

НОВЕЙШИЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ *)

П. В. Бриджмен

Механические эффекты высокого давления. 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.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

4. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

А. И с п а р е н и е

Мы не будем рассматривать обычное испарение или критические явления, но остановимся на одной работе вследствие существенного интереса, который она представляет, и величины давления. Бассе¹⁹⁸ нашёл, что тройная точка для графита находится при 4000°K и 105 кг/см^2 . Давление передавалось аргоном, и наблюдения проводились визуальным методом через оконце. Выше тройной точки метод был недостаточно точен для количественного определения величины $\frac{d\tau}{dp}$ для затвердевания графита из его аморфной фазы, но давал достаточно точные значения для установления того факта, что знак производной был положителен. Это дало возможность исправить прежние выводы Бассе о том, что кривая кристаллизации графита падает с ростом давления. В этих экспериментах давление доходило до $11\,500 \text{ кг/см}^2$, и во всех случаях фаза графита выделялась из аморфной фазы.

В. П л а в л е н и е

Нет возможности абсолютно разграничить обсуждение вопросов плавления, которые являются главным предметом этого раздела, и полиморфных превращений, которые будут обсуждаться в следующем разделе, так как в ряде случаев одна полиморфная форма переходит

*) Продолжение. См. УФН, том XXXI, вып. 1, стр. 53 (1947). P. W. Bridgman *Reviews of Modern Physics* 18, № 1, 1 (1946). Перевод Д. Гамбурга и Д. Циклиса под ред. проф. И. Кричевского.

в другую вдоль кривой плавления. Многие из работ, посвящённых плавлению, имеют целью разрешить вопрос о характере кривой плавления, в отношении которого даже теперь нет единого мнения.

Разногласия заключаются в том, кончается ли кривая плавления в критической точке, имеет ли максимум, поднимается ли до некоторой асимптотической температуры с ростом давления или поднимается неограниченно с увеличением температуры и давления.

В конце периода, охваченного в моей книге, Симоном и его сотрудниками¹⁹⁹ была выполнена важная работа о кривых плавления некоторых постоянных газов при давлении до 6000 ат.

Симон и Глатцель²⁰⁰ предложили аналитическое выражение для кривой плавления, а именно $\log(a + p) = c \log t + b$, которое воспроизводило кривую плавления в широком интервале и приобрело большое значение. Форма уравнения требует бесконечного роста давления и температуры. Точка зрения Симона заключалась в том, что тем не менее кривая плавления, вероятно, кончается в критической точке. Для выяснения этого вопроса мало знать форму кривой плавления, а необходимо определить другие термодинамические параметры. Для этого Симон и Штекель²⁰¹ в начале описываемого периода предприняли непосредственные измерения скрытой теплоты плавления гелия вдоль кривой плавления. Экспериментальные трудности были очень серьёзны, и были получены лишь предварительные результаты. Они показали, что скрытая теплота плавления вначале увеличивается, а затем слегка уменьшается, что, как отмечает Симон, совмещается с окончательным падением, которого следует ожидать при существовании критической точки. Эксперимент всё же не был убедителен, и Симон больше не возвращался к этому вопросу.

Имеется подложка работ из Лейдена²⁰²⁻²⁰⁷ Кизома и его сотрудников, в которых плавление некоторых постоянных газов определялось в значительно меньшем интервале давлений, чем у Симона, но с большей точностью. Эти измерения касались плавления водорода до давления 610 кг/см², неона до 200 кг/см², кислорода до 170 кг/см² и азота до 200 кг/см².

Уравнение Симона и Глатцеля оказалось применимым, и были определены его константы. В сравнении с результатами Симона, Румана и Эдварса температуры, полученные Кизомом, были выше. Это могло быть объяснено недостаточной чистотой применённых Симоном веществ, однако, имеется другой более вероятный источник ошибок, который я отмечал при сравнении результатов Симона для азота с моими данными. Как Симон, так и Кизом пользовались методом закупорки капилляра. В этом методе исследуемое вещество помещалось в два сосуда, соединённых капилляром, температура которого понижалась до тех пор, пока увеличение давления в одном сосуде не передавалось больше другому сосуду, вследствие затвердевания вещества в капилляре. Образовавшаяся в капилляре пробка, очевидно, подвергается определённому напряжению сдвига, а известно, что на-

пряжение сдвига понижает точку плавления, заставляя предполагать наличие загрязнений. Если выяснена возможность ошибки, то она может быть соответствующими мерами уменьшена, однако, Симон, очевидно не заметил этой причины, и она могла внести заметную ошибку в его измерения. В последней статье Кизома из этой серии, посвященной кислороду и опубликованной в 1935 г., было упомянуто о моей критике, и автор обещал исследовать в следующей работе вопрос о том, будет ли эта ошибка иметь значение в условиях, при которых работал Кизом; повидимому, это исследование не было выполнено.

Позднее Мичельс²⁰⁸ и его сотрудники в Амстердаме применили тот же метод для исследования кривой плавления CO_2 под давлением до 2800 кг/см^2 и ртути²⁰⁹ до 3000 кг/см^2 . Они были полностью осведомлены о возможности ошибки и соответствующими изменениями температуры были в состоянии снизить разницу в давлении по обе стороны пробки, в момент её образования, до величины, меньшей, чем одна атмосфера, так что ошибка должна была быть очень незначительной. Результаты Мичельса совпали с моими в пределах ошибок моих опытов. Он смог передать свои результаты во всём интервале давлений уравнением Симона и Глатцеля. Ни измерения Кизома, ни Мичельса недостаточны, чтобы определить различие между критической точкой и бесконечным ростом, так как не были определены другие необходимые параметры.

Здесь должны быть упомянуты данные Кизома и Клузиуса²⁰², хотя и не имеющие отношения к собственно плавлению, вследствие того, что полученные ими результаты уникальны и не укладываются в общую схему классификации. Гелий является единственным веществом с двумя жидкими аморфными фазами. Температура перехода является функцией давления. Кизом и Клузиус определили координаты переходной линии. Она очень коротка и заканчивается на линии отвердевания. Линия эта направлена вниз от $2,19^\circ$ и $0,050 \text{ ат}$ до $1,86^\circ$ и $23,6 \text{ ат}$.

Возвращаясь к кривой плавления, следует указать, что в этом вопросе много активности было проявлено в лаборатории Тиммермана²¹⁰⁻²¹⁴, причём большинство работ проведено Деффе. Эти работы ограничены интервалом давления в 1000 кг/см^2 ; их особым отличием является тщательная очистка веществ.

Первоначальный метод Деффе²¹⁰ являлся модификацией хорошо известного метода точки температурной задержки, широко применяемого при атмосферном давлении. В методе Деффе сосуд высокого давления поддерживался при постоянной температуре, и давление снижалось со значения, достаточного для полного затвердевания вещества. При пересечении линии плавления происходило плавление с автоматическим восстановлением давления.

Недостатком этого метода является то обстоятельство, что он не даёт изменения объёма и при заметных загрязнениях вещества требует тщательной работы для внесения соответствующих поправок.

С этой аппаратурой было проведено изучение кривых плавления сорока веществ до давления 1000 кг/см^2 . Эти вещества были следующие: четырёххлористый углерод, нитрометан, пентахлорэтан, этиленбромид, третичный бутиловый спирт, третичный амиловый спирт, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, валериановая кислота, капроновая кислота, энантиловая кислота, каприловая кислота, формамид, циклогексан, бензол, *p*-нитротолуол, *o*-ксилол, *p*-ксилол, фенол, *m*-крезол, бензофенон, метилбензоат, бензонитрил, анилин, диметил-анилин, *p*-толуидин, пиперидин, цетиловый спирт (плавление и превращение), дотрианконтан (пл. и превр.), метил-циклопентанол (пл. и превр.), ацетофенон (пл. и превр.), цетилодид (стабильная и нестабильная модификации), *o*-нитротолуол (стаб. и нестаб. формы), ортолуидин (стаб. и нестаб. модификации), салол (стабильная и две нестабильные модификации) и метилениодид. Последний имеет новую стабильную модификацию под давлением и также совершенно нестабильную модификацию, наличие которой ранее не было известно. Эта совершенно нестабильная модификация может обратимо превращаться в новую стабильную модификацию. Это как раз то явление, которое объясняет многие странные черты фазовой диаграммы, которую получил Тамман для этого вещества. По сравнению с работами других авторов кривые плавления Деффе в общем имеют несколько меньшую кривизну. Деффе комбинировал наклон кривых плавления с известными значениями скрытой теплоты плавления для вычисления изменения объёма при плавлении. Интервал давлений, применённый им, вряд ли достаточен, чтобы дать полное представление об окончательном характере кривой плавления. Он склоняется к мнению, что бесконечный рост так же возможен, как и что-либо другое.

Тиммерман и Деффе²¹¹ проследили кривую плавления тяжёлой воды до 1051 кг/см^2 и $-5,00^\circ$; они нашли, что она идёт почти параллельно кривой плавления обычной воды. В 1940 г. Деффе²¹² изменил свой метод таким образом, чтобы измерить изменения объёма при плавлении в том же интервале давления до 1000 ат . Он опубликовал данные для температуры замерзания как функции давления, изменения объёма, скрытой теплоты и наклона кривых плавления для следующих веществ: галлия, янтарной кислоты, бромбензола, *m*-крезола, бензилового алкоголя, альфа-бром-нафталина, дибензила, этилстеарата (стабильный и нестабильный), циклогексанола (также и превращение), *p*-дибромбензола (с превращением), *p*-дихлорбензола (с превращением), *o*-крезола (с превращением), вератрола (стабильная и нестабильная модификации). Деффе и Влерик²¹⁴ в 1942 г. опубликовали аналогичные данные для бензола, *p*-ксилола и нафталина. В 1938 г. Робберхт²¹², используя такую же аппаратуру, проследил обычную линию плавления и линию превращения изотропной жидкости в анизотропную (жидкие кристаллы) для следующих веществ: формиата, ацетата, пропионата, *n*-бутирата, *n*-капроната и *n*-валериата и холестерил-хло-

рида, метил-, этил- и пропилкарбонатов холестерина и *p*-азоксианизола и этилкарбонатов азоксифенола, *p*-азофенола, *p*-азооксибензоата. Было найдено, что линия превращения для всех этих веществ поднимается примерно одинаково: 50° на 1000 кг/см^2 . Это во всех случаях больше, чем при плавлении анизотропной фазы, так что область существования жидких кристаллов становится более обширной с ростом давления.

Бассе²¹⁵⁻²¹⁸ опубликовал несколько статей о плавлении графита, уже отмеченных, а также проследил кривую плавления тетрагидронафталина^{219, 220} до $11\,000 \text{ кг/см}^2$ и сделал заключение о существовании критической точки, очевидно, без полного знания литературы.

Сваллоу и Гибсон²²¹ определили визуальным методом влияние давления до 2000 кг/см^2 на точку плавления *o*-, *m*- и *p*-ксилола. Их результаты находятся в удовлетворительном совпадении с результатами Таммана и моими собственными. Доу и Гибшам²²² исследовали до 4000 кг/см^2 плавление *o*-, *m*- и *p*-мононитрофенола. Они сравнили два метода: обычный метод перемещающегося поршня с другим методом, при котором поддерживали сосуд высокого давления в термостате при постоянной температуре, понижали давление до пересечения кривой плавления и обнаруживали начало плавления с помощью термопары, помещённой в исследуемое вещество. Между обоими методами было получено хорошее совпадение.

Клузиус и Вейганд²²³ проследили кривые плавления от тройной точки до 200 атмосфер для следующих газов: А, Кг, Хе, CH_4 , CH_3D , CD_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , COS и PH_3 . Результаты были переданы уравнением второй степени относительно давления.

Несколько теоретических статей появилось по вопросу о характере кривой плавления. В 1932 г. ван-Лаар²²⁴ отказался от своей прежней точки зрения, что кривая плавления имеет асимптотой некоторую температуру, и принял точку зрения, что рост кривой неограничен. Он теоретически вывел уравнение для кривой плавления:

$$p + a = Bt + Ct^{1+\epsilon},$$

где коэффициенты зависят от свойств чистых фаз. Это уравнение очень напоминает эмпирическую формулу Симона и Глатцеля, которая для целей сравнения может быть написана в форме: $p + a = Ct^b$.

Иенеке около этого же времени опубликовал две статьи²²⁵. Первая статья показывала, какое уравнение должно быть написано для кривой плавления, обладающей по ван-Лаару асимптотой; в другой статье уравнение это было отвергнуто, когда ван-Лаар переменял свою точку зрения. В 1934 г. Тамман и Мориц²²⁶ опубликовали статью о характере кривой плавления. Тамман был все ещё не склонен отказаться от своей максимальной температуры, хотя температура любого возможного максимума непрерывно повышалась при каждом расширении интервала эксперимента. В этой статье он отмечает, что мои экспе-

риментальные данные для изменения объёма при плавлении до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ могут быть переданы в пределах ошибки эксперимента уравнением: $\Delta v = a - b \log(C + p)$. Δv по этому уравнению должно превратиться в нуль при некотором конечном давлении, которое является давлением максимума. Для CO_2 это должно произойти при $40\,000 \text{ кг/см}^2$ и для нитробензола при $67\,000 \text{ кг/см}^2$. Уравнение Симона и Глатцеля для кривой плавления было отвергнуто, так как оно не допускает максимума. Райс ^{227, 228} опубликовал две теоретические статьи о равновесии жидкость — твёрдое тело для аргона. В результате теоретических рассуждений он даёт выражения для некоторых из термодинамических параметров отдельно для твёрдой и жидкой фаз, из которых может быть выведено уравнение для линии плавления. Его уравнения воспроизводят мои экспериментальные данные до $10\,000 \text{ кг/см}^2$. Райс, очевидно, придерживается мнения, что критическая точка никоим образом не может быть исключена.

Несколько статей по этому вопросу вышли из моей лаборатории. В 1934 г. ¹¹¹ я проследил кривые плавления азота и аргона до 5000 кг/см^2 и указал, что из этих новых данных, полученных в значительно большем интервале приведённых параметров, чем любые из прежних данных для жидкостей до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, можно сделать тот же вывод, что и из моих предыдущих работ, а именно, что имеется неограниченный рост кривой плавления с давлением. Мои температуры плавления были выше, чем у Симона, и я указал на возможный источник ошибки, о котором уже говорилось. Позднее Бенедикт ¹¹⁰ улучшил мою аппаратуру и получил более точные данные для кривой плавления. В частности, он не мог подтвердить наличие аномалии, которую обнаружил на конце кривой при низком давлении, и отнёс её за счёт возможного образования новой модификации азота.

В 1935 г. ¹³¹ я определил кривые плавления D_2O до 9000 кг/см^2 и 20° ; они включали кривые плавления четырёх различных модификаций. В общем, кривые плавления для тяжёлой воды идут параллельно кривым плавления обычной воды. В это же время была определена полная фазовая диаграмма, и вопрос этот будет обсуждаться ниже. В 1937 г. ²²⁹ кривая плавления новой модификации льда, существующей при высоком давлении (лёд VII), была прослежена до 190°C и $40\,000 \text{ кг/см}^2$. Различие в плотностях между жидкой и твёрдой фазами, оказалось удивительно большим, если принять во внимание образование четырёх других модификаций льда при более низких давлениях. В тройной точке жидкость — лёд VI — лёд VII изменение объёма составляет $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$. Изменение объёма и кривизна новой кривой плавления имели обычный характер. С другой стороны, новая особенность выявилась для скрытой теплоты. Обычно она остаётся примерно постоянной вдоль линии плавления. В данном случае скрытая теплота растёт с ростом давления и температуры и со скоростью более чем достаточной, чтобы компенсировать увеличение температуры, так что разница в энтропии между жидкостью и твёрдой

фазой увеличивается с ростом температуры и давления вдоль линии плавления. Это первый ярко выраженный пример такой закономерности. Нужно особо подчеркнуть, что это несовместимо ни с максимумом, ни с критической точкой.

Наконец, имеются мои измерения до $50\,000\text{ кг/см}^2$ объемов как жидкой, так и твердой фаз, которые уже разбирались¹³² в связи со сжимаемостью жидкостей и твердых тел. Было изучено плавление следующих веществ: этиловый спирт, *n*-бутиловый спирт, этилбромид, *n*-пропилбромид, хлороформ, сероуглерод, хлорбензол, метилен-хлорид и вода. Интервал давлений охватывал $40\,000\text{ кг/см}^2$ и температура доходила до 200° .

Обычно очень трудно проследить явления плавления вплоть до наивысшего давления, $50\,000\text{ кг/см}^2$, вследствие явления недоохлаждения, а также часто благодаря тому, что при таких давлениях требуется значительно большая температура.

Измерения были проведены методом перемещающегося поршня, позволявшим определять все нужные параметры. Общий характер результатов оставался тем же, что и для более низких давлений, и ни один из параметров сам по себе или в сочетании с другими не менялся так, чтобы не подтвердить прежнее мнение относительно того, что кривая плавления непрерывно растёт с температурой и давлением. Кривая растёт с уменьшением кривизны, кривая разности объемов снижается выпукло к оси давления (или температуры), а скрытая теплота не уменьшается. Действительно, скрытая теплота обнаруживает новую тенденцию в этом интервале давлений; в общем она раньше оставалась постоянной, теперь же она обнаруживает тенденцию к росту. Во всех случаях имеется, по крайней мере, небольшой рост и существует три случая настолько заметного возрастания, что разность энтропий жидкости и твердого тела увеличивается вдоль кривой. Этими веществами являются: уже упомянутая вода, этиловый спирт и *n*-бутиловый спирт. Два последних вещества показывают менее заметный рост энтропии. В общем, по моему мнению, эти результаты, полученные в значительно расширенном интервале давлений, только подтверждают вывод, который я сделал из всех моих прежних экспериментов, а именно, что нет никаких оснований ожидать чего либо другого, кроме бесконечного роста кривой плавления. Это не должно с необходимостью означать, однако, что любое вещество, независимо от величины температуры, можно заставить отвердеть приложением достаточно высокого давления.

При высоком давлении появляется новое явление, именно большое увеличение вязкости, которая замедляет протекание всех внутренних изменений и может привести к бесконечно большому недоохлаждению.

С другими опытными данными совместимо предположение, что стремление к образованию зародышей новой фазы проходит через максимум, когда давление смещается при постоянной температуре за

точку равновесия. Таким образом, если жидкость ещё не доведена до замерзания при давлении в пределах данного интервала, есть вероятность, что никакое давление не будет для этого достаточным. В вышеуказанной работе были найдены четыре вещества, которые не могли быть доведены до замерзания, хотя термодинамические условия были благоприятны.

Значение для геофизики этого явления ясно.

Были открыты и другие закономерности в этом интервале давлений, связанные с явлением плавления. Абсолютные значения объёмов жидких и твёрдых тел уменьшаются вдоль линии плавления, и влияние давления преобладает над влиянием температуры. Сжимаемость твёрдой фазы в точке плавления никогда не бывает больше, чем у жидкой фазы в точке плавления, а обычно меньше, однако не на много, порядка 25%. Внутренняя энергия как жидкой, так и твёрдой фазы, в общем, вероятно, увеличивается вдоль кривой плавления. Наконец, факт, что разность энтропий между жидкой и твёрдой фазами увеличивается, означает, что высокое давление благоприятствует тому, чтобы удельная теплоёмкость жидкой фазы была больше удельной теплоёмкости твёрдой фазы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

198. J. Basset, J. de phys. et rad. **10**, 217 (1939). Плавление графита в аргоне. Тройная точка и предварительная диаграмма твёрдого, жидкого и газообразного состояний углерода. Часть I.
199. F. Simon, M. Ruhemann and W. A. M. Edwards, Zschr. f. phys. Chem, В **6**, 331 (1930). Кривые плавления водорода, неона, азота и аргона.
200. F. Simon und G. Glatzel, Zschr. f. anorg. allgem. Chemie, **178**, 309 (1929). Замечания к кривым плавления под давлением.
201. F. Simon u. K. Steckel, Zschr. f. phys. Chem., Bodenstein Festband, **737** (1931). Скрытая теплота плавления и плотность гелия между 15 и 20° K.
202. W. H. Keesom a. K. Clusius, Proc. Amst. Acad. Sci. **34**, 605 (1931). Переход жидкого гелия I в жидкий гелий II под давлением.
203. W. H. Keesom a. J. H. C. Lisman, Kon. Akad. van Wetens. Amst. Proc. **34**, 598 (1931). Кривая плавления водорода до 450 кг/см².
204. W. H. Keesom a. J. H. C. Lisman, Kon. Akad. van Wetens. Amst. Proc. **35**, 605 (1932). Кривая плавления водорода до 610 кг/см².
205. W. H. Keesom a. J. H. C. Lisman, Kon. Akad. van Wetens. Amst. Proc. **36**, 378 (1933). Кривая плавления неона до 200 кг/см².
206. J. H. C. Lisman (N. V. Boeken Steendrukkerij Eduard Ljdo, Leiden, 1934). Диссертация, кривые плавления конденсированных газов.
207. J. H. C. Lisman a. W. H. Keesom, Physica **2**, 901 (1935). Кривая плавления кислорода до 170 кг/см².
208. A. Michels, B. Blaisse a. J. Hoopschagen, Physica **9**, 565 (1942). Кривая плавления CO₂ до 2800 ат.
209. A. Michels, T. Wassenaar a. B. Blaisse, Physica **9**, 574 (1942). Кривая плавления Hg до 3000 ат.
210. Lois Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg. **44**, 41 (1935). Пьезометрические исследования. I. Влияние высоких давлений на температуру плавления и температуру превращения органических веществ.

211. Jean Timmermans et L. Deffet, *Comptes rendus* **200**, 1661 (1935). Физические константы точки плавления тяжёлой воды в зависимости от давления.
212. Jean Robberecht, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **47**, 597 (1938). Пьезометрические исследования. V. Анизотропные жидкости под давлением.
213. L. Deffet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **49**, 223 (1940). Пьезометрические исследования. VI. Температуры плавления и превращения.
214. L. Deffet et G. Vlerick, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **51**, 237 (1942). Пьезометрические исследования. VII. Измерения изменения объёмов пьезометрическим анализом.
215. J. Basset, *Comptes rendus* **199**, 144 (1934). Попытки получения кристаллического углерода при очень высоких давлениях.
216. J. Basset, *Soc. Fran. Phys.* **434**, 90 (1939). Диаграмма состояния углерода — новые исследования о тройной точке и температуре плавления углерода под давлением.
217. J. Basset, *Comptes rendus* **208**, 267 (1939). Плавление графита под очень высоким давлением аргона.
218. J. Basset, *Chim. et Ind.* **46**, 7 (1941). Экспериментальное осуществление плавления графита под давлением аргона до $11\,500\text{ кг/см}^2$. Установление тройной точки и набросок предварительной диаграммы твёрдого, жидкого и газообразного состояния углерода.
219. J. Basset, *Soc. Fran. Phys.* **434**, 91 (1939). Изотермы затвердевания тетралина при высоких давлениях до $11\,000\text{ кг/см}^2$ и возможность критической точки в системе твёрдое тело — жидкость.
220. J. Basset, *Comptes rendus* **208**, 169 (1939). Изотерма жидкость — твёрдое тело для тетра-гидро-нафталина под давлением.
221. J. C. Swallow a. R. O. Gibson, *J. Chem. Soc.* 440 (1934). Влияние давления на точку плавления *o*-, *m*- и *p*-ксилола.
222. R. V. Dow a. H. V. Hibsham, *J. Chem. Phys.* **5**, 960 (1937). Изучение плавления моонитрофенолов под высоким давлением.
223. K. Clusius u. K. Weigand, *Zschr. f. phys. Chem.*, **46**, 1 (1940). Кривые плавления газов: A, Kr, Xe, CH₄, CH₃D, CD₄, C₂H₄, C₂H₆, COS и NH₃ до 200 ат .
224. J. J. van Laar, *Kon. Acad. van Wetens. Amst. Proc.* **35**, 624 (1932), Уравнение кривой плавления.
225. Ernst Jänecke, *Zschr. f. phys. Chem. A.* **156**, 161 (1931). О плавлении под давлением. I — сообщение о значимости интерполяционных формул; II, *ibid*, **162**, 286 (1932).
226. G. Тамманн u. G. Moritz, *Zschr. f. anorg. allgem. Chemie* **218**, 60 (1934). О ходе кривых плавления.
227. O. K. Rice, *J. Chem. Phys.* **6**, 472 (1938). Равновесие твёрдое тело — жидкость для аргона.
228. O. K. Rice, *J. Chem. Phys.* **7**, 136 (1939). Некоторые дальнейшие замечания о равновесии твёрдое тело — жидкость для аргона.
229. P. W. Bridgman, *J. Chem. Phys.* **5**, 964 (1937). Фазовая диаграмма воды до $45\,000\text{ кг/см}^2$.

С. Полиморфные превращения

Были опубликованы две статьи Горансона и Краека из геофизической лаборатории о превращениях $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ²³⁰ и вольфрамата натрия²³¹. Измерения были проведены в аппаратуре, в которой электрическая печь монтировалась внутри сосуда высокого давления: для охлаждения через каналы между слоями сосуда высокого давления интенсивно пропускалась вода.

Закрытие сосуда осуществлялось двумя крышками, прижимаемыми пластинами гидравлического пресса, давление которого могло быть увеличено в соответствии с ростом внутреннего давления в сосуде. Полиморфное превращение обнаруживалось методом температурной остановки, обнаруживаемой термопарой, введённой внутрь сосуда высокого давления. Измерения с $K_2Si_4O_9$ были проведены до максимального давления 3000 кг/см^2 и температуры 775° , как раз выше температуры плавления. Кривая плавления модификации I падает с ростом давления от 765° (это пример плавления типа льда, который практически никогда не цитировался), и кривая превращения у модификации I в модификацию II растёт от 592° до тройной точки, близкой к 650° и 2250 бар. Выше 140 бар вещество распадается на кварц и воду, так что превращение, упомянутое выше, относится к продолжению кривых в область термодинамической неустойчивости. Кривая плавления вольфрамата натрия была прослежена до 1000 бар, начиная от 695° . Имеются три твёрдых модификации — модификация II имеет очень ограниченную область стабильности и почти сразу уступает место модификации III, кривая превращения которой в модификации I была прослежена до 1000 бар. Переход между модификациями I и II аномален в том отношении, что он протекает без изменения объёма, что означает независимость температуры превращения от давления.

Нестабильное продолжение линии превращения было прослежено до 600 бар.

В 1931 г. Тамман и Кольгас²³² описали метод, который независимо от них я применил позднее в некоторых моих предварительных исследованиях. Вещество в форме цилиндрической пуговицы с толщиной меньше, чем диаметр, для уменьшения трения помещается в массивную стальную втулку и сжимается одновременно с обеих сторон двумя поршнями, приводимыми в движение гидравлическим прессом. Главное преимущество метода заключается в расширении интервала давления. С этой аппаратурой они определили заново некоторые параметры превращения для фенола и AgJ. Полученные для уменьшения объёмов значения сошлись с опубликованными мною данными лучше, чем с их собственными прежними значениями, полученными ранее другим методом. Они изучали превращения у FeS. Температура превращения изменяется от 130° при атмосферном давлении до 10° при 3000 кг/см^2 . Это вещество обнаруживает необратимые явления, и плотность зависит от рода предварительной обработки давлением. Они также исследовали превращения борнеола и белого олова в серое. Главной целью применения новой аппаратуры всё же было стремление открыть модификацию висмута под высоким давлением, аналогичную модификациям льда при высоких давлениях. Исследователи не имели в этом успеха: позже выяснилось, что их максимальное давление $19\,000 \text{ кг/см}^2$ не являлось для этой цели достаточным.

Джекобс²³³ в моей лаборатории опубликовал несколько работ. Его первое исследование касалось превращения чёрного фосфора. Главной целью этой работы было найти объяснение обнаруженным мною аномальным скоростям реакции. Интервал его измерений был до 230° и $15\,000\text{ кг/см}^2$. Он пользовался методом перемещающегося поршня, вместе с закалкой и исследованием при атмосферном давлении. Джекобс нашёл новую модификацию чёрного фосфора, которая образуется в области диаграммы давление — температура, находящейся под линией, идущей от $17\,000$ и 180° к $11\,000$ и 230° . Выше этой линии имеется в плоскости температура — давление область, и, если начальное сжатие начинается в этой области, имеют место обнаруженные мною аномальные скорости перехода с возможным превращением в старую более плотную форму. Однако выше имеется такая область, что начатое в ней сжатие приводит к немедленному и полному переходу в старую форму. Объяснение наблюдаемых мною аномальных явлений заключалось в том, что менее плотная форма образовывалась в моих условиях первой и что при развитии превращения выделялось достаточно тепла, чтобы поднять температуру внутри аппарата до температуры возможного перехода в более плотную форму. Калориметрические измерения приводят к следующему порядку стабильности: чёрный кристаллический (старая плотная форма), красный фосфор, чёрный аморфный (новая менее плотная форма) и жёлтый. Аморфная, менее плотная чёрная модификация фосфора, найденная Джекобсом, является, вероятно, той же, что и вторая модификация чёрного фосфора, найденная Гультреном, Гингричем и Варреном²³⁴ при рентгеновском анализе пробы чёрного фосфора, которой я их снабдил.

Джекобс²³⁵⁻²³⁷, далее, развил метод, уже реферированный мною¹³⁸, по снятию рентгенограмм веществ, находящихся под давлением, и применил этот метод для определения некоторых неизвестных кристаллических систем таких новых модификаций, которые могут быть получены при давлении 5000 кг/см^2 . Он впервые показал, что AgI при высоком давлении имеет структуру NaCl . По расстояниям между линиями он вычислил, что изменение объёма при переходе равно $0,0288\text{ см}^3/\text{г}$, что значительно больше, чем найденное мною значение $0,0239$. Он высказал мнение, что это расхождение может быть приписано неполному превращению моего образца. Последний был спрессован из порошка, и подавление такого перехода в маленьких зёрнах не является чем-то неестественным. Позже я проверил его объяснение: при предварительном сжатии выше $20\,000\text{ кг/см}^2$, что значительно превосходит давление моих первых измерений, и последующем понижении давления изменение объёма в точности подтверждает рентгенографические измерения Джекобса. В той же статье Джекобс приводит рентгенограммы для модификации CsClO_4 , существующей при высоком давлении, однако, рентгенограмма была слишком сложна и не удалось установить кристаллической системы.

Во второй работе он смог исследовать переход RbJ. Вещество это оказалось особенно чувствительным к переохлаждению и подавлению превращения, для устранения которых нужно было пользоваться препаратом высокой чистоты. Модификация, существующая при высоком давлении, оказалась объёмно-центрированной кубической решёткой. Можно предположить, что другие щёлочные галоиды, давление перехода которых находится вне интервала давлений, достижимых в этой аппаратуре, имеют ту же решётку. Эти опыты подводят более надёжные основания под различные теоретические соображения о структуре вещества при высоком давлении. Джекобс нашёл изменение объёма при переходе на 30% больше, чем моё; объяснение этому обстоятельству, вероятно, то же, что и уже данное. В той же статье дана теория этих превращений. Соотношения энергии при этом складываются таким образом, что галоиды натрия, вероятно, не будут стабильны при любом каком угодно большом давлении в объёмно-центрированной решётке. Это согласуется с моими недавними наблюдениями до 100 000 кг/см². С другой стороны, хотя теория указывает, что AgJ, построенный по типу NaCl, может иметь переход в объёмно-центрированную решётку вблизи 50 000 кг/см², этот переход не был обнаружен и при 100 000 кг/см².

В связи с этим нужно упомянуть об определении Мак-Фарланом²⁸⁸ кристаллической структуры льда высокого давления, хотя эти измерения не были проведены под давлением. При температуре жидкого воздуха превращение этого льда настолько медленно, что оно не протекает с заметной скоростью при атмосферном давлении. Таким образом, если лёд уже образовался при более высокой температуре под давлением, аппаратура может быть охлаждена и открыта, лёд вынут и его структура определена реэргенографически в камере, поддерживаемой при температуре жидкого воздуха. Этим методом Мак Фарлан нашёл, что лёд II имеет гранецентрированную орторомбическую структуру; при этом были определены все его кристаллические параметры. Далее были получены менее полные данные для льда III, V и VI, однако, не все они были опубликованы.

Клузиус и Вейганд²⁸⁹ определили влияние давления до 250 кг/см² при низкой температуре на переход I—III твёрдых H₂S и D₂S. Изменения объёма для соединения дейтерия были примерно на 20% меньше, чем для соединения обычного водорода.

Вильсон²⁴⁰ изучал влияние давления до 10 000 кг/см² при температурах до 426° на превращения упорядоченная фаза — беспорядочная фаза в сплавах CuAu, Cu₃Au, CuZn и Cu₃Zn. Работа была сделана в Иельском университете под руководством Мак Кинэна.

Метод был основан на определении разрыва кривой электрического сопротивления в функции давления. Общая техника высокого давления была очень похожа на применяемую мной и часть аппаратуры была одолжена мною. Весь сосуд, содержащий образец, нагревался до требуемой температуры и вводы для измерения сопротивления

проходили через соединительную трубку. Критические точки для сплава CuAu и Cu_3Au повышались с давлением, общее влияние которого, повидимому, немного увеличивало степень упорядоченности компонентов. Среди полученных результатов были детальные данные о влиянии давления и температуры на сопротивление в необычайно широком интервале температур. Что касается общих вопросов о превращениях упорядоченная фаза — беспорядочная фаза, то можно опять сослаться на мои данные об аномальных изменениях объема для этого класса веществ.

Барс²⁴¹ определил рентгеновским методом структуру модификации KNO_3 III высокого давления. Метод в принципе сходен с методом Мак Фарлана, хотя совершенно различен с ним в деталях. При соответствующих манипуляциях можно получить модификацию высокого давления при атмосферном давлении и исследовать её структуру. Найдено, что структура вещества относится к дитригональному пирамидальному классу по Гроту (пространственная группа C_{3v}^5).

Доу²⁴² изучал влияние давления на такое внутреннее изменение в каучуке, которое соответствует затвердеванию. При 8000 кг/см^2 имеется огромная задержка в превращении, которое при этих условиях не проходило даже в течение четырнадцати дней. При более низком давлении, 1270 кг/см^2 и температуре 77° оно протекает полностью; координаты точки превращения совпадают с вычисленными по уравнению Клапейрона.

Просвири²⁴³ нашёл, что одностороннее давление в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ (негидростатическое давление) имеет значительное стабилизирующее влияние на внутренние превращения, которые часто самопроизвольно протекают в инструментальной стали.

Гюнтер, Гезелле и Ребентиш²⁴⁴ сделали серьёзную, правда, неудачную попытку осуществить превращение графита в алмаз, применив при достаточно высоких температурах давление, превышающее давление термодинамически обратимого перехода, так что следовало ожидать заметной скорости этого превращения.

При оценке необходимых условий они использовали вычисления Симона, по которым при 2000° давление обратимого перехода равно $45\,000 \text{ кг/см}^2$. Их аппаратура была многослойной для придания ей большей прочности.

Давление получалось за счёт давления воздуха на гидравлический пресс, приводивший в движение большой поршень. Воздух впускался до тех пор, пока не создавалось достаточное давление, чтобы порвать две тяги, которыми поддерживалась пластина пресса. При разрыве пластина получала толчок и передвигала поршень, а тот вдвигал в сосуд высокого давления кусочек графита, нагреваемый электрическим током, внутри сосуда. Начальное давление имело импульсивный характер и вычислялось по деформации калиброванных стальных пластинок. Конечное давление определялось по давлению воздуха на пластину пресса. Графит нагревался вначале до 3000° .

Считалось, что начальное давление равнялось примерно $120\ 000\ \text{кг/см}^2$, конечное давление — $100\ 000\ \text{кг/см}^2$. Превращение не было осуществлено и авторы рассматривают свои результаты как отрицательные, и объясняют их кратковременностью опыта, недостаточной для заметного протекания превращения. Мне, однако, кажется более вероятным, что их оценка как температуры, так и давления была завышена. Кусочек графита был мал и должен был пройти несколько сантиметров прежде, чем, наконец, попасть в приёмник, при этом должен был иметь место заметный спад температуры.

Трудно поверить, чтобы сталь при конструкции их аппаратуры могла выдержать такое высокое напряжение; этого почти определённо не могло быть при их конечном статическом давлении, оценённом в $100\ 000\ \text{кг/см}^2$. Не было принято во внимание трение стального поршня о стенки сосуда, которое при условиях опыта должно было быть чрезвычайно большим. Они сообщили, что в их условиях был получен графит с плотностью в 2,355 вместо 2,25, характерный для нормального монокристалла графита, с сокращением нормального атомного расстояния вдоль С-оси на $0,07\ \text{Å}$.

Те же авторы²⁴⁵ применили ту же аппаратуру для изучения условий образования чёрного фосфора. Выдержка жёлтого фосфора в течение пяти минут при $60\ 000\ \text{кг/см}^2$ приводит к образованию серовато-чёрной массы, большей частью растворимой в CS_2 . При толчке в $100\ 000\ \text{кг/см}^2$ образуется чёрный продукт, нерастворимый в CS_2 . Он проводит электрический ток и имеет практически ту же плотность, что и мой чёрный кристаллический фосфор. Они наблюдали частично обратное превращение в жёлтый фосфор после пребывания пробы чёрного фосфора в течение шести месяцев в запаянной стеклянной трубке; происхождение образца чёрного фосфора не было указано. Выведено заключение, что чёрный фосфор нестабилен по сравнению с жёлтым и тем более по сравнению с красным фосфором. Они также отметили, что получили чёрный фосфор непосредственно из модификации I жёлтого фосфора при комнатной температуре, вместо модификации жёлтого фосфора II, как это сделал я. Они, однако, просмотрели тот факт, что их модификация I прошла через область II прежде, чем были достигнуты условия для превращения в чёрный фосфор. Мне кажется вероятным, что они получили при условиях их опытов как Джекобсовский чёрный аморфный фосфор, так и мою кристаллическую модификацию чёрного фосфора. Они не были знакомы ни с работами Джекобса²³³, ни с моей собственной работой 1935 г.²⁴⁶, в которых фиолетовый фосфор был превращён в чёрный.

Мои собственные исследования по полиморфным превращениям в этот период начались в 1931 г. с изучения при давлении $12\ 000\ \text{кг/см}^2$ уже реферированных¹⁷⁸ объёмных аномалий у NH_4Cl и NH_4Br . При атмосферном давлении эти аномалии обычно описываются как превращения второго рода. С ростом давления температура аномалии у NH_4Cl повышается и внезапность разрыва термического расширения

смазывается. У NH_4Br , с другой стороны, температура аномалии понижается с ростом давления, и разрыв становится более резким и его невозможно экспериментально отличить от разрыва непрерывности у самого объёма, т. е. превращение второго рода переходит в превращение первого рода с ростом давления. В действительности, конечно, никакого истинного разрыва непрерывности нельзя установить экспериментально и описание данных в терминах разрыва непрерывности того или иного рода является только делом приближения и удобства.

1932 г. были проделаны исследования до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ для значительно более смазанного перехода у Ag_2O , уже реферированного¹⁷⁹.

В 1934 г. я проделал первые измерения в новом значительно более широком интервале давлений²⁴⁷. В аппаратуре с двумя поршнями уже применённой Тамманом, я обнаружил ожидаемый переход висмута при $25\,000 \text{ кг/см}^2$ и превратил белый фосфор в чёрный при комнатной температуре и $35\,000 \text{ кг/см}^2$. Очень вероятно, что этот чёрный фосфор содержит заметную долю аморфного чёрного фосфора Джекбса; были указания, что я не получил прежней кристаллической модификации.

В 1935 г.¹⁸¹ была составлена полная фазовая диаграмма для тяжёлой воды до $9\,000 \text{ кг/см}^2$. Линии перехода между различными модификациями проходили почти параллельно соответствующим линиям диаграммы обычной воды: температуры были примерно от $2,5^\circ$ до 4° и выше. Во время исследования была открыта абсолютно нестабильная модификация льда; последняя обычно образуется вместо стабильной модификации V в области стабильности этой модификации. Были определены термодинамические параметры обратимого плавления льда IV, было дано название новой модификации льда и установлено обратимое превращение льда IV в лёд VI. После того как существование этой модификации льда было установлено для тяжёлой воды, я пересмотрел вновь мои первичные данные для обычной воды и нашёл, что существование такой же нестабильной модификации льда было уже тогда обнаружено и некоторые параметры измерены. Ранее этот результат был отброшен как обременённый экспериментальными ошибками. В деталях имеется отсутствие полного параллелизма между фазовыми диаграммами для обеих форм воды, которое должно быть принято во внимание в окончательной и полной теории.

Это расхождение показывает, что полностью явление необъяснимо с точки зрения только различия в нулевой энергии.

В 1935 г.^{4(a)} я опубликовал мои первые результаты с новой техникой внешнего укрепления конических сосудов. Первые измерения были проделаны с элементами, в интервале давлений до $50\,000 \text{ кг/см}^2$ при температуре от -80° до 200° . Был использован метод перемещающегося поршня при постоянной температуре, позволяющий производить определение всех термодинамических параметров превращения. Были найдены три модификации высокого давления

для висмута, одна для ртути и одна для таллия, две для теллура, одна из них была вероятно, той же самой, что была известна, как высокотемпературная модификация для атмосферного давления. Были найдены две новые модификации для галлия, одна из них была совершенно нестабильна, и одна новая модификация была найдена у юда.

Новые модификации были найдены у трёх галоидов калия в интервале давлений от 18 000 до 20 000 кг/см^2 , которые ожидались по аналогии с солями рубидия, но не были найдены в предыдущих исследованиях. В 1937 г. ⁴ (b) и (c) я применил ту же технику в тех же интервалах давлений и температур для определения фазовой диаграммы и термодинамических параметров при переходах следующих тридцати пяти веществ (в дальнейшем, номер после вещества будет указывать количество форм высокого давления в избытке над 1): Cu_2J_2 , AgCl , AgBr , Ag_3S , ZnBr_2 , HgCl_2 , HgBr_2 (3), HgJ_2 (2), GeJ_2 , PbJ_2 (2), Cr_2O_3 , KCN (3), AgCN , NaNO_2 , AgNO_2 , RbNO_3 , CsNO_3 , AgNO_3 (3), NaClO_3 (3), NaBrO_3 , NaClO_4 (2), NaJO_4 , KClO_3 , KJO_4 , RbClO_4 , AgJO_3 , AgClO_4 , CsClO_4 , CsJO_4 , TiClO_4 , NH_4ClO_4 , Na_2SO_4 (2), KMnO_4 , CsMnO_4 (2) и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (3). Статистическое изучение этих новых переходов по сравнению с ранее изученными в интервале давлений до 12 000 кг/см^2 показывает заметное относительное увеличение числа так называемых ненормальных переходов типа льда с

отрицательным значением $\frac{d\tau}{dp}$, когда объём высокотемпературной фазы меньше объёма низкотемпературной фазы. В прежнем интервале до 12 000 кг/см^2 24% переходов были типа льда, в новом интервале 43% переходов относились к этому типу. Ненормальный тип плавления льда исчезает при высоких давлениях при всех известных случаях. Тот же тип полиморфных превращений не приобретает, повидимому, существенной нестабильности и здесь нет тенденции к исчезновению этого типа при высоких давлениях, а наоборот. При таких высоких давлениях изменения в термической энергии при приращениях теряют своё значение и разность энергий фаз определяется, главным образом, разностью механической энергии, обусловленной действием давления при изменении объёма. Изучение зависимости между фазовой диаграммой и химическим составом подтверждает заключение, сделанное для более низкого интервала давлений, что химическое сходство не предрасполагает, в общем, к сходству в фазовой диаграмме и имеются даже некоторые противоположные примеры.

В 1937 г.²²⁹ новая аппаратура была применена для определения фазовой диаграммы воды от 22 000 до 40 000 кг/см^2 . Как раз за интервалом давлений предыдущих работ была найдена новая модификация льда — лёд VII. В 1938 г.¹⁸⁴ случайно при проведении объёмных измерений были обнаружены превращения бария вблизи 17 000 и CO_2 вблизи 25 000 кг/см^2 . В 1938 г.²⁴⁸ было опубликовано исследование о превращениях 25 органических соединений, проведён-

ное в аппаратуре на $50\,000\text{ кг/см}^2$ между прежними температурными пределами. Этими веществами были: четырёхбромистый углерод (3), иодоформ (3), цианамид, мочеви́на (5), тиомочевина, роданистый аммоний, нитрогуанидин, формиат аммония (2), нитрат мочевины, солянокислый метиламин (4), солянокислый семи-карбазид, дихлорацетамид, иодоуксусная кислота (2), оксамид (2), ацетамид (3), гуанидин сульфат (4), хинон, *p* — дихлорбензол, дихлорфенол, гидрохинон, *p* — толуидин (2), нафталин, *d* — камфора (10), ментол (3) и анилин сульфат.

В сравнении с неорганическими веществами полиморфизм должен быть, повидимому, более общим явлением среди органических соединений. С другой стороны, превращения менее резко выражены, изменения объёма менее велики, явления переохлаждения или полного подавления превращения более часты. В общем, все явления более трудно исследовать. Это, вероятно, должно быть отнесено на счёт большей сложности органических молекул.

Одно парадоксальное явление, обнаруженное у CBr_4 , должно быть специально отмечено. Ниже 160° превращение этого вещества необычным образом сочетает явления задержки и замедления с явлением предварительного инициирования. При низких температурах превращение термодинамически возможное при давлении примерно $13\,000\text{ кг/см}^2$, не происходит при давлениях до $50\,000\text{ кг/см}^2$, независимо от периода выдержки. Некоторые процессы инициирования, очевидно, протекают при этом давлении, так как после некоторой выдержки при $50\,000\text{ кг/см}^2$ и понижении затем давления до значения, при котором вязкость меньше, превращение может произойти, например, при $20\,000\text{ кг/см}^2$, как результат уменьшения давления, при уменьшении и объёма. Явление термодинамически невозможное, если переход является обратимым, и часто ошибочно рассматриваемое как и физически невозможное при любых условиях.

Следует отметить существование одиннадцати различных модификаций *d*-камфоры, в то время как наибольшее число модификаций у других веществ относительно невелико.

В 1939 г.²⁴⁹ при исследовании некоторых минералов были найдены две новые формы высокого давления для кальцита в интервале давлений от $15\,000$ до $25\,000\text{ кг/см}^2$, и была установлена для него фазовая диаграмма. Было также исследовано превращение второго рода для кварцевого стекла. При низких давлениях сжимаемость кварцевого стекла аномально увеличивается с ростом давления. Это явление наблюдается при комнатной температуре до давления $35\,000$ бар, когда оно прекращается так внезапно, что образуется угловая точка на изотерме объёма, т. е. наблюдается переход второго рода.

При изучении сжимаемости ряда новых соединений при давлениях до $50\,000\text{ кг/см}^2$ в 1940 г., уже реферированных^{4(c)}, были найдены новые модификации для следующих веществ: BaTe , PbS , PbSe , PbTe , ZnSe , ZnTe , HgSe и HgTe и измерены изменения объёма от -80° до комнатной температуры. В дополнение к обратимому переходу

для HgTe имеет место явление (впервые наблюдаемое) распада под давлением. HgTe одно из немногих соединений, которое образуется из элементов с увеличением объёма. При давлении выше $15\,000\text{ кг/см}^2$ оно при комнатной температуре медленно распадается на элементы; распад протекает так медленно, что при этом можно приближённо изучить наложение на него обратимого перехода.

В ходе измерений объёма жидкостей^{182 (b)} была найдена новая модификация CS_2 , по виду очень похожая на чёрный фосфор. При давлении выше $40\,000\text{ кг/см}^2$ и температуре выше 175°C CS_2 превращается медленно и необратимо в чёрное твёрдое тело, вполне стабильное на воздухе при комнатной температуре. Плотность новой модификации CS_2 на 4% больше, чем плотность составляющих её элементов. Она может быть нагрета на воздухе ~ до 175°C без распада; выше этой температуры новая модификация CS_2 спокойно распадается на серу и углерод. Структура вещества слишком тонка, чтобы осуществить рентгеновский анализ; не были также определены другие физические свойства вещества. Естественно предположить, что структура этого вещества может быть подобна структуре SiO_2 .

Наконец, при расширении интервала давлений от $50\,000$ до $100\,000\text{ кг/см}^2$ был найден ряд новых форм высокого давления для ряда веществ^{187, 188}. Измерения при давлении в $100\,000\text{ кг/см}^2$ были осуществлены только при комнатной температуре, так что для этих переходов не было возможности определить фазовые диаграммы или получить термические параметры переходов. Возможно, однако, определить изменение объёма при этой температуре.

Новые переходы в интервале от $50\,000$ до $100\,000\text{ кг/см}^2$ были найдены для Ca, Sr, Ba, Sn (вероятно, аналогичные низшему переходу висмута) и две для висмута (таким образом всего 6 модификаций для висмута), Te, AgCl, AgBr и NaNO_3 .

Также был обнаружен новый переход в аппаратуре из карболя для быстрых измерений до $40\,000\text{ кг/см}^2$, для перхлората лития при давлении в $16\,000\text{ кг/см}^2$ и комнатной температуре.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

230. R. W. Goranson а. F. C. Krasek, J. Phys. Chem. **36**, 913 (1932). Экспериментальное изучение фазовой диаграммы для $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ под давлением.
231. R. W. Goranson а. F. C. Krasek, J. Chem. Phys. **3**, 87, (1935). Влияние давления на фазовые равновесия вольфрамата натрия и родственные термодинамические свойства.
232. G. Тамманн и. R. Кёхлхаас, Zschr. f. anorg. allgem. Chemie **199**, 209 (1931). Об одном методе для исследования превращений кристаллических веществ при высоких давлениях.
233. R. В. Jacobs, J. Chem. Phys. **5**, 945 (1937). Фосфор при высоких температурах и давлениях.
234. R. Hultgren, N. S. Gingrich а. В. E. Warren. J. Chem. Phys. **3**, 351 (1935). Атомное распределение у красного и чёрного фосфора и кристаллическая структура чёрного фосфора.

235. Robert V. Jacobs, Phys. Rev. **51**, 999 (1937). Дифракция рентгеновских лучей в кристаллических веществах под очень высоким гидростатическим давлением.
236. R. V. Jacobs, Phys. Rev. **54**, 325 (1938). Дифракция рентгеновских лучей в веществах под высоким давлением.
237. R. V. Jacobs, Phys. Rev. **54**, 438 (1938). Полиморфные превращения у галлоидов металлов.
238. R. L. McFarlan, Rev. Sci. Inst. **7**, 82 (1936). Аппаратура для исследования рентгеновскими лучами модификаций льда высокого давления; J. Chem. Phys. **4**, 60 (1936). Структура льда II.
239. Klaus Clusius u. Karl Weigand, Zschr. f. Electrochemie **44**, 674 (1938). Превращение I—III твёрдого H_2S и твёрдого D_2S при 225 кг/см^2 .
240. T. C. Wilson, Phys. Rev. **56**, 598 (1939). Влияние высокого давления на превращения: упорядоченная фаза — неупорядоченная фаза в сплавах.
241. T. E. W. Barth, Zschr. f. phys. Chem. **43**, 448 (1939). Структура модификации селитры высокого давления.
242. R. B. Dow, J. Chem. Phys. **7**, 201 (1939). Задержка кристаллизации каучука при высоком давлении.
243. В. И. Просвирин, Вестник металлопром. **20**, 55 (1940). Влияние давления на превращения в быстрорежущей стали.
244. Paul L. Günter, Paul Geselle u. W. Rebentisch, Zschr. f. anorg. allgem. Chem. **250**, 357 (1943). Исследования, связанные с проблемой алмаза.
245. P. L. Günter, P. Geselle u. W. Rebentisch, Zschr. f. anorg. allgem. Chemie **250**, 373 (1943). Приготовление и стойкость чёрного фосфора.
246. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **48**, 825 (1935). Влияние высокого напряжения сдвига в сочетании с высоким гидростатическим давлением.
247. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **45**, 844 (1934). Два новых явления при очень высоких давлениях.
248. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **72**, 227 (1938). Полиморфные превращения до $50\,000 \text{ кг/см}^2$ нескольких органических соединений.
249. P. W. Bridgman, Am. J. Sci. **237**, 7 (1939). Поведение различных минералов под высоким давлением.

5. ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Полные явления фазовых изменений в многокомпонентных системах очень сложны и их нельзя уложить в какую-либо однозначную классификационную схему.

Явления, которые привлекли к себе главное внимание, — это предел растворимости или выделение растворённого вещества из растворителя при увеличении концентрации. Мы обсудим сначала явления растворимости, а затем другие явления, как, например, смещение эвтектической точки с давлением.

А. Растворимость газов в жидкостях

Наиболее простым случаем растворимости является растворимость газа в жидкости. Мы дадим лишь беглый обзор этих явлений, так как применяемые давления ниже интересующих нас. При низких давлениях примерно выполняется закон Генри, который утверждает, что

количество растворённого газа прямо пропорционально давлению газа. Основной интерес большинства работ по растворимости газов заключается в том, чтобы найти количественные отклонения от закона Генри для растворимостей. Вследствие промышленной важности этого вопроса здесь имеется много работ. Реферируемые работы цитируются далее, в основном в хронологическом порядке.

Фролич, Тауч, Хоген и Пир²⁵⁰ измеряли растворимости при 200 ат следующих газов: H_2 , N_2 , O_2 и CH_4 в шестнадцати органических растворителях и воде. Закон Генри выполняется, если учесть отклонения газов от закона идеальных газов. Для этих газов закон Генри, повидимому, выполняется до $2/3$ от точки насыщения. Гудман и Крейз²⁵¹ измеряли растворимость азота в воде до 300 ат при температурах от 0 до 169°. Вибе, Гедди и Гейнс²⁵² измеряли растворимость азота в воде при 25° до 1000 ат. Вибе и Тремерн²⁵³ определили растворимость водорода в жидком аммиаке между 25° и 100° до 1000 ат. Зависимости были линейными в большей части интервала. В начальной области имеются пересечения кривых растворимости. Кричевский и Казарновский²⁵⁴ дали теорию растворимости азота и водорода в воде до 1000 ат, получив при этом примерное совпадение с экспериментом и разъяснили некоторые неправильные представления, имевшиеся в прежних теоретических работах.

Кричевский, Жаворонков и Эпельбаум²⁵⁵ определили растворимость различных газовых смесей в воде до давления в 30 ат. Вибе и Гедди²⁵⁶ измеряли растворимость 1:3 азото-водородной смеси в воде при 25° и давлении до 1000 ат. Растворимость смеси может быть вычислена с ошибкой в несколько процентов, по растворимости её чистых компонентов. Те же авторы²⁵⁷ определили растворимость гелия в воде между 0° и 75° при давлении в 1000 ат. Растворимость проходит через минимум при 30°, и растворимость при высоком давлении не могла быть вычислена по растворимости при низком давлении. Ипатьев и Левина²⁵⁸ измеряли растворимость водорода в углеводородах ароматического и нафтенового ряда. Закон Генри оказался применим до 100° и 100 ат. Выше этого интервала имели место отклонения, коэффициент растворимости рос вместе с ростом давления. Растворимость оказалась меньше в ароматических соединениях. Мичельс, Жерве и Биль²⁵⁹ определили растворимость метана в воде и водных растворах шести галоидных солей, сахара, глюкозы и формальдегида до 450 ат при температуре, которая иногда поднималась до 150°. Несколько сложное уравнение передавало полученные результаты. Бассе и Доде²⁶⁰ определяли растворимость азота в воде при комнатной температуре и давлении до 4500 кг/см². При более высоком давлении мы имеем здесь дело почти с двумя жидкостями. Было обнаружено поразительное явление, что растворимость, измеряемая в см³ азота в 1 см³ воды, проходила через максимум примерно при 3000 ат. Они нашли, что

система азот — вода не проявляет тенденции к полной смешиваемости при более высоком давлении, и вода остаётся всегда более плотной вплоть до давления в $15\,000 \text{ кг/см}^2$.

Кричевский и Казарновский²⁶¹ опубликовали другую теоретическую работу, в которой они успешно вычислили растворимость 1:3 азото-водородной смеси в воде до 1000 ат . Кричевский, Жаворонков и Циклис²⁶² определили растворимость водорода и окиси углерода и их смесей в метаноле до 300 ат и 140° . Растворимость растёт с ростом температуры и изотермы растворимости CO пересекаются. Кричевский²⁶³ дал теоретическое объяснение максимуму растворимости азота в воде, найденному Бассе и Доде. Вибе и Гедди²⁶⁴ определили растворимость водорода и азота в жидком аммиаке до 100° и 1000 ат и исследовали критические явления в системе аммиак — азот. Они нашли, что критическое давление равно 600 ат при 90° и 400 ат при 100° . Ипатьев и Левина²⁶⁵ определили в интервале до 200° и 200 ат растворимость водорода, азота, окиси углерода, углекислого газа и метана в керосине и газолине. Быков²⁶⁶ определил растворимость в пределах до 240° и 100 ат воздуха, кислорода, азота и водорода в трёх водных растворах KCl . Растворимость проходила через резкий минимум с ростом температуры. Водород следовал закону Генри лучше азота и кислорода.

Зельвенский²⁶⁷ определял растворимость углекислого газа в воде до 100 ат и между 0° и 100° ; она подчинялась закону Генри. Гоникберг, Фастовский и Гурвич²⁶⁸ измеряли растворимость водорода в жидком азоте при температуре от 79° до 109° K и до 190 ат и нашли хорошее согласие между вычислениями и экспериментами. Гоникберг и Фастовский²⁶⁹ определили растворимость гелия в жидком азоте в том же интервале температур и при давлениях до 295 ат . Система подчинялась законам идеальных растворов.

Гервер²⁷⁰ опубликовал обзорную статью по вопросу о растворимости газов. Додж и Ньютон²⁷¹ опубликовали теоретическую статью о равновесии жидкость—газ в бинарных системах, в которой они вычислили растворимость азота в воде до давления 1000 ат из экспериментальных данных по растворимости до давления 300 ат . Левина и Сцибаровская²⁷² определили растворимость воздуха, кислорода и азота в водных растворах NaOH трёх концентраций до 100 ат между 0° и 240° . Они нашли минимум растворимости для азота и кислорода в чистой воде при 75° . Минимум перемещался к более низким температурам с ростом концентрации NaOH .

Зельвенский²⁷³ изучил растворимость газовых смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ до 300 ат . В общем, присутствие одного из газов уменьшает растворимость другого. Вибе и Гедди²⁷⁴ определили растворимость углекислого газа в воде между 50° и 100° и до давления 70 ат . Их результаты находятся в соответствии с теорией разбавленных растворов. Критический обзор одного из положений

этой работы Вибе и Гедди был сделан Катцом²⁷⁵. Фастовский и Гоникберг²⁷⁶ определили растворимость водорода в жидком метане при температурах между 90° и 127° К до 230 ат. Результаты согласуются с теоретическим уравнением Кричевского. Кричевский в статье, озаглавленной «Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях²⁷⁷» нашёл, что при 140° и 5000 кг/см² смесь из 67,6% NH₃ и 32,4% N₂ распадается на две газовые фазы, содержащие 76,6% и 33,1% NH₃ соответственно. Это является интересным результатом, полученным в интервале давлений, много выше, чем большинство работ, представленных в этом разделе обзора. Давление находится далеко за пределами критического давления, но плотности, вероятно, являются примерно такими же, что и у обычных жидких фаз, и в этом случае обозначение «жидкость» было бы более подходяще, чем обозначение «газ»^{*}).

Явление ограниченной смешиваемости жидких фаз, как известно, нередко встречается. Вибе и Гедди²⁷⁸ измерили растворимость углекислого газа в воде в температурном интервале от 12° до 40° и до 500 ат. Существование твёрдого криогидрата CO₂·6H₂O было установлено при высоком давлении. Заттлер²⁷⁹ нашёл, что растворимость водорода в гексане, циклогексане, бензоле и *m*-ксилоле является линейной функцией давления до 150 ат. Шох, Гоффман и Майфильд²⁸⁰ определили растворимость метана в циклогексане до критического давления и при температурах от 100 до 220° F. Они также приводят данные для объёмов и сжимаемости жидкой фазы. Во второй статье²⁸¹ эти же авторы определили растворимость метана в гексане в этом же интервале. Гоникберг и Фастовский²⁸² определили растворимость гелия в жидком метане между 90° и 106° К до 160 ат.

Статья эта, повидимому, ещё не дошла до нас полностью. Кричевский и Циклис²⁸³ расширили интервал давлений первой работы Кричевского от 4500 до 9500 ат и нашли явление ограниченной взаимной растворимости в системах метан — аммиак, метан — азот — аммиак и водород — азот — аммиак. Опять они называют это явление явлением ограниченной взаимной растворимости в газах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

250. K. Frolich, E. J. Tauch, J. J. Hogan а A. A. Peer, Ind. Eng. Chem. **23**, 548 (1931). Растворимость газов в жидкостях при высоком давлении.
251. J. B. Goodman а N. W. Krase, Ind. Eng. Chem. **23**, 401 (1931). Растворимость азота в воде при высоких давлениях и температурах.

^{*}) Классификация фазовых равновесий производится не по признаку плотности фазы, а по происхождению равновесия. Так как рассматриваемое равновесие не связано с кривой равновесия жидкость — пар для чистого компонента, то оно и получило название равновесия газ — газ. (И. К.)

252. R. Wiebe, V. L. Gaddy a. Conrad Heins, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **24**, 927 (1932). Растворимость азота в воде при 25° от 25 до 1000 *at*.
253. R. Wiebe a. T. H. Tremearne, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2357 (1934). Растворимость водорода в жидком аммиаке при 25, 50, 75 и 100° C и давлениях до 1000 *at*.
254. И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский, *Журн. физ. хим.* **6**, 1320 (1935). Растворимость азота и водорода в воде при высоких давлениях.
255. И. Р. Кричевский, Н. М. Жаворонков и В. А. Апельбаум, *Журн. хим. пром.* **16**, 975 (1936). Растворимость газовых смесей в воде под давлением.
256. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1487 (1935). Растворимость смеси азота и водорода в воде при 25° в интервале давлений от 50 до 1000 *at*.
257. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 847 (1935). Растворимость гелия в воде при 0,25, 50 и 75° и давлениях до 1000 *at*.
258. В. В. Ипатьев и М. И. Левина, *Журн. физ. химии* **6**, 632 (1935). Равновесие между жидкой и газовой фазами при высоких давлениях и температурах. I. Растворимость водорода в индивидуальных углеводородах ароматического и нафтенного рядов.
259. A. Michels, J. Gerver a. A. Bijl, *Physica* **3**, 797 (1936). Влияние давления на растворимость газов.
260. J. Basset et M. Dodé, *Comptes rendus* **203**, 775 (1936). Растворимость азота в воде при высоких давлениях до 4500 *кг/см²*.
261. И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский, *Журн. физ. химии* **7**, 659 (1936). Термодинамическое вычисление растворимости азото-водородной смеси в воде под давлением.
262. И. Р. Кричевский, Н. М. Жаворонков и Д. С. Циклис, *Журн. хим. пром.* **14**, 170 (1937). Растворимость водорода, окиси углерода и их смесей в метаноле под давлением.
263. И. Р. Кричевский, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 596 (1937). О существовании максимума на кривой: растворимость газа в жидкости — давление.
264. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1984 (1937). Растворимость в жидком аммиаке водорода при 0° и азота при 0°, 50, 75, 90 и 100° под давлением до 1000 *at*. Критические явления в смесях аммиак — азот. I
265. В. В. Ипатьев и М. И. Левина, *Химия твёрдого топлива* **8**, 866 (1937). Равновесие между жидкостью и газом при высоких давлениях и температурах. II. Растворимость газов в нефтяных продуктах.
266. М. М. Буков, *Acta Univ. Vor.* **9**, 29 (1937). Растворимость газов в растворах солей под давлением при высоких температурах.
267. Я. Д. Зельвенский, *Журн. хим. пром.* **14**, 1250 (1937). Растворимость двуокиси углерода в воде под давлением.
268. М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский и И. Г. Гурвич, *Acta URSS*, **11**, 865 (1939). Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. I. Растворимость водорода в жидком азоте при температурах от 79,0 до 109°,0 K и давлениях до 190 *at*.
269. М. Г. Гоникберг и В. Г. Фастовский, *Acta URSS* **12**, 67 (1940). Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. II. Растворимость гелия в жидком азоте при температурах от 78,0 до 109°,0 K и давлениях до 295 *at*.
270. J. Gerver, *Chem. Weekblad* **35**, 913 (1938). Растворимость газов в жидкостях под давлением.
271. В. F. Dodge a. R. H. Newton, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 718 (1937). Влияние давления на равновесие жидкость — пар в бинарных системах.
272. М. И. Левина и Н. П. Сцибаровская, *Журн. Физ. хим.* **12**, 653 (1939). Равновесие жидкость — газ при высоких давлениях и температу-

- рах. IV. Растворимость воздуха в воде и в растворах едкого натра различных концентраций.
273. Я. Д. Зельвенский. Журн. физ. хим. **13**, 514 (1939). Растворимость газовых смесей под давлением.
274. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. **61**, 315 (1939). Растворимость CO_2 в воде при 50, 75 и 100° и при давлениях до 700 *at*.
275. D. L. Katz, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1629 (1940). Взаимная растворимость двуокиси углерода и воды при высоких давлениях.
276. В. Г. Фастовский и М. Г. Гоникуберг, Acta URSS **12**, 485 (1940). Растворимость газов* в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. III. Растворимость водорода в жидком метане.
277. И. А. Кричевский, Acta URSS **12**, 480 (1940). Взаимная ограниченная растворимость при высоких давлениях.
278. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. **62**, 815 (1940). Растворимость двуокиси углерода в воде при различных температурах от 12 до 40° и давлениях до 500 *at*. Критические явления.
279. Hermann Sattler, Zschr. f. tech. Physik **21**, 410 (1940). Растворимость водорода в жидких углеводородах.
280. E. P. Schoch, A. E. Hoffmann a. F. D. Mayfield, Ind. Eng. Chem. **32**, 1351 (1940). Растворимость метана в циклогексане.
281. E. P. Schoch, A. E. Hoffmann a. F. D. Mayfield, Ind. Eng. Chem. **33**, 688 (1941). Растворимость метана в гексане.
282. М. Г. Гоникуберг и В. Г. Фастовский, Foreign Petroleum Tech. **9**, 214 (1941). Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. IV. Растворимость гелия в жидком метане при температурах от 90° до 106° К и давлениях до 160 *at*.
283. И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, Журн. физ. хим. **15**, 1059 (1941). Взаимная ограниченная растворимость газов при высоких давлениях.

В. Растворимость твёрдых тел в жидкостях и смежные явления

Наши знания о явлениях в этой области заметно расширились за период, охватываемый этим сообщением, в значительной степени благодаря работам Геофизической лаборатории. Интервал давлений в исследованиях, проводимых при обычных температурах, был 12 000 *кг/см²*. Горансон произвёл измерения при температуре 1000° и выше при давлениях в этом случае до 4000 *кг/см²*.

В более ранней части этого периода появились три статьи Адамса и Гибсона²⁸⁴, Адамса и Холла²⁸⁵ и Адамса²⁸⁶ по системе NaCl — вода. В этой работе были применены, как прямой, так и косвенный методы. В общем косвенные методы оказывались более удобными, а прямые методы большей частью применялись для контроля. Косвенные методы основаны на том факте, что предел растворимости устанавливается при равенстве химических потенциалов компонента в разных фазах. Химические потенциалы под давлением могут быть получены из известных химических потенциалов при атмосферном давлении и их производных по давлению. Производные по давлению зависят от парциальных объёмов. Экспериментально метод сводится к определению парциальных объёмов, которое требует точного определения

сжимаемости растворов при различных концентрациях, как функции давления. К счастью, методы измерения сжимаемости в настоящее время достаточно точны чтобы дать необходимую точность при вычислении химических потенциалов. При низких давлениях до 1000 ат методом измерения сжимаемости являлся модифицированный метод инъекции ртути, уже реферированный¹⁸³, а между 1000 и 12 000 ат метод перемещения поршня.

Первая статья Адамса и Гибсона была посвящена плавлению мало известного дигидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При атмосферном давлении этот гидрат плавится инконгруентно, образуя твёрдый NaCl и насыщенный водный раствор NaCl . Температура инконгруэнтного плавления повышается с ростом давления. Кривая инконгруэнтного плавления проходит через максимум при 25,8° и давлении 9500 бар; это второй пример подобного явления, первым является $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, открытый Тамманом. Термодинамическое существование максимума означает, что изменение объёма при превращении проходит через нуль. Это означает, что на изотерме ниже

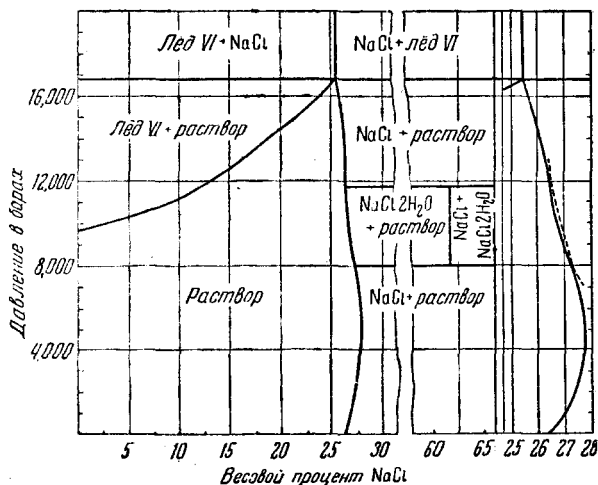


Рис. 4. Равновесная диаграмма Адамса для системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ под давлением при 25° С. Кривая замерзания под давлением пересекается с кривой растворимости при давлении эвтектики. С правой стороны показана кривая растворимости в большем масштабе.

температуры максимума, с ростом давления насыщенный раствор плюс NaCl может быть доведён до кристаллизации твёрдого $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с уменьшением объёма. При дальнейшем росте давления твёрдый $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть доведён до плавления с дальнейшим уменьшением объёма. Это было проверено экспериментально. Было также найдено, что вблизи максимума быстрое увеличение давления сопро-

вождалось аномальной вторичной реакцией с дальнейшим ростом давления. Это может быть только для конечных изменений давления. Для бесконечно малого изменения давления термодинамика требует противоположного знака.

В работе Адамса и Холла был применён метод электропроводности для определения растворимости NaCl в воде при 30° до 4000 бар, и полученные ими результаты совпали с результатами, найденными другими методами. Наконец, Адамс дал полную фазовую диаграмму для системы NaCl — вода при 25° до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ по экспериментальным данным и до $16\,000 \text{ кг/см}^2$ по вычисленным; диаграмма воспроизведена на рис. 4. При этой температуре фазовая диаграмма распадается на восемь областей. Должны быть отмечены две изолированные области существования раствора NaCl . Это есть результат существования максимума температуры на кривой инконгруэнтного плавления дигидрата. Должна быть также эвтектика под давлением для раствора NaCl , лёд VI + раствор и лёд VI + NaCl . Это означает, что при сжатии любой смеси NaCl и воды при 25° и 16 700 бар происходит остановка давления до тех пор, пока раствор полностью не затвердеет в NaCl + лёд VI.

Адамс²⁸⁷ применил ту же технику для исследования системы K_2SO_4 при 25° и нашёл сложную фазовую диаграмму. Вновь была найдена эвтектика под давлением, включающая лёд VI, на этот раз при 10 750 бар и 25° . Как и в случае NaCl было найдено, что фиктивный *) объём соли в растворе увеличивается с ростом давления; это означает, что раствор больше приближается к идеальному.

Адамс и Гибсон²⁸⁸ исследовали растворимость нитрата аммония в воде при 25° до 10 000 бар. Парциальный объём NH_4NO_3 в общем уменьшается с ростом давления. Выше 15% он не зависит от концентрации, и парциальная сжимаемость отличается только очень незначительно от сжимаемости твёрдого NH_4NO_3 . Кривые растворимости льда VI и NH_4NO_3 были вычислены, и эвтектика под давлением была найдена при 12 100 бар при 25,3 весовых процента нитрата.

Позднее, Адамс²⁸⁹ опубликовал статью, в основном теоретического характера, где он разработал детали косвенного термодинамического метода определения фазовой диаграммы гидратов и систематизировал различные типы фазовых диаграмм, которые можно было ожидать.

Гибсон²⁹⁰ рассматривает методы вычисления растворимости под давлением и показывает, что, применяя уравнение Тэта и гипотезу Таммана (уже рассмотренную), можно вычислить растворимости до $10\,000 \text{ кг/см}^2$ из экспериментальных данных, полученных только до 1000 кг/см^2 . Он сравнил полученные результаты с экспериментальными данными для уже известных случаев NaCl , K_2SO_4 и NH_4NO_3 и опубликовал новый экспериментальный материал для KJ , который также подвергнул проверке. Эти четыре соли дают кривые раство-

*) Фиктивный объём — парциальный молярный объём. (И. К.)

рмости различного типа, так что можно предположить, что и любая другая соль может быть обработана по такому же методу. В более поздней статье Гибсон²⁹¹ дал трактовку влияния давления на растворимость твёрдых тел в жидкостях. Только в исключительных случаях растворимость твёрдого тела в жидкости увеличивается с ростом давления. Эти исключительные случаи включают водные растворы карбонатов, сульфатов, сульфидов, фторидов и гидридов некоторых щелочей, щелочных земель и тяжёлых металлов. По его мнению, мало вероятно, чтобы в геофизической области имелись важные случаи увеличения растворимости, вызываемые давлением. Новый экспериментальный материал дан для растворимости CsBr в воде до 1500 и парциальных объёмов NaCl до 1000 бар при температурах до 95°. Предыдущие исследования проводились при температуре не выше, чем 30°. В 1938²⁹² он опубликовал популярную итоговую статью под названием «Природа растворов и их поведение под высоким давлением». Должна быть упомянута в этой связи сводка Гибсона²⁹³ в справочнике физических констант, выпущенном Американским геологическим обществом.

Работа Горансона в Геофизической лаборатории в данной области, главным образом, концентрировалась вокруг высоких температур порядка 1000° с применением аппаратуры высокого давления, уже описанной нами. В 1936 г.²⁹⁴ он определил растворимость воды в плаве альбита между 900° и 1200° и до 3000 или 4000 бар. При любой постоянной температуре количество растворённой воды может быть выражено уравнением $x = \frac{p}{a + bp}$. Обе константы a и b в этом уравнении увеличиваются с ростом температуры. Растворение воды сопровождается выделением тепла. Количество тепла растёт с температурой и уменьшается с давлением. В 1938 г.²⁹⁵ Горансон опубликовал работу по фазовому равновесию в системах $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — вода и KAlSi_3O_8 — вода в том же интервале давлений и температур. Полное обсуждение некоторых из этих результатов будет возможно только при определении констант для чистой воды в этой области. Было установлено, что во время процесса кристаллизации в этих системах развивается достаточное давление, которое может служить объяснением вулканических явлений.

Перейдём теперь к отдельным работам в этой области. Своллоу и Р. О. Гибсон²²¹ в ходе своих уже реферированных измерений влияния давления на плавление ксилолов исследовали бинарную систему, состоящую из 30% пара и 70% ортоксилола. Точка первой кристаллизации была — 16,3° при 445 кг/см² и 11,6° при 1605 кг/см². Эвтектическая температура была смещена от —11,5° при 1135 кг/см², до 10,0° при 2180 кг/см². В обоих случаях зависимость между температурой и давлением была линейной. Их результаты находились в согласии с результатами, полученными Накатсучи в 1929 г.

Май Кей и Хигман²⁹⁶ провели теоретическое термодинамическое обсуждение соотношений в эвтектической точке. Будучи неудовлетворены предыдущими работами в этом направлении, они вывели уравнения, которым не противоречат экспериментальные данные Пушина и Гребенщикова, реферированные в моей книге, по смещению эвтектической точки с давлением.

Попп²⁹⁷ изучал в лаборатории Тиммермана до 1030 кг/см^2 явления растворимости в тридцати бинарных системах, где оба компонента каждой из систем были жидкостями, главным образом, органическими, включающих три системы с обычной водой в качестве одного из компонентов и четыре системы с тяжёлой водой. Объектом особого интереса было очерчивание пределов областей полной несмешиваемости, и системы выбирались именно исходя из этой точки зрения. В общем, результаты подтвердили первоначальные работы Тиммермана. Тяжёлая вода, по сравнению с обычной водой, во всех случаях имела заметно расширенную область во всех направлениях в отношении несмешиваемости.

Деффе^{298, 299} изучал различные бинарные системы до 1000 кг/см^2 , в аппаратуре, уже описанной в связи с определением плавления простых веществ. В системе бензол—нафталин состав эвтектической точки не зависит от давления. Температура эвтектики повышается на 23° на 1000 ат . В системе бензол—уретан эвтектика становится богаче уретаном с ростом давления. В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ разрыв в наклоне кривой плавления был найден при 51 кг/см^2 . Было найдено, что давление имеет небольшое влияние на форму кривой плавления (т. е. вся кривая перемещается с давлением) для следующих систем: *p*-дихлорбензол, *p*-дибромбензол, анилин — фенол и *o*-крезол — *m*-крезол. В системах циклогексан—анилин и гексан — нитробензол имеется область состава, в которой две жидкие фазы находятся в равновесии с твёрдой фазой. Размер этой области уменьшается с ростом давления.

Кеан³⁰⁰ в моей лаборатории исследовал фазовую диаграмму сплавов натрия и калия до $10\,000 \text{ кг/см}^2$ и 165° . Метод исследования был электрический. Сопротивление образцов сплавов для ряда составов измерялось как функция давления и температуры. Разрывы в кривых сопротивления обозначали начало образования новых фаз. Фазовая диаграмма имела две эвтектики: жидкость с Na_2K и K и жидкость с Na_2K и Na . Влияние давления не было линейным. Кроме того, метод дал материал о влиянии давления на сопротивление, который будет реферирован позднее.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

284. L. H. Adams a. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **52**, 4252 (1930).
Кривая плавления дигидрата хлористого натрия до $12\,000 \text{ ат}$.
285. L. H. Adams a. R. E. Hall, J. Wash. Acad. Sci. **21**, 183 (1931). Влияние давления на растворимость хлористого натрия в воде — новый метод измерения растворимости электролитов под давлением.

286. L. H. Adams, J. Am. Chem. Soc. **57**, 3769 (1931). Равновесие в бинарных системах под давлением. I. Экспериментальное и термодинамическое исследование в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° .
287. L. H. Adams, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2229 (1932). Равновесие в бинарных системах под давлением. II. Система $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° .
288. L. H. Adams a. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4520 (1932). Равновесие в бинарных системах под давлением. III. Влияние давления на растворимость нитрата аммония в воде при 25° .
289. L. H. Adams, Am. J. Sci. **5**, 35—A, I (1932). Кривые температуры замерзания — растворимость гидратов и других соединений под давлением.
290. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **56**, 865 (1934). Вычисленные растворимости солей при высоких давлениях.
291. R. E. Gibson, Am. J. Sci. **35**, A, 49 (1938). Влияние давления на растворимость твёрдых тел в жидкостях.
292. R. E. Gibson, Sci. Mo. **46**, 103 (1938). Природа растворов и их поведение при высоких давлениях.
293. R. E. Gibson, Section B of special papers No. 36, Geological Society of America, Handbook of Physical Constants (edited by Francis Birch, 1942), стр. 187—202. Влияние давления на фазовые равновесия в бинарных конденсированных системах.
294. R. W. Goranson, Trans. Am. Geophys. Union, 17 the Annual Meeting, 257 и 259 (1936). Системы силикат — вода: Растворимость воды в расплавах альбита.
295. R. W. Goranson, Am. J. Sci. **35**, A, 71 (1938). Системы силикат — вода: фазовые равновесия в системах $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлениях.
296. H. A. C. McKay a. B. Hightan, Phil. Mag. **19**, 367 (1935). Влияние давления на эвтектические смеси.
297. G. Porpe, Bull. Soc. Chim. Belg. **44**, 640 (1935). Пьезометрические исследования. II. Новые опыты по взаимной растворимости жидкостей.
298. L. Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg. **45**, 213 (1936). Пьезометрические исследования. III. Влияние давления на точку плавления бинарных смесей.
299. L. Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg. **47**, 461 (1938). Пьезометрические исследования. IV. Влияние высокого давления на кривые плавления бинарных смесей.
300. C. H. Keen, Phys. Rev. **55**, 750 (1939). P — T фазовая диаграмма $\text{Na} - \text{K}$ сплавов и влияние давления на сопротивление жидкой фазы.

6. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ

А. Вязкость газов

Бойд³⁰¹ определил вязкость азота, водорода и их смеси при температурах 30° , 50° , 70° и давлениях до 240 ат . Методом являлось течение газа при небольшом перепаде давлений. Предложена теория, основанная на аналогии между кинетическим давлением и вязкостью. Применяя уравнение состояния типа Лоренца, он получил совпадение с экспериментом. Указывается, что эта теория даёт впервые прямое доказательство справедливости раздельной трактовки кинетического и коэзионного давления в уравнении состояния.

Мичельс и Гибсон³⁰² измерили вязкость азота до 1000 ат при 25° , 50° и 75° тем же методом потока с перепадом давления в 1 ат . Изотермы вязкости, как функции давления, пересекаются вблизи 400 ат .

Ниже этого давления вязкость меньше при низкой температуре, а выше его — вязкость меньше при высокой температуре. Был найден минимум отношения вязкости к плотности, предсказанный теорией Энскога, и в общем имеется хорошее согласие с теорией.

Назини и Пастонези измерили вязкость воздуха при 14° и 200 ат методом истечения. Вязкость выросла на 26% в этом интервале давления по сравнению со значением при атмосферном давлении.

Гибсон в 1933³⁰⁴ опубликовал свою докторскую диссертацию, проделанную в лаборатории Мичельса, по вязкости газов при высоком давлении. Наряду с измерениями вязкости азота, уже опубликованными совместно с Мичельсом, были представлены данные для водорода при 25° до 300 атмосфер. Они находились, в общем, в согласии с теорией Энскога.

Седж и Леси³⁰⁵ проделали измерения до 200° и 200 ат вязкости воздуха, метана и бедного и богатого природного газа. Вязкость всегда увеличивается с ростом давления. Степень роста с давлением больше при более низких температурах. Изотермы вязкости пересекаются вблизи 35 ат . Голубев³⁰⁶ описал новый вид капиллярного вискозиметра, приспособленного для измерения вязкости газов до 5000 ат , и применил его для измерений вязкости воздуха до 300 ат между 0° и 100° .

Седж, Иел и Леси³⁰⁷ измерили вязкость бутана и изобутана в газовой и жидкой областях между 100° и 200° F до 150 кг/см^2 . Каммингс, Майланд и Эгли³⁰⁸ и Каммингс и Эгли³⁰⁹ измерили вязкость CO_2 , C_2H_4 , CH_4 и C_3H_8 по методу падения капли ртути до 105° C и 170 ат .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

301. James H. Boyd, Jr., Phys. Rev. **35**, 1284 (1930). Вязкость сжатых газов.
302. A. Michels a. R. O. Gibson, Proc. Roy. Soc. A, **134**, 288 (1931). Измерение вязкости газов при высоких давлениях — вязкость азота до 1000 ат .
303. A. G. Nasini et G. Pastonesi, Gazz. Chim. Ital. **63**, 821 (1933). Вязкость воздуха до 200 ат .
304. R. O. Gibson (Amsterdam, 1933). Вязкость газов при высоких давлениях.
305. B. H. Sage a. W. N. Lacey, Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ. No. 845 (1937). Влияние давления на вязкость воздуха, метана и двух сортов природного газа.
306. И. Ф. Голубев, Журн. техн. физ. **8**, 1932 (1938). Вязкость газов и газовых смесей при высоких давлениях.
307. B. H. Sage, W. D. Yale a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **31**, 223 (1939). Влияние давления на вязкость бутана и изобутана.
308. E. W. Comings, B. J. Maylanda. R. S. Egly, Univ. Ill Bull. **42**, 15 (Nov. 28. 1944). Вязкость газов при высоких давлениях.
309. E. W. Comings a. R. S. Egly, Ind. Eng. Chem. **33**, 1224 (1941). Вязкость этилена и окиси углерода под давлением.

В. Вязкость жидкостей

Значительная часть работ с жидкостями была связана с изучением смазочных масел, так как для определения смазывающих свойств, особенно под тяжёлой нагрузкой, важно знать изменение коэффициента вязкости с давлением. Наиболее систематические работы были проделаны в этом направлении или самим Доу или Доу с его различными сотрудниками. Работы были начаты в Гарварде с моей аппаратурой и продолжены в Penn State. Диссертация Доу³¹⁰, опубликованная в 1935 г., содержит изучение вязкости шести пар жидкостей во всём интервале концентраций при 30° и 75° до давления в 12 000 кг/см². Методом служил метод падающего груза, а аппаратура применялась та же, что была уже описана в моей книге. Парами жидкостей служили: *n*-гексан — CS₂, *n*-гексан — диэтиловый эфир, *n*-гексан—*n*-декан, *n*-гексан — хлорбензол, *n*-пентан — бензол и эйгенол — CS₂. Чистый *n*-декан был также измерен. Смеси *n*-гексана с CS₂ и с нормальным деканом следовали правилу Аррениуса для смесей: логарифм вязкости являлся линейной функцией состава. Для других смесей были обнаружены довольно сложные отклонения от правила Аррениуса. Эти аномалии наблюдались иногда на краях концентрационной кривой иногда же находились в её середине. Эффект приписывался тесному сцеплению молекул из-за их сложной формы. В 1935 г. Доу³¹¹ опубликовал теоретические исследования данных Клейншмидта и Доу по вязкости лярда, спермы и пенсильванской нефти, в которых они показали, что в этом случае теория Бачинского не применима, так как вязкость далеко не является функцией только лишь объёма. В 1936 г.³¹² они опубликовали результаты, полученные методом шарикового вискозиметра, до 4000 кг/см² по вязкости пенсильванской, калифорнийской и оклахомской нефтей. Это были «соответствующие» нефти, т. е. они были так смешаны, что начальная вязкость у всех была одинакова. Однако влияние давления было совершенно различно: при 2000 кг/см² увеличение вязкости калифорнийской нефти было в четыре раза больше, чем пенсильванской. В 1937 г.³¹³ эти исследования были продолжены для тех же нефтей с включением температур от 100° до 210° F. В 1937 г. Доу, Фенске и Морган³¹⁴ изучили вязкость тем же методом при этих же интервалах давлений и температур для трёх нефтей и двух хлорированных дифенилов Aroclors. Они наблюдали наибольший, когда либо обнаруженный эффект давления на одном из последних образцов, который показал увеличение вязкости в пятнадцать раз при давлении всего лишь 250 кг/см².

Морган и Доу³¹⁵ измерили вязкость этим же методом до 100° C и 4000 кг/см² орто-, мета- и паратолуола и его бромо-, иодо- и нитромонозамещённых. Коэффициент вязкости с давлением может систематически или увеличиваться, или уменьшаться при изменении положения замещающей группы. Если молекулярный вес замещающей группы увеличивается, увеличивается и коэффициент вязкости с давлением в орто-

и метаположениях, но понижается в параположении. Диберт, Доу и Финк³¹⁶ в 1939 г. измеряли в этом же интервале давлений и температур вязкость шести различных сортов пенсильванской нефти. Коэффициент вязкости с давлением имеет тенденцию к увеличению с увеличением молекулярного веса, однако эта корреляция точна только в узком интервале кипения для однородной нефти. Температурный коэффициент вязкости при постоянном давлении увеличивается с ростом молекулярного веса при всех давлениях для всех нефтей.

В 1939 г. Доу³¹⁷ дал обзор некоторых из своих прежних работ и сообщил новые данные для вязкости шести смесей CS_2 и CCl_4 при 30° и 75° до $10\,000\text{ кг/см}^2$. В 1939 г. Томас, Хем и Доу³¹⁸ описали новую аппаратуру, в которой можно было определить абсолютную вязкость под давлением. Эта аппаратура состоит из цилиндра, вращающегося с известной скоростью внутри другого эластично с ним скрепленного концентрического цилиндра. Смещение от равновесного положения даёт меру вязкостного торможения, а следовательно, и самой вязкости. Вся аппаратура, мотор и всё остальное монтируется внутри сосуда высокого давления. Этот метод не так пригоден для определения коэффициента давления, как шариковый метод, который является относительным, а не абсолютным. В пределах ошибок опыта совпадают коэффициенты давления, полученные по обоим методам для различных нефтей. В 1941 г. Доу, Мак-Кортней и Финк³¹⁹ измеряли вязкость русских и румынских нефтей в обычных интервалах давления и температуры. Влияние давления у этих нефтей больше, чем у американских, что связано с химической структурой нафтеновых или ароматических углеводородов вместо парафинов. Изменение в вязкости экспоненциально зависит от плотности.

Коснёмся теперь эпизодических работ. Суга³²⁰ измерил двадцать масел до 1000 кг/см^2 и сравнил влияние давления на минеральные, растительные и животные масла. Между давлением и логарифмом вязкости была найдена линейная зависимость. Герсей и Снайдер³²¹ дали тщательный теоретический анализ общего истечения из вискозиметра и показали, как вычислить коэффициент вязкости при любом давлении по зависимости общего истечения от давления. Измерения по этому методу были сделаны на тяжёлом и лёгком маслах и на касторовом масле до 3000 кг/см^2 . Для касторового масла было получено удовлетворительное совпадение с предыдущими исследованиями, сделанными другими методами. Тальботт в связи с его объёмными измерениями жидкостей, уже нами отмеченными¹¹⁵, измерил вязкость нефти методом падающего груза до 400 ат и 210° F и нашёл типичные эффекты.

Эббеке и Гаубрих³²² исследовали влияние давления до 800 ат на вязкость различных органических жидкостей. Было найдено, что давление оказывает небольшое влияние на растворы белков, «слабое» влияние на углеводы, «заметное» влияние на яичный желток, крахмал и мёд и очень большое влияние на различные масла. Верслюс, Мичельс

и Гервер³²³ применили метод падающего груза для измерения вязкости нефти, насыщенной метаном, до 218 ат и между 25° и 100°. Растворимость метана увеличивается с давлением так быстро, что она компенсирует с избытком нормальное увеличение вязкости с давлением, оставляя в качестве чистого эффекта семикратное уменьшение вязкости в пределах всего интервала давлений. Седж, Инман и Леси³²⁴ определили вязкость до 200 ат жидкой фазы восемнадцати смесей метана и пропана с кристалл-нефтью.

Брэдфорд и Вандергрифт³²⁵ произвели теоретическое исследование, посвященное значению коэффициента давления вязкости для обеспечения удовлетворительного выполнения роли масла в подшипниках, и указали на желательную зависимость между температурным коэффициентом и коэффициентом давления. Герсей и Гопкинс³²⁶ суммировали работы, выполненные по жирным маслам Гейдом, Кискольтом и Суджем в связи с изучением смазочного действия по программе А.С.М.Е.*). Была применена аппаратура различных типов и получено полное совпадение.

Дан и Бирч³²⁷ опубликовали работу по влиянию давления в различных экспериментальных условиях на вязкость стекла борного ангидрида. Исследование было вызвано необходимостью для геофизики знать влияние давления на вязкость стекла, которое, как показывают некоторые рассуждения, должно быть очень велико. Борный ангидрид является единственным стеклом, для которого при современной технике эксперимента можно провести измерения при температурах, достаточно близких к геологическим условиям, чтобы полученные результаты имели значение. Использован был метод полного истечения; интервал давлений был 2000 кг/см² и температур — между 359° и 516°С. При постоянной температуре зависимость между вязкостью и давлением экспоненциальна: $\eta = \eta_0 e^{ap}$. При более высоких температурах $a = 4,64 \cdot 10^{-4}$ см²/кг, а при низких температурах $a = 15 \cdot 10^{-4}$ см²/кг. Изменение коэффициента давления с температурой значительно больше, чем это даёт теория вязкости Андраде.

Нидс³²⁸ обсуждал явления, происходящие в подшипниках, связанные с коэффициентом давления вязкости касторового масла, парафиновых минеральных масел и глицерина до давления в 1500 ат. Эффективный коэффициент трения проходит через минимум при высоком давлении. Эббеке и Гаубрих³²⁹ изучали влияние давления до 300 ат на растворы, содержащие сферические молекулы (гликоген) и длинные молекулы (крахмал). Влияние давления значительно выше у растворов крахмала, что приписывается форме молекул. Воларович³³⁰ описал модифицированный метод с падающим шариком и управляемым магнитом противовесом. По этому методу он определил вязкость до 1000 кг/см² и 100° различных авиационных и машинных масел, кани-

*) А.С.М.Е. — American Society of the Mechanical Engineers — Американское общество инженеров-механиков.

фоли и растворов сахара в глицерине. Наименьшее влияние давления обнаружено у растворов сахара (в три раза) и наибольшее у канифоли (в 22,3 раза). Из более поздней статьи Воларовича³³¹ следует, что масло в вышеописанной работе было насыщено азотом, что соответствует условиям в цилиндрах компрессоров или двигателей внутреннего сгорания. Свиринген и Реддинг³³² исследовали влияние давления до 250 ат на насыщенные растворы природного газа в различных нефтях. Вязкость в этих условиях падала с ростом давления.

Имеется ряд теоретических статей, посвящённых теории вязкости жидкостей вообще и влиянию давления на вязкость жидкости в частности. Слабость большинства ранних теорий вязкости жидкостей заключалась в том, что они требовали, чтобы вязкость была бы только функцией объёма. Это определённо не верно для жидкостей, которые я измерил до 12 000 кг/см². Ван-Вийк и Сидер в двух статьях^{333, 334} предлагают теорию, в которой жидкости разделяются на два класса — конфигурационные и не конфигурационные жидкости. Для первого класса имеется температурное влияние на вязкость, кроме чисто объёмного влияния. Выведена экспоненциальная формула для зависимости от температуры с коэффициентом, который включает коволюм. Этой формулой можно воспроизвести мои данные для органических жидкостей и ртути, для которой влияние очень мало, до давления примерно в 7000 ат. Выше этого давления имеются отклонения; вязкость с давлением растёт быстрее, чем это требует теория. Бингам, Адамс и Мак-Каузлини³³⁵ развили теорию, основанную на моих измерениях вязкости до 12 000 кг/см². Они ввели понятие минимального молекулярного объёма для текучести.

Принсетонская школа физико-химиков также опубликовала несколько теоретических статей. Основная идея этих работ заключается в том, что имеется аналогия между молекулярным процессом, при котором момент количества движения передаётся от одного слоя к другому при вязкостном течении жидкости, и обычной химической реакцией. Молекула, которая движется вдоль градиента скорости, получает или отдаёт энергию. При прохождении из одного слоя в другой она должна перейти через потенциальный барьер прежде, чем она сможет очутиться в своём новом положении, точно так же, как молекула, принимающая участие в химической реакции, должна перейти через потенциальный барьер, прежде чем она займёт положение с большей стабильностью. Экспоненциальное уравнение одного и того же типа описывает скорость любого процесса, обладающего энергией активации. Энергия активации для вязкостного течения может быть вычислена из кинетической теории жидкости, и, в общем, она значительно меньше, чем энергия испарения. Юэлл и Эйринг³³⁶ и Юэлл^{337, 338} развили эту точку зрения в трёх статьях, и среди других положений они вывели выражение для влияния давления на вязкость, которое в первой статье согласуется с моими данными до 2000 кг/см² и, которое было потом улучшено и дало совпадение до 7000 кг/см². За

этими работами последовали две работы Эйринга и его сотрудников — Фриша, Кинсэда и Стерна^{339, 340}, в которых было введено понятие свободного объема, доступного для молекулы, при её вязкостном течении вокруг соседних молекул, для занятия наиболее стабильного положения. Этот свободный объем связан с различными термодинамическими параметрами. Авторы нашли, что их теория позволяет передать с небольшой ошибкой вязкость любой жидкости до $10\,000 \text{ кг/см}^2$. Аурук и Котари³⁴¹ применили теорию «дырок» в жидкостях, в которой приписывается физическая реальность вакантным местам в жидкостях, и сумели дать качественно правильную картину изменения вязкости с давлением.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

310. R. V. Dow, *Physics* **6**, 71 (1935). Вязкость смесей жидкостей при высоком давлении.
311. R. V. Dow, *Physics* **6**, 270 (1935). Замечание о вязкости масел как функции объема и температуры.
312. R. V. Dow, Paper read at New York meeting of Soc. of Rheol (October, 31, 1936). Влияние давления и температуры на вязкость смазочных масел.
313. R. V. Dow, *J. Appl. Phys.* **8**, 367 (1937). Влияние давления и температуры на вязкость смазочных масел.
314. R. V. Dow, M. R. Fenske а. H. E. Morgan, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 1078 (1937). Влияние давления на вязкость масел и хлорированных дифенилов.
315. H. E. Morgan а. R. V. Dow, *Phys. Rev.* **54**, 312 (1938). Влияние давления и температуры на вязкость монозамещенных толуола.
316. R. M. Dibert, R. V. Dow а. C. E. Fink, *J. Appl. Phys.* **10**, 113 (1939). Вязкость пенсильванской нефти при высоких давлениях.
317. R. V. Dow, *Phil. Mag.* **28**, 403 (1939). Вязкость жидкостей при высоких гидростатических давлениях.
318. B. W. Thomas, W. R. Ham а. R. V. Dow, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1267 (1939). Зависимость вязкости смазочных масел от высокого давления.
319. R. V. Dow, J. S. McCartney а. C. E. Fink, *J. Inst. Petroleum* **13**, 301 (1941). Вязкость русских и румынских смазочных масел при высоком давлении.
320. Yoshio Suga, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research., Tokyo* **11**, 877 (1932). Вязкость нефти под давлением, I.
321. M. D. Hersey а. G. H. C. Snyder, *J. Rheol.* **3**, 298 (1932). Истечение в капиллярах при высоком давлении.
322. U. Ebbecke и. R. Haubrich, *Arch. Ges. Phys.* **238**, 429 (1936). Влияние сжатия на вязкость различных органических жидкостей.
323. J. Versluys, A. Michels а. J. Gerver, *Physica* **3**, 1093 (1936). Метод измерения вязкости насыщенных метаном растворов нефти под давлением.
324. B. H. Sage, B. N. Inman а. W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 888 (1937). Вязкость углеводородных растворов, система метан — пропан «кристалл-нефть».
325. L. Y. Bradford а. C. G. Vandergrift, *Inst. Mech. Eng. Lub. Disc., Group I*, 23—29. October (1937). Зависимость между влиянием давления на вязкость и работой подшипников.
326. M. D. Hersey а. R. F. Hopkins, *J. Appl. Phys.* **8**, 560 (1937). Вязкость смазочных масел под давлением. Часть I. Жирные масла.

327. E. V. Dane a. F. Birch, *J. Appl. Phys.* **9**, 669 (1938). Влияние давления на вязкость стекла борного ангидрида.
328. S. J. Needs, *Inst. Mech. Eng. Lub. Disc., Group I*, 198—204 (October 1937). Влияние давления на вязкость плёнки в тяжело нагруженных подшипниках.
329. U. Ebbecke u. R. Haubrich, *Biochem. Zschr.* **303**, 242 (1939). Вязкость двойных и сферических молекул, особенно гликогена и крахмала в сжатых жидкостях.
330. М. П. Воларович, *Acta Physicochim. USSR*, **13**, 69 (1940). Влияние давления до 1000 кг/см^2 на вязкость жидкостей, подобных смазочным маслам.
331. М. П. Воларович, *Acta Physicochim. USSR*, **14**, 564 (1941). Замечания к статье «Влияние давления до 1000 кг/см^2 на вязкость жидкостей, подобных смазочным маслам».
332. J. S. Swearingen a. E. D. Redding, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 1496 (1942). Вязкость смазочных масел, насыщенных природным газом при высоких давлениях.
333. W. R. van Wijk a. W. A. Seeder, *Physica* **4**, 1073 (1937). Влияние температуры и удельного объема на вязкость жидкостей. I.
334. W. R. van Wijk u. W. A. Seeder, *Physica* **6**, 129 (1939). Влияние температуры и удельного объема на вязкость жидкостей. II.
335. E. C. Bingham, H. E. Adams and G. R. McCauslip, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 466 (1941). Зависимость между текучестью, объемом, давлением и температурой у жидкостей.
336. R. H. Ewell a. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **5**, 726 (1937). Теория вязкости жидкостей как функции температуры и давления.
337. R. H. Ewell, *J. Chem. Phys.* **5**, 571 (1937). Температурный коэффициент, коэффициент давления и объёмный коэффициент вязкости жидкостей.
338. R. H. Ewell, *J. Appl. Phys.* **9**, 257 (1938). Скорость реакции в качестве теории вязкости и некоторые её приложения.
339. D. Frisch, H. Eyring a. J. F. Kincaid, *J. Appl. Phys.* **11**, 75 (1940). Влияние давления и температуры на вязкость жидкостей.
340. J. F. Kincaid, H. Eyring a. A. E. Stearn, *Chem. Rev.* **28**, 301 (1941). Теория абсолютных скоростей реакций и её приложение к вязкости и диффузии в жидком состоянии.
341. F. C. Auluck a. D. S. Kothari, *Nature* **153**, 777 (1944). Дырочная теория жидкостей.

7. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КОНСТАНТЫ УПРУГОСТИ

Этот вопрос представляет большой интерес для геофизиков, так как скорость распространения сейсмических волн в глубоких слоях земной коры должна зависеть от влияния давления на константы упругости.

Экспериментальная работа в этой области в последнее время велась только Бирчем и Банкрофтом³⁴²⁻³⁴⁶ в связи с программой геофизических исследований в Гарварде. Имеется также несколько теоретических работ. Некоторые из более ранних работ, в особенности Грина и значительно позднее Бриллиуэна, привели к невероятному заключению о том, что скорость распространения деформации должна уменьшаться с увеличением давления. В 1932 г. Генки³⁴⁷ предложил теорию конечных деформаций, которая была формально правдоподобна и давала верное выражение для скорости волн сжатия.

Мурнаган⁸⁴⁸ в 1937 г. предложил теорию конечных деформаций, которая была наиболее естественна как физически, так и математически. В своих исследованиях Мурнаган приложил эту теорию специально к моим экспериментальным измерениям изменения сжимаемости с давлением и добился значительных успехов.

Бирч⁸⁴⁴ продолжил обсуждение вопроса и получил выражения для влияния давления на константы упругости изотропных твёрдых тел, которые, в общем, хорошо согласовались с экспериментом.

Существует различие во мнениях, является ли успех формулы Мурнагана в значительной степени формальным и эмпирическим или тут есть более глубокий смысл. По моему мнению, теория формальна и обязана своим успехом, главным образом, применению математического выражения для объёма как функции давления, которое автоматически приводит к нулевому объёму при бесконечном давлении. При наших современных знаниях о структуре атома такой предельный объём и нужно предположить; большинство прежних теорий принимали конечный предельный объём, и эти теории рушились, когда было превышено давление первоначальных экспериментов.

Я думаю, что формальный характер Мурнагановских исследований очевиднее всего выявляется в его самой последней работе⁸⁴⁹, в которой он видоизменяет некоторые из своих прежних положений в свете моих измерений до 100 000 ат. Он теперь рассматривает условную упругую константу $\lambda + \frac{2}{3}\mu$ как линейную функцию давления, и выводит формулу для изменения объёма как функции давления. Формула содержит две эмпирические константы, и с ней могут быть согласованы мои данные.

В первой работе Бирча⁸⁴² описан динамический метод, в котором вибрации кручения возбуждались при помощи электромагнита в цилиндрическом образце, подвергнутом давлению.

В связи с этим методом необходимо было исследовать различные вопросы, как, например, влияние вязкости передающей среды, которой являлся азот. Было найдено, что влиянием передающей среды на вибрации кручения можно пренебречь, но это влияние воспрепятствовало бы попытке определить модуль Юнга возбуждением продольных волн.

Метод был испытан на большом числе гомогенных веществ, металлах и стёклах. Было найдено, что модуль упругости возрастает с давлением для металлов и уменьшается для кварца и стёкол Пайрекса. Совпадение с моими предыдущими исследованиями, полученными статическим методом, было очень хорошим.

В этой первой работе Бирч дошёл до 4000 кг/см² при комнатной температуре. Бирч и Банкрофт в двух следующих статьях^{843, 845} и далее Бирч в заключительной статье⁸⁴⁶ сообщают о достижении ими температуры 600° и давления 9000 кг/см²; они определили константы упругости многих пород. Были точно изучены различия в поведении так называемых «покрытых» и «непокрытых» пород и достигнуто

правильное понимание происходящих сложных явлений. В общем, в начале влияние гидростатического давления заключается в большом увеличении константы упругости, которая в дальнейшем асимптотически значительно уменьшает скорость своего роста, когда исключается влияние начальной пористости пород.

Эти результаты были применены в геофизике для обсуждения таких вопросов, как строение глубин земной коры, сравнением измеренных скоростей сейсмических волн со скоростями, вычисленными с помощью коэффициентов изменения упругости с давлением.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

342. F. Birch, J. Appl. Phys. **8**, 129 (1937). Влияние давления на модуль жёсткости металлов и стёкол.
343. F. Birch a. D. Bancroft, J. Geol. **46**, 59; 113 (1938). Влияние давления на жёсткость горных пород.
344. F. Birch, J. Appl. Phys. **9**, 279 (1938). Влияние давления на параметры упругости изотропных твёрдых тел, согласно теории конечных напряжений Мурнагана.
345. F. Birch a. D. Bancroft, J. Geol. **48**, 752 (1940). Новые измерения жёсткости горных пород при высоких давлениях.
346. F. Birch, Bull. Geol. Soc. Am. **54**, 263 (1943). Упругость изверженных пород при высоких давлениях и температурах.
347. H. Непску, Phil. Mag. **14**, 254 (1932). О распространении упругих волн в веществах при высоких гидростатических давлениях.
348. F. D. Murnaghan, Am. J. Math. **59**, 235 (1937). Конечные деформации в упругом твёрдом теле.
349. F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. **30**, 244, (1944). Сжимаемость вещества при сверхвысоких давлениях.

8. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ И ПОДОБНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Большинство работ в этой области в рассматриваемый период было выполнено в Гарварде сперва мною, а потом Григгсом. Вопрос не столь легко поддается точным исследованиям, и поэтому многие результаты имеют качественный характер.

Аппаратура, в которой проводились мои исследования, была описана в 1937 г.³⁵⁰ Два цилиндрических стальных блока *B* (рис. 5) имеют очень короткие утолщения. Эти блоки с помощью гидравлического пресса вдавливаются своими утолщениями в прямоугольный стальной блок *C*. В области соприкосновения между утолщениями и блоком *C* возникают большие концентрации напряжений. Так как эта область больших напряжений обособлена в центре окружающей её массы сравнительно мало напряжённой стали, то в этом месте могут быть достигнуты значительно большие напряжения без разрушений, чем если бы напряжения были равномерно распределены. При применении соответственным образом обработанной инструментальной стали могут быть достигнуты напряжения до 50 000 кг/см² без раз-

рушения, тогда как в обычных условиях поршни из этой стали не выдерживают напряжений сжатия свыше $30\,000 \text{ кг/см}^2$.

Если между утолщением и блоком *C* поместить в *A* какой-либо пластический материал и приложить давление, то этот материал будет выдавливаться, пока не останется некоторый предельно тонкий слой, толщина которого зависит от давления и пластичности. Полное выдавливание было бы невозможно вследствие трения на

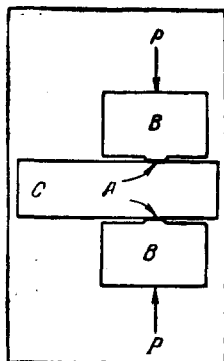


Рис. 5. Схема аппаратуры для комбинации гидростатического давления с напряжениями сдвига.

соприкасающихся поверхностях; очевидно, что трение сможет удержать любое давление, как бы велико оно ни было, если только диск вещества станет достаточно тонким. На практике появляются деформации на стальных частях, и диск приобретает линзообразную форму с утончением к краям.

Эффективное трение, препятствующее выдавливанию, ограничено узким кольцом на границах линзы, а большая часть пластического материала внутри линзы испытывает почти гидростатическое давление. Эксперимент состоит во вращении стального блока вокруг оси двух утолщений, причём тонкий диск подвергается давлению. Фотография установки приведена на рис. 6. При низком давлении наблюдается поверхностное скольжение между сталью и веществом; когда давление повышается до такой степени, что сила трения делается равной внутреннему напряжению пластического течения, скольжение прекращается и, начиная отсюда, появляются области внутреннего течения в диске, причём плоскости их расположены как единое целое, перпендикулярно к оси сдвига выше и ниже её.

Измеряя момент кручения, необходимый для вращения блока, можно вычислить напряжения сдвига, необходимые, чтобы вызвать внутреннее пластическое течение.

Эксперимент, кратко описанный выше, состоит в измерении момента кручения как функции давления, приложенного перпендикулярно к утолщениям, и вычислении по этому значению напряжений сдвига как функции давления.

При обычных напряжениях и в обычных условиях влияние давления на напряжение течения мало и им можно в обычной инженерной практике пренебречь.

В этой аппаратуре может быть достигнута область давлений, достаточных, чтобы произвести заметный эффект на напряжение течения. Возможно, наиболее важное применение этого метода состоит в определении влияния давления на напряжение течения; практически в каждом случае напряжение течения возрастает с давлением, иногда в значительной степени. Типичный пример показан на

рис. 7. Существенное различие между пластическим течением в твёрдом теле и вязким течением в жидкости сразу проявляется при

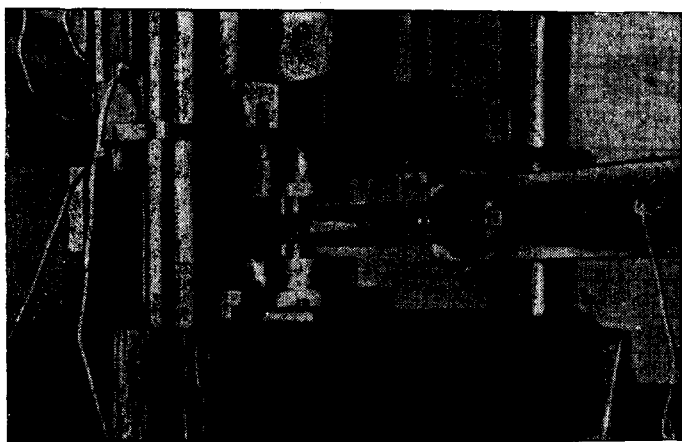


Рис. 6. Общий вид аппаратуры для кручения, смонтированной в гидравлическом прессе совместно с рукояткой для вращения.

применении этой аппаратуры: для жидкости вязкая задержка движения пропорциональна скорости, а сопротивление пластическому течению в твёрдом веществе почти не зависит от скорости, и момент кручения соответственно также не зависит от скорости.

Первоначально эта аппаратура была применена совсем для другой цели. Когда вещество претерпевает полиморфное превращение при увеличении давления, напряжение течения новой модификации в общем будет отличаться от такового для старой, из которой она получается, и это выразится в изломе кривой крутящего момента в функции давления в точке, соответствующей давлению перехода. Рис. 8 показывает это явление для висмута. Простота обращения с этой аппаратурой позволила провести несложные экспе-

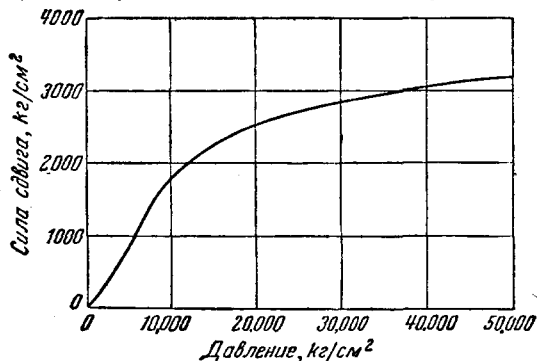


Рис. 7. Зависимость между силой сдвига и давлением для магния. Примерно в интервале с координатами 10 000—20 000 кг/см^2 прекращается поверхностное скольжение и начинается внутреннее пластическое течение.

рименты для обнаружения полиморфных переходов в новых веществах. Метод первоначально был применён исключительно для этой цели, и этим путём было обнаружено большое число новых превращений, для которых впоследствии были определены термодинамические параметры в аппаратуре с перемещающимся поршнем.

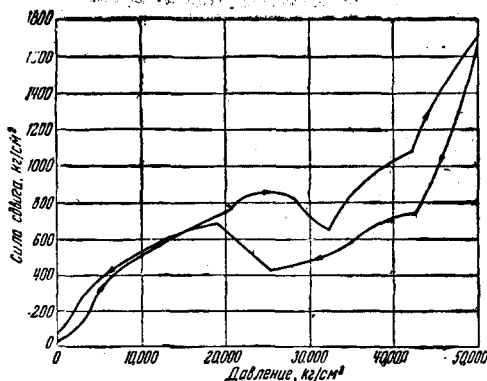
Переходы, в которых изменение объёма слишком мало, чтобы его можно было обнаружить по перемещению поршня, при благоприятных условиях могут быть обнаружены этим методом.

Далее, превращение, которое было бы подавлено вследствие вязкого сопротивления образованию новых зародышей, будет проходить, когда сдвиг сочетается с давлением даже при температурах иногда на 100 и 200° ниже, чем температура, при которой эти превращения перестают проходить под чисто гидростатическим давлением.

Можно также предполагать, что некоторые обратимые превращения протекают только под напряжениями сдвига и не проходят совсем под чисто гидростатическим давлением; литий, возможно, является одним из примеров.

Этим методом было исследовано до трёхсот веществ.

Рис. 8. Зависимость между силой сдвига и давлением для висмута. Изломы кривых являются результатом полиморфных превращений.



Здесь будет указан лишь характер этого обширного материала. Было исследовано пятьдесят семь элементов, около двухсот пятидесяти неорганических и некоторое число органических соединений²⁴⁸. Скорость увеличения напряжения пластического течения с давлением является характеристикой вещества; обычно кривая пластического напряжения в функции давления вогнута к оси давления, и общее увеличение скорости для большинства элементов и неорганических веществ до давления в 50 000 кг/см² не больше, чем в два раза, причём некоторые вещества имеют очень малое увеличение. С органическими веществами, наоборот, увеличение напряжения сдвига имеет экспоненциальный характер с тысячекратным увеличением при максимальном давлении (например парафин).

При непрерывном вращении стального блока между утолщениями, очевидно, возможно вызвать бесконечно большие деформации сдвига. В начале вращения имеют место различные кратковременные эффекты, в зависимости от природы вещества, но после поворота на 20 или 30° достигается обычно стационарное состояние. Общее враще-

ние редко проводится более, чем на 60° ; это соответствует деформации сдвига на внешних слоях диска порядка 120 радиан. Такие очень большие деформации трудно достичь в обычных условиях из-за окончания эксперимента вследствие разрушения образца; здесь же геометрия такова, что разрушение не прекращает эксперимента. В этих экстремальных условиях у большинства веществ наблюдается большое изменение первоначальной структуры решётки; во многих случаях рентгеновский анализ показывает едва заметные следы первоначальных линий.

Природа течения, когда достигнуто стационарное состояние, меняется в зависимости от вещества; многие вещества текут плавно с постоянной силой сдвига. Для других течение постоянно испытывает скачки, т. е. происходят внутреннее разрушение с самовосстановлением под высокими напряжениями и возобновление цикла ограниченного течения и разрушения. Возможно, что механизм глубинных землетрясений связан с этим эффектом.

Как правило, течение плавно в таких веществах, которые обычно кристаллизуются в кубической системе и имеют много плоскостей скольжения, и протекает спазматически с внутренними разрушениями, если кристалл совсем не имеет или имеет мало плоскостей скольжения.

Течение в таких исключительных условиях может сопровождаться различными необратимыми явлениями. Происходят превращения термодинамически нестабильных форм некоторых минералов в стабильные, например, вюрцит переходит в сфалерит или красный фосфор в кристаллический чёрный, — превращение, которое не протекает в других условиях.

Могут происходить и химические изменения, включая синтезы из элементов, как Cu_2S , разложения, как Bi_2O_3 на металлический висмут и кислород, или изменение валентности, когда, например, SnO_2 переходит в SnO . В только что упомянутых случаях химическое превращение происходит полностью во всей массе вещества и может быть подтверждено рентгеновским анализом.

Имеются также случаи частичного перехода, наблюдаемого по изменению цвета на поверхности, когда количества образовавшегося вещества слишком малы для анализа. Очевидно, что, если напряжение сдвига нового вещества меньше, чем исходного, реакция может прекратиться, так как пластическое течение, происходящее в тонкой плёнке образовавшегося вещества, не допустит, чтобы напряжение сдвига внутри вещества достигло значения, необходимого для осуществления перехода.

Органические вещества могут подвергаться сильным изменениям, природу которых нелегко объяснить; так, например, каучук переходит в роговидную массу. В моих ранних работах приводился ряд примеров, когда в этих условиях происходил взрыв.

Вопрос недостаточно ясен, но возможно, что в большинстве случаев взрыва дело было не только в чистом эффекте давления,

но и в действии высокой температуры. В нескольких случаях при наивысших давлениях с краёв утолщений срезаются стальные клинья, выпучивание которых сопровождается интенсивным местным перегревом. В других случаях, если начальная толщина диска слишком велика, с увеличением давления наступает нестабильное состояние и испытуемый материал выдавливается с боков с большой скоростью, вследствие чего также возникает местный перегрев.

Имеется возможность непосредственного приложениа многих результатов к геофизике; условия деформации пород в толще земной коры очень походят на условия эксперимента, за исключением температуры. Ларсен и Бриджмен³⁵¹ изучали влияние деформаций сдвига совместно с гидростатическим давлением на ряд минералов, либо чистых, либо в их комбинациях. Они не смогли синтезировать ни одного так называемого стресс-минерала (*stress minerals*), но другие виды постоянных изменений удалось отметить. Было замечено много случаев перехода кристаллических веществ в стекло; опал превращался в кварц. Во многих случаях происходила определённая переориентация, часто совпадавшая с геологическими наблюдениями Зандера.

В этой области предстоит ещё огромная работа, в особенности в установлении природы химических изменений.

Точность измерений напряжений течения и величина напряжения могут быть значительно увеличены заменой в аппаратуре стали карболоем. Я изготовил такую аппаратуру и сделал предварительные испытания, причём в ряде случаев подтвердил результаты, полученные со стальной аппаратурой. С новой аппаратурой я достиг давлений свыше $100\,000\text{ кг/см}^2$ в сочетании с напряжениями сдвига, достаточными для того, чтобы вызвать течение, причём эта аппаратура оказалась гораздо более долговечной, чем стальная.

Недавно Бойд и Робертсон³⁵², скопировав эту аппаратуру и предусмотрев автоматическое приспособление для вычерчивания кривой момент — сдвиг, исследовали смазывающие свойства многих смазочных веществ при высоком давлении с точки зрения их практического применения: они качественно воспроизвели некоторые из моих результатов и нашли, что стеариновая кислота, двухсернистый вольфрам и двухсернистый молибден являются лучшими смазками при высоких давлениях в условиях опыта.

Эксперименты Григгса³⁵³⁻³⁵⁴ в этой области были направлены, главным образом, на разъяснение геофизических проблем. Эксперименты Ф. Д. Адамса и фон Кармана в этой области хорошо известны; согласно этим работам такие вещества, как, например, мрамор и известняк, могут испытывать сильные деформации сжатия, если они имеют боковую поддержку. Григгс значительно расширил интервал давлений и усовершенствовал методику опытов.

Он построил улучшенную аппаратуру, в которой испытуемый образец подвергается истинному гидростатическому давлению, оказыва-

емому жидкостью, и действию независимой от гидростатического давления простой сжимающей силы.

Работа велась обычно в области до $10\,000\text{ кг/см}^2$, но иногда достигалось давление $13\,000\text{ кг/см}^2$. Им наблюдались 30% укорочения без разрушения при одностороннем сжатии мрамора и известняка.

Начиная с гидростатического давления около 6000 кг/см^2 временное сопротивление при сжатии возрастает с большой скоростью. Было найдено, что возрастание временного сопротивления при сжатии было значительно больше, если образец был защищён от проникновения передающей давление жидкости в его поры.

Видоизменение этой аппаратуры позволило приложить к образцу известняка, находящемуся под гидростатическим давлением, растягивающие усилия: к удивлению, авторы нашли, что явление увеличения пластичности, характерное для деформаций сжатия, не распространяется на растяжение, и образец разрывается при растяжении под гидростатическим давлением так же хрупко, как и при атмосферном. Этот эффект был приписан позже форме растягиваемого образца, которая вызывала концентрацию напряжений на его заплечиках.

Григгс³⁵⁴ также изучал течение монокристалла кальцита под гидростатическим поддерживающим давлением и нашёл, что эффект качественно отличается от такового для известняка, который представляет собой случайный конгломерат кристаллов.

Пластичность монокристаллов при сжимающих напряжениях также растёт с гидростатическим давлением, но не даёт ускоряющегося роста при очень высоком давлении, оставаясь линейной до $10\,000\text{ кг/см}^2$. При низких давлениях пластичность монокристалла больше, чем конгломерата, и, наоборот, при больших давлениях меньше.

Был изучен механизм течения^{355, 356}. Григгс не смог вызвать пластического течения в кварце в этих условиях. Он поэтому изучал эту проблему на моей аппаратуре при давлениях до $50\,000\text{ кг/см}^2$. Он не смог осуществить какое-либо измеримое течение вплоть до области разрушения при простом сжатии, но наблюдал большое увеличение временного сопротивления, имеющее экспоненциальный характер в области выше $10\,000\text{ кг/см}^2$ поддерживающего давления.

Условия этого опыта было, однако, исключительно трудно контролировать; давление передавалось через свинец, и сила сжатия определялась по утечке свинца через свободное пространство вокруг свободно установленного поршня.

В своей позднейшей работе я повторил измерения временного сопротивления при сжатии кварца в лучших условиях с истинной жидкостью в качестве среды, передающей давление, и смог найти только линейный рост временного сопротивления при сжатии с увеличением давления. Григгс также наблюдал разрушение кварца при высокой температуре и меньших давлениях в присутствии воды и получил результаты, согласующиеся с полевыми геологическими наблюдениями.

Что касается пластических сдвигов в кварце при низких температурах и высоких напряжениях, могут быть упомянуты некоторые мои неопубликованные ранние эксперименты.

В связи с экспериментами по выкрашиванию пустот в породах под внешним гидростатическим давлением, я подвергал кристаллы кварца, содержащие хорошо известные пустоты, наполненные частично жидким CO_2 , так называемые «отрицательные кристаллы», внешнему давлению до $30\,000 \text{ кг/см}^2$ без какого-либо эффекта.

Кристаллы были спрятаны и случайно исследованы через десять или пятнадцать лет. При этом были найдены тонкие трещины, которые расходились радиально по всем направлениям от всех пустот. Должно быть под действием приложенного давления образовались постоянные деформации, слишком маленькие, чтобы их можно было тогда заметить; с течением времени они медленно увеличивались и наконец дали трещины.

В 1940 г. ³⁵⁵ Григгс обсуждал свои работы в свете геологических проблем и пришёл к заключению, что, кроме гидростатического давления, необходимы другие факторы, чтобы привести к такой деформации пород, какая наблюдается в природе; возможно, что наиболее важным является присутствие воды в сочетании с температурой.

Горансон ³⁵⁷, основываясь на опытах Григгса, дал анализ процесса пластического течения с точки зрения термодинамики и среди прочего рассмотрел влияние гидростатического поддерживающего давления на течения.

Основная точка зрения такова, что большая часть пластического течения в присутствии воды вызывается явлением растворимости и рекристаллизации, влияние гидростатического давления на которые можно определить из термодинамических соображений.

Горансон вычислил, что скорость течения алебаstra под сжимающими напряжениями при гидростатическом поддерживающем давлении в 1000 кг/см^2 в полтора раза больше, чем при атмосферном давлении. Григгс определил эту величину и нашёл её равной 1,6.

Григгс позднее реконструировал и усовершенствовал свою аппаратуру для изучения растяжения под давлением. Растягиваемые образцы изготовлялись в виде простых цилиндров, так что напряжения были равномерно распределены и не концентрировались в отдельных местах. Образец соприкасался с закалённым стальным поршнем того же диаметра, проходящим в сосуд высокого давления через сальник и был окружён тонкой медной трубкой, припаянной к стальному поршню. Нажимая на выдающийся наружу конец поршня, можно вызвать в образце различные сжимающие напряжения эквивалентные всестороннему гидростатическому давлению плюс наложенное, простое растяжение вдоль оси, по интенсивности равное гидростатическому давлению.

Аппаратура была применена только в одном случае; Баслей ^{357a} изучал деформации мрамора при растяжении под давлением до $10\,000 \text{ кг/см}^2$.

В этих условиях мрамор показывает заметную пластичность при растяжении, причём наблюдаются удлинения до 25% без разрыва. При более низких давлениях наблюдается появление шейки, как у металлов. Прочность на разрыв возрастает до 5000 кг/см², т.е. примерно в двадцать раз больше, чем при простом сжатии при атмосферном давлении.

Геометрическую интерпретацию процессов течения ещё нужно разработать либо как двойникование, либо как сдвиг — скольжение.

В начале описываемого периода имелись некоторые малоизвестные качественные эксперименты Хейде³⁵⁸ по пластическому течению. Он заключал монокристаллы барита, целестина и англезита в глину, которую он помещал в толстостенный стальной сосуд и сдавливал поршнем до 20 000 кг/см². Вследствие трения глины о стенки сосуда деформации были неоднородны, и плоскости, которые были перпендикулярны к оси, были деформированы.

Эта деформация при высоком поддерживающем давлении проходила без разрушения. Хейде изучил скольжение плоскостей, которое сопровождается изгиб. Он обнаружил, что деформация при высоких температурах (400°С) сопровождается скольжением по большему числу кристаллографических плоскостей, чем при комнатной температуре. Необходимо упомянуть обзорную статью Воляровича³⁵⁹, в которой обсуждаются результаты многих только что отмеченных работ с точки зрения их приложения к геологии и геофизике. Там же приведены некоторые из результатов экспериментов Воляровича по растворению воды в базальте при высоких давлениях и температуре.

За последние несколько лет я провёл обширные исследования влияния гидростатического давления на пластическое течение металлов.

Эксперименты были проведены^{360—364} в аппаратуре на 30 000 кг/см², поддерживающее давление передавалось истинной жидкостью, давление в которой могло быть доведено до 30 000 кг/см², и можно было точно измерить деформирующие силы, действующие на образец, при помощи того же электрического устройства, которое было применено для измерений сжатий до 100 000 кг/см², используя изменение сопротивления, вызываемое напряжением.

Эксперименты проводились, главным образом, с различными сталями, но было найдено, что медь, алюминий, бронза и латунь дают с качественной стороны тот же эффект.

На рис. 9 показан слева образец, разорванный при атмосферном давлении, у которого уменьшение площади поперечного сечения невелико, а справа тот же образец, подвергнутый давлению и растянутый без разрыва с очень большим уменьшением площади.

Степень увеличения пластичности с давлением зависит от качества стали и, в общем, тем меньше, чем твёрже сталь или выше содержание углерода.

Типичным примером служит сталь с содержанием 0,45% углерода, которая при атмосферном давлении разрывается с двух или трёхкрат-

ным удлинением, а при поддерживающем давлении в $25\,000\text{ кг/см}^2$ имеет 300-кратное удлинение без разрыва.

Количественные соотношения просты. Если для измерения деформации взять «натуральные» напряжения, т. е. натуральный логарифм отношения начальной площади поперечного сечения к его конечной площади, что, вследствие постоянства объёма, то же самое, что отношение конечной длины к начальной (взятых в шейке растянутого образца,

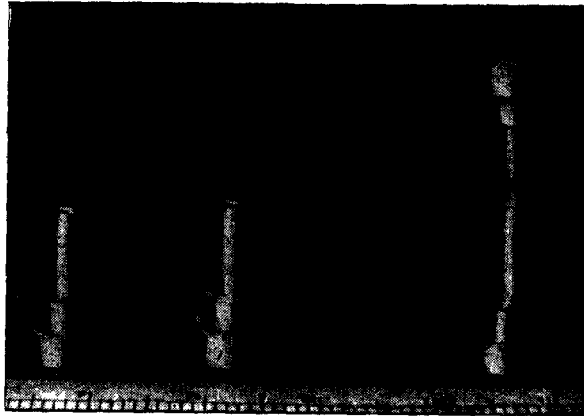


Рис. 9. Иллюстрация влияния гидростатического давления на тягучесть при растяжении. Слева растянутый образец, который разорвался при атмосферном давлении с уменьшением площади приблизительно в 60%. Справа образец той же стали, который при давлении в $25\,000\text{ кг/см}^2$ растянут до гораздо большего уменьшения площади (поперечного сечения) и не разорвался.

где деформации максимальны), то окажется, что натуральное напряжение при разрыве почти точно линейная функция гидростатического поддерживающего давления. Наклон линии тем больше, чем мягче сталь.

Эта зависимость сохраняется для натуральных напряжений, равных 5, т. е. до 100-кратных удлинений. При больших удлинениях геометрия уже больше не соблюдается, так как начинает превалировать влияние отдельных кристаллических зёрен, и измерения не могут быть проведены так просто. При таком ненормальном увеличении напряжения наблюдается заметное увеличение твёрдости; растягивающее напряжение, необходимое для достижения пластического течения, растёт вместе с напряжением. Здесь опять зависимость проста: напряжение, необходимое для достижения пластического течения, является линейной функцией натурального напряжения вплоть до точки разрыва.

Если образец растягивают под давлением, но не до точки разрыва и затем снимают поддерживающее давление и если затем образец вторично растягивают при атмосферном давлении, то, хотя удлинение под давлением значительно превышает удлинение, необходимое для разрыва при нормальном растяжении при атмосферном давлении, тем не менее, проявляется некоторая степень дальнейшего увеличения пластичности, и напряжение, требуемое для разрыва, может значительно превысить напряжение разрыва при атмосферном давлении. * Если образец разрушается под поддерживающим давлением, то характер разрыва сильно зависит от этого давления.

При увеличении давления явление разрыва поперёк волокон параллельно направлению растяжения становится менее явным и окончательно исчезает, разрыв же приобретает полностью характер сдвига. Большое увеличение пластичности при растяжении стали также распространяется на другие виды деформации; так, через лист малоуглеродистой стали, опущенный в жидкость и подвергнутый большому гидростатическому давлению, может быть продавлен штамп, причём не наблюдается выкрашивания.

Только что описанные эксперименты ещё не были опубликованы полностью в каком-либо научном журнале, они, однако, были описаны в нескольких отчётах Уотертауновскому Арсеналу (Watertown Arsenal).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

350. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 387 (1937). Явления сдвига при высоком давлении, особенно у неорганических веществ.
351. E. S. Larsen a. P. W. Bridgman, Am. J. Sci. **36**, 81 (1938). Опыты по изучению сдвига в некоторых выбранных минералах и их комбинациях.
352. John Boyd a. B. P. Robertson, Trans. A.S.M.E. **67**, 51 (1945). Фрикционные свойства различных смазок при высоких давлениях.
353. D. T. Griggs, J. Geol. **44**, 544 (1936). Деформация горных пород при высоких поддерживающих давлениях.
354. D. Griggs, Am. Min. **23**, 28 (1938). Деформация монокристаллов кальцита при высоких поддерживающих давлениях.
355. D. Griggs, Bull. Geol. Soc. Am. **51**, 1002 (1940). Искусственное течение горных пород в условиях, благоприятных для рекристаллизации.
356. D. Griggs, J. Geol. **47**, 225 (1939). Крип горных пород.
357. R. W. Goranson, Bull. Geol. Am. **51**, 1023 (1940). Течение в напряжённых твёрдых телах; объяснение.
- 357a. J. R. Balsley, Trans. Am. Geophys. Union, Part II, 519 (1941). Деформация мрамора при растяжении под высоким давлением.
358. F. Heide, Zschr. f. Krist. **78**, 257 (1931). Деформация кристаллов при высоких давлениях и температурах.
359. М. П. Волярович, Изв. Акад. Наук СССР, 985 (1940). О применении высокого давления к геологии и геофизике.
360. P. W. Bridgman, Am. Scientist **31**, 1 (1943). Новые работы в области высоких давлений.
361. P. W. Bridgman, Metals Tech. 32-39 (December 1944). Течение и разрушение.
362. P. W. Bridgman, Metals Tech. (April 1945). Симпозиум по силам сцепления — дискуссия.

363. P. W. Bridgman, Восемь отчетов Уотергаунскому Арсеналу с марта 1943 г. по декабрь 1945 года под номерами WAL 111/7, WAL 111/7—1 и т. д. до WAL 111/7—7.
364. P. W. Bridgman, Rev. Mod. Phys. 17, 3 (1945). Влияние высокого гидростатического давления на пластичность металлов.

9. РАЗЛИЧНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Имеется ряд статей о проникновении газов и жидкостей в металлы под давлением. Еллинек ⁸⁶⁵ наблюдал, что сталь, палладий и серебро могут быть активированы нагреванием в газовой среде так, что приобретают способность обратимо абсорбировать или десорбировать водород или азот, будучи подвергнуты давлению этих газов. Интервал давления составил 30 ат. Метод заключался в определении электросопротивления, которое являлось функцией количества абсорбированного газа. Ипатьев и Тихомиров ⁸⁶⁶ изучали диффузию водорода в воду при давлениях 100 кг/см²; они не обнаружили существенной разницы по сравнению с диффузией при атмосферном давлении.

Поултер и Вильсон ⁸⁶⁷ изучали проницаемость стекла и плавленого кварца по отношению к различным жидкостям вплоть до давления 15 000 кг/см². Вода, спирт и эфир диффундируют под высоким давлением в кварц или стекло, а при снятии давления выделяются вновь. Это выражается в различного сорта разрушениях. Если стекло подвергается давлению воды в течение некоторого времени, некоторое заметное количество воды абсорбируется во внешних слоях стекла. Если давление быстро снижается, вода не имеет времени диффундировать обратно, и стекло трескается из-за расширения заключенной в порах воды. При медленном же снижении давления растрескивания не наблюдается, так как вода имеет время выделиться. По этой же причине быстрое поднятие и снижение давления также не вызывают трещин, так как вода не успевает проникнуть в стекло. Парафин, масло и глицерин, повидимому, не проникают в стекло.

Я могу добавить, что делал подобные наблюдения, но не опубликовывал их. Толстостенный стеклянный капилляр, запаянный с обоих концов и подвергнутый гидростатическому давлению воды, может после снятия давления шелушиться подобно луку. Эффект сильно зависит от сорта стекла.

Поултер и Уфельман ⁸⁶⁸ наблюдали на специальной установке проникновение водорода через сталь под давлением 4000 ат — явление, которое мне чрезвычайно помешало при моих попытках определить сжимаемость водорода. Поултер и Уфельман нашли, что степень проникновения зависит от сорта стали.

Инглиз и Эндрус ⁸⁶⁹ изучали влияние водорода на сталь в зависимости от давления (до 250 ат) и температуры (500°С) при времени выдержки до 5000 часов. Прежде всего для малоуглеродистых

сталей существует период абсорбции с ухудшением физических свойств, которые восстанавливаются нагреванием. Если действие водорода продолжается, то нарушения становятся постоянными и сопровождаются обезуглероживанием. Влияние водорода заметно зависит от размеров зерна и уменьшается в некоторых легированных сталях, содержащих Ni, Cr или Mo.

Алексеев и Остроумов³⁷⁰ изучали влияние водорода на сталь до 780 *ат* и 530°. Изменение механических свойств тем больше, чем больше в стали содержится углерода, и идёт параллельно с декарбонизацией. Стали, содержащие до 0,3% углерода, не могут безопасно выдержать давление выше 50 *ат* при 500°.

Максвелл³⁷¹ изучил действие водорода на различные железосодержащие сплавы до 400° и 250 *ат*. Отмечаются уменьшение удлинения и снижение поперечной площади, а также небольшое уменьшение временного сопротивления на разрыв; причиной увеличения хрупкости является воздействие на сцепление зёрен. Добавление от 2,25 до 3% Cr уменьшает скорость воздействия.

Смизельс и Ранслей³⁷¹ изучили диффузию кислорода через никель до 900° при низких давлениях. Скорость быстро увеличивается до давления 0,25 *мм* Hg, а дальше является постоянной. Объяснение состоит в том, что образуется поверхностная плёнка, которая насыщается при этом давлении. Они также изучили диффузию водорода через никель до 400° и 112 *ат*. В этом интервале скорость диффузии пропорциональна давлению. Можно предположить, что молекулы водорода, сталкивающиеся с поверхностью, в противоположность кислороду, проникают через поверхностную плёнку во внутрь металла.

Перминов и Вьюнов³⁷³ изучили диффузию водорода через Армко-железо до 360° и 1750 *ат*. Почти во всём интервале давлений скорость диффузии пропорциональна квадратному корню из давления. Диффузия идёт как через зёрна, так и между ними; она больше в последнем случае. При высоких давлениях влияние величины зерна относительно мало.

Вельтер и Миколайчик³⁷⁴ определили влияние условий литья на проницаемость отливок давлению жидкости до 1000 *ат* и газа до 150 *ат*. Большинство отливок было непроницаемо в этих условиях.

Смизельс³⁷⁵ изучал диффузию водорода через железо, никель, молибден, платину, медь и алюминий до 1000°. Наблюдались большие различия в зависимости от металла: при комнатной температуре диффузия значительно больше для железа. Общее количество прорифундировавшего газа не сильно зависит от толщины стенки.

Несколько статей посвящено вопросу о влиянии давления на адсорбцию. Фролич и Уайт³⁷⁶ изучали адсорбцию метана и водорода на древесном угле до 180 *ат* и 100°С. Количество адсорбированного газа вначале быстро растёт с давлением, достигая насыщения около 100 *ат*. При 25° адсорбируется почти в три раза больше метана, чем водорода. В смесях адсорбируется предпочтительно ме-

тан, причём водород практически почти не адсорбируется. Количество адсорбированного метана приблизительно то же, как если бы он присутствовал один при его парциальном давлении.

Антропов³⁷⁷ измерил адсорбцию азота на древесном угле до 200 кг/см^2 между 160° и 150° . Давление насыщения достигалось при более низких температурах, и насыщение являлось функцией температуры. Результаты укладываются в изотерму адсорбции Лангмюра.

Кулидж^{376, 379} посвятил две статьи адсорбции при высоком давлении. В первой статье он применяет теорию Поляни, а во второй статье проверяет её по экспериментальным данным для адсорбции CO_2 , N_2O и SiF_4 на древесном угле до 100 ат .

Кричевский и Кальварская³⁸⁰ исследовали между 10° и 50° до 600 ат адсорбцию бензола и четырёххлористого углерода из азота и водорода на сахарном угле. Был найден максимум адсорбции.

Бозен³⁸¹ измерил адсорбцию уксусной кислоты из её растворов активированным углём при 25° и $1,1000$ и 2000 ат . При всех трёх давлениях изотермы адсорбции имели одинаковый характер и не укладывались в уравнение Фрейндлиха. Зависимость адсорбции от давления выражается прямой линией для концентраций от $0,01$ до $0,15 \text{ М}$. Остальные вопросы нельзя разбить на определённые группы, и они будут изложены хронологически.

Вельтер³⁸² изучал влияние давления на литьё многих низкоплавких металлов, таких, как алюминий и цинк, их сплавов друг с другом и с медью до давлений в $12\,000 \text{ ат}$. Было найдено, что под давлением металл твердеет с лучшими механическими свойствами, имея более высокое временное сопротивление (до 25%), большее растяжение и большую твёрдость. Структура более мелкозерниста и плотность выше. Эффект приписывается, главным образом, удалению микроскопических трещин и пустот. Отжиг твёрдых отливок при нормальных условиях при атмосферном давлении и давлении в $20\,000 \text{ ат}$ в свинце не привёл к заметному улучшению свойств.

Тржебиатовский³⁸³ сжимал золотую и медную пудру в свободной от кислорода атмосфере при температурах до 600° и давлениях до $15\,000 \text{ ат}$. Плотность и твёрдость возрастают при увеличении температуры до 200° . Между 200° и 400° твёрдость уменьшается, вероятно, благодаря отжигу. Плотность, электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления достигают значения этих величин для массивного металла при сжатии при 400° С . Выше 400° наступает размягчение из-за рекристаллизации.

Ван-Верт³⁸⁴ изучал в моей лаборатории влияние давления на период твердения сплавов. Дюралюминий, различные другие сплавы алюминия и сплавы свинца и кальция были исследованы при комнатной температуре до давлений в $12\,000 \text{ кг/см}^2$. Во всех случаях давление замедляло скорость затвердевания, но конечная равновесная твёрдость не изменялась. Исключение составляло железо с $0,07\%$ азота, для которого даже при давлении в $20\,000 \text{ кг/см}^2$ не наблю-

далось изменение скорости затвердевания. В общем этот эффект тем больше, чем более сжимаемо вещество; Ван-Верт приписал его влиянию увеличения вязкости.

В 1935 г. ³⁸⁵ при измерении линейной сжимаемости исключительно чистых монокристаллов цинка до $12\,000\text{ кг/см}^2$ я установил, что объёмная сжимаемость нечувствительна к небольшим количествам примесей. Эта работа была вызвана измерениями Гансона, который получил некоторые из констант упругости, вычислил объёмную сжимаемость и вывел заключение, что на неё, вероятно, могут воздействовать небольшие примеси. Результаты Гансона были, вероятно, связаны с высокой чувствительностью измеренных им констант упругости к внутренним напряжениям. Случайно эта статья ³⁸⁵ содержит лучшие значения для сжимаемости цинка, чем мои прежние данные.

Селисский и Кузнецов ³⁸⁶ нашли, что при 150° старение дюралюминия протекает более медленно при $10\,000\text{ кг/см}^2$, чем при атмосферном давлении. Тамман и Гартман ³⁸⁷ изучали период затвердевания дюралюминия при комнатной температуре и давлениях в $1,1500$ и 3000 ат . Скорость уменьшалась с давлением; при 3000 ат она более чем вдвое меньше, чем при 1500 ат .

Тиссен и Кириш ³⁸⁸ нашли, что давление в 100 ат между 0° и 15° вызывает кристаллизацию каучука, если это давление действует в течение трёх месяцев. Кристаллизация являлась постоянной и определялась рентгенографически.

Поултер ³⁸⁹ обсуждал важность применения сверхвысоких давлений в инженерной технике. Это в большей степени обзор его собственных работ. Поултер в этой статье утверждает, что он достиг $100\,000\text{ кг/см}^2$ в аппаратуре, повидимому, изготовленной из стали. Однако он не приводит деталей ни здесь, ни в позднейших опубликованных работах; весьма возможно, что истинное давление было искажено трением. По его мнению, одна из наиболее важных областей применения давления — это изучение свойств смазок при высоких давлениях. В предыдущей статье ³⁹⁰ он указал на тот факт, что если в смазочном масле имеется влага, то в условиях напряжений в подшипнике может образоваться лёд VI, который может обладать абразивными свойствами.

Джонс ³⁹¹ обсуждал возможность достижения очень высоких давлений при уплотнении порошков в металлургии применением для штампов того же принципа внешней конической поддержки, которую я употреблял для получения $50\,000\text{ кг/см}^2$.

Я также обсуждал эту статью и указал на возможность укрепления при волочении или выдавливании при применении такой конструкции.

Ефремов, Селисский и Георгиевский ³⁹² изучили эффект закалки эвтектоидной стали от 1000° при простом сжатии (негидростатическое давление) в $20\,000\text{ кг/см}^2$. Закалённая сталь имела структуру мартенсита; авторы объясняют это тем, что напряжение снизило точку А ниже точки мартенсита.

Бочвар, И. Величко и Ю. Величко³⁹³ нашли, что механические свойства бронз с содержанием Si и Sn улучшаются при отливке под давлением до 10 ат. После 7 ат нет больших улучшений, и авторы приписали это улучшение уничтожению пузырей газа. Бочвар³⁹⁴ в следующей статье сообщает, что улучшение свойств при литье под давлением наблюдается для тех сплавов, которые обычно кристаллизуются в некотором интервале температур; в этих условиях сплав остаётся пластичным в течение части процесса затвердевания, и трещины не могут образоваться. Если же сплав затвердевает при одной температуре, чтобы удалить трещины, необходимы исключительно высокие давления.

Горансон³⁹⁵ в обзорной статье описывает различные эффекты, производимые давлением, а также свой метод достижения наивысших давлений с помощью «каскадной» аппаратуры, уже упомянутой нами. Гейльприн³⁹⁶ даёт предварительное изложение работы, выполненной в моей лаборатории, о влиянии давления на поверхностное натяжение. Дифференциальное поднятие ртути в двух капиллярах различных диаметров наблюдалось через стеклянные окошки. Измерение до 2500 кг/см² показало уменьшение поверхностного натяжения на границе ртуть—вода. Полная работа ещё не опубликована, но она доступна в виде диссертации.

Лейпунский и Франк³⁹⁷ нашли, что скорость схватывания тиксотропных коллоидов гидрата окиси железа уменьшается при давлении 2000 ат. Эффект особенно заметен в свежих гелях при низкой концентрации электролита и приписывается изменению условий адсорбции на поверхностях мицелл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

365. H. Jellinek, *Zschr. f. Phys.* **66**, 543 (1930). Проникновение газа в металл при высоком давлении.
366. В. В. Ипатьев и В. И. Тихомиров, *Журн. Общ. Химии* **1**, 736 (1931). Диффузия газов под давлением.
367. T. C. Poulter a. R. O. Wilson, *Phys. Rev.* **40**, 877 (1932). Проницаемость стекла и плавленого кварца по отношению к эфиру, алкоголю и воде при высоком давлении.
368. T. C. Poulter a. L. Uffelman, *Physics* **3**, 147 (1932). Проникновение водорода в сталь при высоких температурах и давлениях.
369. N. P. Inglis a. W. Andrews, *Engineering* **136**, 613 (1933). Влияние водорода на различные стали при высоких давлениях и температурах.
370. Д. В. Алексеев и В. В. Остроумов, *Журн. Прикл. Химии* **6**, 621 (1933). Влияние водорода на сталь при повышенных температурах и давлениях.
371. H. L. Maxwell, *Penn. State Coll. Bull. No.* **18**, 128 (1935). Влияние газов на железосодержащие материалы при высоких температурах и давлениях.
372. C. J. Smithells and C. E. Ransley, *Proc. Roy. Soc.* **157**, 292 (1936). Диффузия газов через металл. IV. Диффузия кислорода и водорода через никель при очень высоких давлениях.

373. П. С. Перминов и Б. Ф. Вьюнов, Коррозия **4**, 229 (1938). Диффузия водорода через железо при высоких давлениях.
374. G. Welter a. J. Mikolajczyk, Wiad. Inst. Metall. Metaloz. **5**, 105 (1938). Непроницаемость металлов и сплавов при высоких давлениях и зависимость её от условий литья.
375. C. J. Smithells, Nature **139**, 1113 (1937). Проникновение водорода в металл.
376. P. K. Frölich a. A. White, Ind. Eng. Chem. **22**, 1058 (1930). Адсорбция метана и водорода на угле при высоком давлении.
377. A. V. Antropoff, Zschr. f. Elektrochemie **39**, 616 (1933). Адсорбция азота углём при высоких давлениях.
378. A. S. Coolidge, J. Am. Chem. Soc. **56**, 554 (1934). Адсорбция при высоких давлениях. I.
379. A. S. Coolidge, J. Am. Chem. Soc. **56**, 561 (1934). Адсорбция при высоких давлениях. II.
380. И. Р. Кричевский и Р. С. Кальварская, Acta URSS **13**, 49 (1940). Адсорбция газов под давлением.
381. А. М. Розен, Д.А.Н. **41**, 296 (1943). Адсорбция из растворов при высоком давлении.
382. G. Welter, Metallwirtschaft **10**, 475 (1931). Опыты по кристаллизации под давлениями до 20 000 ат.
383. W. Trzebiatowski, Zschr. f. phys. Chemie **169**, 91 (1934). Прессование тонко измельченных металлических порошков. III.
384. L. R. Van Wert, Preprint of Am. Soc. for Metals, New York City (1934). Влияние высокого гидростатического давления на старение.
385. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **47**, 393 (1935). О влиянии небольших примесей на упругие постоянные, в особенности сжимаемость цинка.
386. Я. П. Селицкий и В. Г. Кузнецов, Металлург **12**, 130 (1937). Старение дюралюминия под высоким давлением.
387. G. Tamman u. H. Hartmann, Zschr. Metallkunde **29**, 88 (1937). Влияние гидростатического давления на твердение дюралюминия.
388. P. A. Thiessen u. W. Kirsch, Naturwiss **26**, 387 (1938). Кристаллизация каучука под давлением.
389. T. C. Poulter, J. Appl. Phys. **9**, 307 (1938). Сверхвысокие давления и их важность в исследовании инженерных проблем.
390. T. C. Poulter, Oil Gas. J. **36**, 47 (1937). Некоторые исследования жидкостей и твердых тел под давлениями.
391. W. D. Jones, Metals and Alloys **9**, 125 (1938). Возможности применения высоких давлений в металлургии порошков.
392. И. Н. Ефремов, Я. П. Селицкий и П. И. Георгиевский, Металлург **13**, 20 (1938). Влияние высокого давления на превращения углеродистой стали.
393. А. А. Бочвар, И. П. Величко и Я. А. Величко, Изв. Акад. Н. СССР № **5**, 13 (1940). Влияние высоких давлений на свойства медных сплавов в процессе кристаллизации.
394. А. А. Бочвар, Изв. Ак. Наук СССР № **7**, 27 (1940). Кристаллизация сплавов под давлением в зависимости от состава сплавов.
395. R. W. Goranson, Sci. Mo. **51**, 524 (1940). Действие сверхвысоких давлений на физические свойства.
396. L. V. Heilgrin, Phys. Rev. **59**, 921 (1941). Аппаратура для изучения поверхностного натяжения при высоких давлениях.
397. О. И. Лейпунский и П. Е. Франк, ЖФХ. **15**, 504 (1941). Поведение тиксотропных коллоидов под давлением. I. Желатинизация гидратов окиси железа под давлением.

(Окончание в следующем выпуске.)