haven до  $10\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  при температурах до  $300^\circ$  или  $400^\circ$ . Ненормальное уменьшение сжимаемости стёкол с ростом температуры прекращается вблизи  $200^\circ$ , так что выше этой температуры сжимаемость увеличивается с температурой, за исключением силикатного стекла, поведение которого остаётся ненормальным во всём интервале температур до  $400^\circ$ . Имеются указания, что силикатное стекло также станет нормальным при ещё более высокой температуре.

Для геофизики представляют интерес вычисления вероятной скорости сейсмических волн на глубине до  $40 \text{ км}$  земной коры. Мои работы по этому вопросу имели несколько фаз. В первой части периода до 1935 г. измерения до  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  при температурах  $30^\circ$  и  $75^\circ$  методом линейной сжимаемости, описанным в моей книге, были распространены на ряд новых веществ и новых типов материалов. В 1931 г. такие измерения были осуществлены для:  $\text{NaF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}$ ,  $\text{AlSb}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{TiNi}$ ,  $\text{TiC}$  и монокристаллического магния. Сжимаемость  $\text{NaF}$  находится в соответствии со сжимаемостью других щелочных галоидов, данные для которых, таким образом, теперь полны. В ряду галоидов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ , однако, не наблюдался тот же регулярный рост. Сжимаемость других соединений в общем низка, значительно меньше, чем это можно было подсчитать, исходя из правила смешения. В 1931 г.<sup>178</sup> я изучал влияние давления на хорошо известные объёмные аномалии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$  и попутно определил объём первого

до давления 12 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  при температурах от 0° до 75° и объём последнего при температурах от —72° до 75°. В 1932 г.<sup>179</sup> я измерил объём  $\text{Ag}_2\text{O}$  в обычных пределах температуры и давления. Здесь наблюдается очень медленное полиморфное превращение, размазанное во всём интервале давлений.

В 1932 г.<sup>180</sup> были опубликованы результаты для восемнадцати соединений кубической системы:  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{LiJ}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsF}$  и  $\text{CsJ}$ . Образцы для ряда таких измерений были приготовлены из спрессованных порошков из-за трудности получить эти вещества в другой форме. Порошки были спрессованы под давлением 20 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  при температуре 450° С и казались после этой операции, на первый взгляд, компактными и гомогенными. Я нашёл после этого, однако, что практически невозможно так спрессовать порошок, чтобы получить ту же сжимаемость, как у совершенно однородного вещества (моноокристалла). Величина эффекта зависит от вещества; для вещества, подобного  $\text{NaJ}$ , невозможно обнаружить какую-либо разницу между сжимаемостью спрессованного порошка и моноокристаллом, однако для  $\text{MgO}$ , которая была позже получена в виде моноокристалла, самый лучший спрессованный порошок, какой я только мог получить, дал сжимаемость, грубо говоря, в два раза большую, чем сжимаемость моноокристалла. Я нашёл этот эффект важным даже для такого невинного на вид вещества, как свинец.

В 1933 г.<sup>181</sup> я опубликовал результаты в том же интервале давлений для элементов  $\text{Cb}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Be}$  и соединений: гулоновая лактоза (моноокристалл, по трём осям), рамноза (моноокристалл, три оси), сахароза (моноокристалл, четыре оси)  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , три сплава золото — серебро, три сплава железо — вольфрам, три сплава вольфрам — кобальт и тройной сплав железа, вольфрама и кобальта. Известно, что ряд этих веществ, в особенности сплавы, показывает различные явления, связанные со сдвигом внутреннего равновесия при изменении температуры, и можно было ожидать, что давление вызовет подобные же изменения. Действительно, ряд перечисленных веществ обнаружил аномалии различных типов; некоторые из них были обратны и относились к переходам второго рода или более высокого порядка, а некоторые обладали гистерезисом. Исследованию, таким образом, открыта огромная область, и, когда теория сделает успехи, необходимо получить большие систематических данных. Я сам не нашёл случая возвратиться к этому вопросу. Среди других веществ, описанных в этой статье, элемент хром заслуживает специального упоминания. У него имеются заметные объёмные аномалии; ниже 0° С сжимаемость у него увеличивается с увеличением давления — необычный эффект, который среди других веществ наиболее резко проявляется у кварцевого стекла. Аномалия проявляется у хрома большой чистоты.

Моя последняя работа в интервале 12 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  была опубликована в 1935 г.<sup>182</sup> и касалась в основном интерметаллических соедине-

ний, из которых следующие были измерены:  $\text{Ag}_5\text{Cd}_8$ ,  $\text{Ag}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Zn}_8$ ,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{AuZn}$ ,  $\text{AgZn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{SbSn}$ ,  $\text{AuSb}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Tl}$ . В дополнение были исследованы германий,  $\text{LiF}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $4\text{NH}_3$  и базальтовое стекло. У интерметаллических соединений во многих случаях обнаружен гистерезис давления, а также другие небольшие аномалии, разрывы непрерывности и иногда крип. Сжимаемость почти во всех случаях заметно меньше, чем это можно было бы подсчитать по правилу смещения по компонентам. Это указывает на большое внутреннее давление, вызванное химическим сродством. В этой статье исправлены некоторые значения сжимаемостей, опубликованные до 1925 г., так как мы обнаружили ошибку при вычислении старого степенного члена при переходе от линейной сжимаемости к объёмной.

В 1935 г.<sup>183</sup> были опубликованы результаты моих первых серьёзных попыток значительно расширить интервал давлений за пределы обычных  $12\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Эти первые попытки не включали радикальных перемен в технике; были применены лучшие сорта стали, появившиеся на рынке, аппаратура была упрощена, выполнена в виде одного куска, с одним лишь отверстием, идущим вдоль оси цилиндра. После многочисленных экспериментов с такого рода аппаратурой стало очевидным, что она не позволит достаточно расширить интервал давлений, вследствие чего не имело смысла мириться с частыми и неожиданными разрывами и неизбежным разрушением внутренней части аппаратуры. Некоторые результаты были, однако, получены и с этой аппаратурой. Было измерено электрическое сопротивление некоторых материалов, котороеказалось особенно интересным измерить при высоком давлении (об этом будет указано позднее), были далее измерены объёмы трёх щелочных металлов  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  в функции давления и температуры в интервале от  $0^\circ$  до  $95^\circ$  и до  $20\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Особенный интерес представляла зависимость термического расширения от давления. Два важных отклонения от обычных соотношений для термического расширения было найдено для случая этих трёх щелочных металлов. Во-первых, уменьшение термического расширения с ростом давления большее, чем падение сжимаемости, в противоположность обычному поведению. Во-вторых, кривые расширения пересекаются с ростом давления, так что при высоком давлении  $\text{K}$  является наименее, а  $\text{Li}$  наиболее расширяющимся. Это обращение расширяемости сходно с обращением порядка точек плавления, уже описанным в моей книге, и, вероятно, имеет с ним связь. Уменьшение термического расширения для этих металлов так велико, что приближение энтропии к нулю при бесконечном давлении, которое часто подозревалось из термодинамических соображений, кажется очень маловероятным. Если предположить, что скорость уменьшения энтропии с ростом давления остаётся постоянной при всех возрастающих давлениях и равной значению, которое оно имеет при  $20\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ , то энтропия калия, например, не превратится в нуль раньше  $450\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ . На самом

же деле скорость уменьшения энтропии при давлении  $20\ 000\ kg/cm^2$  сама быстро падает с увеличением давления.

Мои последующие попытки достичнуть более высоких давлений были связаны с коренными изменениями в технике — с применением такого внешнего укрепления цилиндра, которое увеличивается с ростом давления. Это укрепление могло быть осуществлено двумя путями: частичным укреплением внешней цилиндрической поверхности, наиболее просто осуществляемым при изготовлении сосуда несколько конической формы вместо строго цилиндрической, и полным внешним укреплением погружением сосуда в жидкость, находящуюся под гидростатическим давлением. Оба эти способа позволяют расширить прежний интервал в  $12\ 000\ kg/cm^2$ . Один тип аппаратуры позволяет производить точные и тонкие измерения до  $30\ 000\ kg/cm^2$  вместо прежних  $12\ 000\ kg/cm^2$ ; с другим типом аппаратуры возможны измерения, менее точные, но зато в более широком интервале; эти измерения в настоящее время являются почти исключительно волюметрическими. Первые измерения сжимаемости по новой методике были опубликованы в 1938 г.<sup>184</sup>. Была измерена сжимаемость ряда наиболее сжимаемых твёрдых тел до давления в  $45\ 000\ kg/cm^2$  при комнатной температуре. Веществами этими были: Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, In, Sn, Pb, S, NaCl и CO<sub>2</sub> (при  $-80^\circ$  и  $0^\circ$  до  $35\ 000\ kg/cm^2$ ). Измерения проводились методом перемещающегося поршня в коническом сосуде с одной ступенью внешнего укрепления. Сжимаемость щелочных металлов оказалась в хорошем согласии со значениями, выведенными теоретически на основе волновой механики, о чём будет сообщено позднее, и во всех случаях могла быть проведена вполне приемлемая экстраполяция от  $20\ 000$  до  $45\ 000\ kg/cm^2$  с помощью полуэмпирической формулы, только что выведенной Мурнаганом.

Последующие измерения объёма были опубликованы в 1940 г.<sup>185</sup>; они имели своей целью довести точные измерения до давлений  $30\ 000\ kg/cm^2$ . Важным вопросом здесь является изменение сжимаемости с давлением. Точность экспериментальных измерений, при прочих равных условиях, пропорциональна квадрату интервала давлений. Теория была способна дать изменение сжимаемости с давлением, и физики-теоретики были не удовлетворены моими количественными измерениями, которые, по их мнению, были завышены, особенно для менее сжимаемых веществ. Для веществ типа железа мой второй степенной член, как думали, был от 10 до 100 раз завышен. Сжимаемость большинства веществ измерялась по сравнению с железом, так что первым шагом в проверке этого вопроса было определение сжимаемости железа в интервале до  $30\ 000\ kg/cm^2$ . Это включало в первую очередь установление постоянных точек давления и определение отклонений манганинового манометра от точной линейности, что уже описывалось. При определении абсолютной сжимаемости железа было необходимо измерить укорочение железного стержня по отношению к сосуду высокого давления и абсолютную деформацию этого сосуда,

Первая задача была решена моим стандартным прибором со скользящим контактом, вторая задача была решена посредством зондирующих стержней, вставленных в узкие просверленные отверстия и доходящих до главных частей сосуда высокого давления. Результатом примерно четырехсот измерений, сглаженных по способу наименьших квадратов, явилась формула для объёмного сжатия железа, в которой значение первого степенного члена было почти таким же, как и раньше, однако, значение второго степенного члена было меньше в три раза. Не было никакой возможности уменьшить значение второго степенного члена в 10 или 100 раз. Недавно было показано, что была совершена ошибка в теоретических расчётах, и эксперимент и теория, повидимому, теперь согласуются, даже для малосжимаемых веществ. Я привожу здесь уравнение (оно может найти широкое применение) для изменения объёма чистого железа при  $24^\circ$  до давления  $30\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ :

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = 5,826 \cdot 10^{-7}P - 0,80 \cdot 10^{-12}P^2,$$

$(P \text{ в } \text{кг}/\text{см}^2).$

При  $75^\circ$  лучшее значение для температурного коэффициента даёт увеличение значения первого степенного члена на  $0,066 \cdot 10^{-7}$ . Второй степенной член не меняется сколько-нибудь заметным образом.

Новое значение для железа влияет на все определения сжимаемости, выполненные по отношению к железу. Я даю здесь формулы, которые ранее не были опубликованы, для исправления моих прежних данных по новым значениям для железа.

Уменьшение объёма даётся выражением второй степени

$$\frac{\Delta V}{V_0} = a_{\text{нов}} \cdot P - b_{\text{нов}} P^2.$$

Тогда  $a_{\text{нов}} = a_{\text{стар}} - 0,033 \cdot 10^{-7}$ ,

$$b_{\text{нов}} = b_{\text{стар}} - 1,56 \cdot 10^{-12} - a_{\text{стар}} \cdot 0,022 \cdot 10^{-7}.$$

Давление измеряется в  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Поправки одинаковы для  $30^\circ$  и  $75^\circ$ .

Такие измерения сжимаемости по сравнению с железом до  $30\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  только что начались. Я уже имею, но ещё не опубликовал результаты для меди, алюминия и свинца.

В 1940 г. были опубликованы измерения<sup>186</sup> сжимаемости сорока шести веществ до  $50\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  при  $-80^\circ$  и комнатной температуре. Эти измерения были проведены в аппаратуре, улучшенной по сравнению с той, в которой были получены первоначальные измерения до  $45\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

Главное усовершенствование состояло в применении двухступенчатого внешнего укрепления, которое значительно уменьшило деформацию рабочего сосуда и увеличило срок его службы, а также снизило размер поправок. Эти сорок шесть веществ охватывают двадцать одно галоидное соединение Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ , Ag и Tl, восемнадцать

сульфидов, селенидов и телуридов Ca, Sr, Ba, Pb, Zn и Hg, In, S, Se, Te, Sb, Bi и резину. Основные результаты заключались в том, что сжимаемость при  $50\ 000\ kg/cm^2$  в среднем от 30 до 50% меньше, чем первоначальная, и что термическое расширение грубо равно половине начальной величины. Относительно меньшее уменьшение сжимаемости с давлением сопутствует меньшей абсолютной сжимаемости, как это в общем уже было известно.

Проведённое в 1942 г. измерение сжимаемости двадцати одной жидкости до  $50\ 000\ kg/cm^2$ , которое было уже реферировано<sup>182</sup>, включало измерение сжимаемости твёрдых фаз этих веществ выше давления плавления. Всё это были органические вещества, за исключением воды; они походили друг на друга при высоком давлении в твёрдом состоянии даже больше, чем это имело место в жидком состоянии.

Уменьшение объёма между  $25\ 000$  и  $50\ 000\ kg/cm^2$  менялось от минимума в 0,045 до максимума в 0,059.

В 1941 г.<sup>187</sup> были опубликованы первые данные по сжимаемости до давления в  $100\ 000\ kg/cm^2$  для семнадцати элементов: Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, In, Tl, Sn, As, Sb, Bi, Se и Te, все при комнатной температуре. Некоторые из этих результатов приведены на рис. 3. В 1945 г.<sup>188</sup> (многие из измерений были

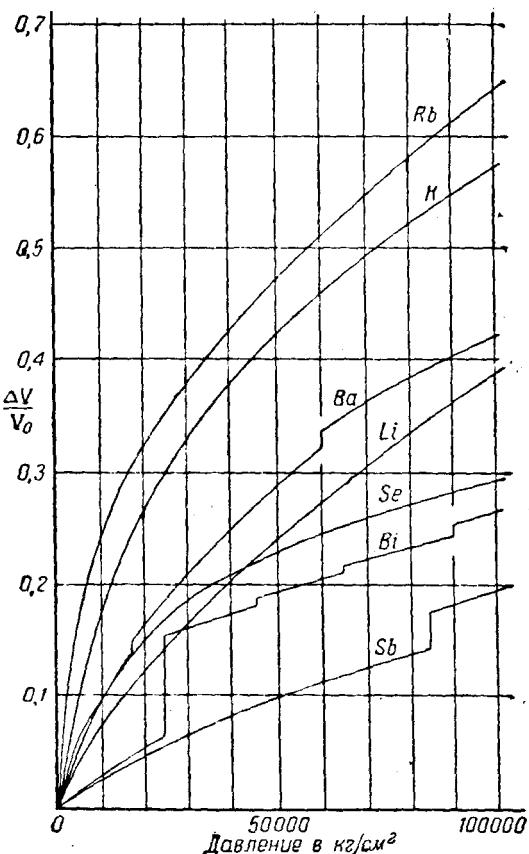


Рис. 3. Уменьшение объёма нескольких элементов до  $100\ 000\ kg/cm^2$ . Изломы в некоторых кривых указывают на наличие полиморфных превращений.

выполнены до декабря 1941 г.) было предпринято измерение сжимаемости до  $100\ 000\ kg/cm^2$  тех же 21 галоидных соединений, ранее исследованных до давления  $50\ 000\ kg/cm^2$ , нитратов Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl,  $NH_4$  и  $AgBrO_3$ , Pb, In и S.

Для элементов относительное уменьшение сжимаемости при удвоении интервала давлений от 25 000 до 50 000  $\text{kg/cm}^2$  больше, чем уменьшение сжимаемости при последующем удвоении давления от 50 000 до 100 000  $\text{kg/cm}^2$ . Подобное поведение можно было ожидать как геометрическое следствие того факта, что объём не может иметь отрицательного значения ни при каком давлении. В целом, однако, сжимаемость не уменьшалась так быстро в новом интервале давлений, как это можно было ожидать, или, другими словами, эти элементы оказались более сжимаемыми, чем предполагалось. Различные соединения показали ту же качественную картину, что и элементы. Вещества в общем сохранили свой первоначальный порядок объёмов, и имелось лишь небольшое количество примеров, когда кривые объёмов пересекались выше 50 000  $\text{kg/cm}^2$ . В общем вещества с большим числом атомов в молекуле имеют наибольшее относительное уменьшение сжимаемости с ростом давления. Точность измерений до 100 000  $\text{kg/cm}^2$  в общем не так высока, как при меньших интервалах давления, и аппаратура ещё не настолько усовершенствована, чтобы с её помощью можно было проводить объёмные измерения веществ, имеющих сжимаемость, меньшую, чем наименее сжимаемое из перечисленных выше веществ. Главный источник ошибок заключается в том, что измерение перемещения поршня производится вне сосуда для укрепления поршня. Необходимо вносить ряд поправок, в частности, на трение и гистерезис. В новой аппаратуре, которая в настоящее время изготавливается, перемещение поршня измеряется внутри сосуда для укрепления поршня, и имеется надежда, что измерения сжимаемости менее сжимаемых веществ будет возможно осуществить в пределах до 100 000  $\text{kg/cm}^2$ .

В 1945 г.<sup>189</sup> также был опубликован другой метод измерения сжимаемости твёрдых тел при высоких давлениях, который в настоящее время ограничен комнатной температурой, но имеет преимущество большого удобства и быстроты в проведении эксперимента и большей точности в определении значения второго степенного члена, чем какой-либо другой метод, применимый до 30 000  $\text{kg/cm}^2$ . Вещество в форме тонкого диска с толщиной в половину его диаметра для уменьшения трения сжимается между двумя карболовыми поршнями в цилиндре из карболя, помещённом в коническом углублении стального укрепляющего цилиндра, имеющего такие размеры, что не происходит изменения поперечного сечения под внутренним давлением, что уменьшает поправки.

Измерения с этим прибором были опубликованы до давления в 25 000  $\text{kg/cm}^2$ , однако позже они были продолжены до давления 40 000  $\text{kg/cm}^2$ . С этой аппаратурой была определена сжимаемость шестидесяти одного вещества: элементов Tl, As, Cd, In, Pb и графита, NaCl, нитратов Na, K, Rb, Cs, Ag, Tb и NH<sub>4</sub>, хлоратов Na, K и NH<sub>4</sub>, броматов Na и Ag, иодатов Na, K и NH<sub>4</sub>, перхлоратов Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, периодатов Na, K, Rb и NH<sub>4</sub>, левулозы, декстрозы, декстрона, крахмала, ментола, нафталина; антрацена, трифенилметана, тимола, янтарной кислоты, антракинона, бензофенона, *o*-*m*-*p*-амино-

бензойных кислот и четырнадцати синтетических и натуральных каучуков. Для упомянутых органических твёрдых тел сжимаемость при высоком давлении, отложенная в функции начальной плотности, располагается очень близко около одной кривой. Объёмная сжимаемость каучуков при 25 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  меняется от 0,146 до 0,212. Некоторое число этих каучуков обнаруживает более или менее выраженный переход второго рода вблизи 4000  $\text{кг}/\text{см}^2$ , который можно рассматривать как размазанное замерзание. В силу этого каучуки имеют тенденцию к объёмному гистерезису при более высоких давлениях.

Вне задачи этого обзора находится обобщение различных теоретических работ, связанных с изменением объёма при воздействии давления. Однако будет уместным упомянуть о небольшом количестве работ, в которых разбирались новые экспериментальные данные. Бардин<sup>190</sup>, развив метод Вигнера и Зейтца, дал две формулы для объёмов Na и Li как функции давления. Одна из них полуэмпирическая, так как содержит одну произвольную константу, почти полностью согласуется с моими данными, полученными до давления 45 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  (позднейшие данные до 100 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  тогда ещё не были опубликованы). Другая формула не имеет произвольных констант и передаёт объём натрия, однако, для лития имеется расхождение в 15%. Герринг<sup>191</sup> обсуждал этот вопрос и указал на предположение, на счёт которого можно отнести расхождение для лития. Фурс опубликовал статьи в 1941 г.<sup>192</sup> и в 1944 г.<sup>193</sup>, в которых применил формулы, ведущие своё начало от теории кристаллической решётки Борна (Борн и его ученики разработали свою теорию в применении к решёткам различного типа). Фурс получил в своей работе приближённое согласование с моими экспериментальными данными для солей до 50 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  и для металлов до 100 000  $\text{кг}/\text{см}^2$ .

Другого порядка теоретические обсуждения зависимости объём — давление при астрономических и сверхастрономических давлениях, достаточных для разрушения атома. К числу этих работ относятся работы Хунда<sup>194</sup>, Цернуши<sup>195</sup> и Аулуга<sup>196</sup>. Хунд проводит вычисления до давления  $10^{23}$   $\text{кг}/\text{см}^2$ , при котором вещество распадается на нейтронный газ, который вырождается при температурах ниже  $10^{10}$  градусов. Более непосредственное отношение к экспериментальному материалу имеет работа Иенсена<sup>197</sup>, в которой расчёты были проделаны на основе модели Томаса-Ферми и принципа запрета Паули до давлений  $10^{15}$   $\text{кг}/\text{см}^2$ , когда все вещества распадаются в идеальный электронный газ. В этих условиях кривые объёма в функции давления полностью отличаются от кривых для обычных веществ. Вид этих последних кривых в обычном интервале не даёт никакого намёка предполагать, что при экстраполяции до высоких давлений они могут превратиться в теоретические кривые. Иенсен<sup>197</sup>, использовав мои новые данные для Cs и Ba до 50 000  $\text{кг}/\text{см}^2$ , откладывал логарифм объёма в функции логарифма давления и нашёл, что вблизи 20 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  кривые дают такой подъём, как этого требует теория.

## ЛИТЕРАТУРА

158. R. B. Jacobs, Phys. Rev. **56**, 211 (1939). Измерение сжимаемости с помощью лучей Рентгена.
159. A. Müller, Proc. Roy. Soc. **178**, 227 (1941). Дальнейшие исследования твёрдых  $\pi$ -парафинов (потенциал отталкивания и сжимаемость).
160. K. L. Frevel, Rev. Sci. Inst. **6**, 214 (1935). Техника изучения вещества под высоким давлением с помощью лучей Рентгена.
161. G. Tammann u. W. Jellinghaus, Ann. d. Physik **2**, 264 (1929). Изменение объёма стекла выше области размягчения.
162. A. H. Scott, Rubber Chem. Techn. **8**, 401 (1935). Удельный объём, сжимаемость и техническое расширение вулканизированного каучука.
163. H. Ebert, Physik. Zeits. **36**, 385 и 388 (1935). Исследования до давлений 5 000 кг/см<sup>2</sup>.
164. H. D. Megaw a. F. Simon, Nature **138**, 244 (1936). Плотность и сжимаемость твёрдых водорода и дейтерия при 4,02 К.
165. E. Baethelot, Zeits. f. Phys. Chemie, **33**, 387 (1936). Уравнение состояния твёрдых изотопов водорода. I. Экспериментальное определение параметров состояния.
166. J. C. Lyman a. G. S. Parks, J. Chem. Phys. **4**, 218 (1936). Сжимаемость стекловидной глюкозы.
167. J. Bassett, Comptes Rendus **213**, 829 (1941). Плотность графита и определение среднего коэффициента сжимаемости между 1 и 20 000 кг/см<sup>2</sup>.
168. L. H. Adams a. R. E. Gibson, J. Wash. Acad. Sci. **20**, 213 (1930). Сжимаемость каучука.
169. L. H. Adams, Gerl. Beitr. z. Geophys. **31**, 315 (1931). Сжимаемость файолита и скорость упругих волн в перidotите с различными соотношениями железо — магний.
170. L. H. Adams a. R. E. Gibson, J. Wash. Acad. Sci. **21**, 381 (1931). Объёмная сжимаемость некоторых веществ.
171. R. W. Goranson, J. Wash. Acad. Sci. **24**, 419 (1934). Упругие свойства горных пород.
172. W. A. Zisman, Proc. Nat. Acad. Sci. **19**, 666 (1933). Сжимаемость и изотропия горных пород на и вблизи поверхности земли.
173. W. A. Zisman, Proc. Nat. Acad. Sci. **19**, 680 (1933). Сравнение статических и сейсмологических определений упругих констант горных пород.
174. W. A. Zisman, Gerl. Beitr. z. Geophys. **39**, 408, (1933). Упругие свойства горных пород на и вблизи земной поверхности и их отношения к сейсмологии.
175. F. Birch a. R. R. Law, Bull. Geol. Soc. Am. **46**, 1219 (1935). Измерение сжимаемости при высоких давлениях и высоких температурах.
176. F. Birch a. R. B. Dow, Bull. Geol. Soc. Am. **47**, 1235 (1936). Сжимаемость стёкол и горных пород при высоких температурах и давлениях; приложение к сейсмологии.
177. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **66**, 255 (1931). Сжимаемость и коэффициент давления для сопротивления, включая монокристалл магния.
178. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **38**, 182 (1931). Зависимость  $P$ - $V$ - $T$  для хлористого и бромистого аммония и в особенности влияние давления на объёмные аномалии.
179. P. W. Bridgman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **51**, 627 (1932). Превращение окиси серебра под давлением.
180. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **67**, 345 (1932). Сжимаемость восемнадцати кубических веществ.
181. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **68**, 27 (1933). Сжимаемость и коэффициент давления для сопротивления элементов, соединений и сплавов, многие из них аномальные.

182. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **70**, 285 (1935). Сжимаемость и электрическое сопротивление под давлением, со специальным рассмотрением интерметаллических соединений.
183. P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sci. **21**, 109 (1935). Электрическое сопротивление и объёмные изменения до давления 20 000 кг/см<sup>2</sup>; Proc. Nat. Acad. Arts Sci. **70**, 71 (1935). Измерения сопротивления, сжимаемости и термического расширения до давления 20 000 кг/см<sup>2</sup>.
184. P. W. Bridgman, Четвёртая цитата в ссылке 4.
185. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **74**, 11 (1940). Линейное сжатие железа до 30 000 кг/см<sup>2</sup>; первая цитата в ссылке 6.
186. P. W. Bridgman, смотри обе цитаты в ссылке 6.
187. P. W. Bridgman, Вторая и третья цитаты под ссылкой 7.
188. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **76**, 1 (1945). Сжимаемость двадцати одного галоидного соединения и одиннадцати других простых веществ до 100 000 кг/см<sup>2</sup>.
189. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **76**, 9 (1945). Сжимаемость шестидесяти одного твёрдого вещества до 250 000 кг/см<sup>2</sup>, определённая новым ускоренным методом.
190. J. Bardeen, J. Chem. Phys. **6**, 372 (1938). Сжимаемость щелочных металлов.
191. C. Herring, Phys. Rev. **55**, 598 (1938). Сжимаемость лития.
192. R. Fürth, Proc. Camb. Phil. Soc. **37**, 177 (1941). Стабильность кристаллических решёток. VI. Свойства вещества под высоким давлением и теория кристаллических решёток.
193. R. Fürth, Proc. Roy. Soc. **183**, 87 (1944). Об уравнении состояний для твёрдых тел.
194. F. Hund, Ergebni. d. exact. Naturwiss. **15**, 189 (1936).
195. F. Gernuschi, Phys. Rev. **56**, 450 (1939). О поведении вещества при экстремально высоких давлениях и температурах.
196. F. C. Auluck, M. N. R. A. S. **99**, 239 (1939). Теория ионизации, вызванной давлением, и строение белых карликовых звёзд.
197. H. Jensen, Zeits. f. techn. Physik **19**, 563 (1938). Зависимость плотность — давление для элементов при высоком давлении и температуре: абс. нуля.

(Продолжение в следующем выпуске.)

---