# новейшие работы в области высоких давлений \*)

# П. В. Бриджмен

### СОДЕРЖАНИЕ

Влияние давления на термические эффекты						_		346
Электрические эффекты высокого давления .								350
Магнитные эрфекты при высоком давлении .			i					370
Оптические эффекты высокого давления				•				373
Влияние давления на химические реакции	:	Ċ				·		380
Влияные давления на биологические эффекты								394

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ЗФФЕКТЫ

Любое отделение термического эффекта от механического в значительной мере произвольно и является вопросом удобства. Действительно, все P-V-T соотношения и фазовые переходы, описанные в предыдущих разделах как механические эффекты, с равным правом могли быть описаны и как термические. В данном разделе будет обсукдено сравнительно мало таких работ, принадлежность которых к нему ясно подтверждалась бы их названием.

# 1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Если известна полностью зависимость *P-V-T*, то изменение теплоемкости с давлением можно найти термодинамически дифференцированием, и это наиболее обычный метод перехода. Кроме того, имеются, главным образом для газов, и прямые экспериментальные измерения теплоемкости под давлением.

Хокстон  $^{398}$  сравнил значения для теплоёмкости кислорода и воздуха при  $26^{\circ}$  и между 20 и 100 аm, вычисленные из P-V-T-данных с найденными экспериментально.

По его мнению, дифференцирование *P-V-T*-данных настолько ненадёжно, что следует предпочесть экспериментальные данные. Воркман <sup>399</sup> описал новый динамический метод для измерения теплоёмкости

<sup>\*)</sup> Окончание. См. УФН, т. XXXI, вып. 1, стр. 53, вып. 2, стр. 210. P. W. Bridgman. Reviews of Modern Physics, 18, № 1,1 (1946).

и применил его к кислороду при  $26^{\circ}$  до  $100 \, am$ . Крейз и Маккей  $^{400}$  описали динамический метод для определения теплоёмкости газов при давлениях до  $1000 \, am$  и применили его к азоту до  $200 \, am$ .

Ньюитт  $^{401}$  по данным о вэрывах смесей окиси углерода и водорода с воздухом при начальных давлениях до 170 am вывел значения молекулярной теплоёмкости азота, водяного пара и двуокиси углерода до  $3000^{\circ}$  С.

Воркман  $^{402}$  определил при помощи своего динамического метода теплоёмкость кислорода, азота и водорода до  $60^\circ$  и  $130~\kappa z/c m^2$ . При любой постоянной температуре  $C_p$  растёт приблизительно линейно с плотностью, причём это увеличение нзименьшее для водорода  $(4^0/_0)$  для максимального давления) и наибольшее для кислорода  $(20^0/_0)$ . Годнев  $^{403}$  добился хорошего совпадения экспериментальных и расчётных данных  $C_p$  для кислорода до 200~am. Воркмзн  $^{404}$  экспериментально определил  $C_p$  для двуокиси углерода до  $65,3~\kappa z/c m^2$  и нашёл, что  $C_p$  сильно зависит от температуры.  $C_p$  для гелия не изменяется значительно при давлениях между 10~и  $120~\kappa z/c m^2$ .

Голубев и Кульчицкий  $^{405}$  определили теплоёмкость газообразных смесей  $3H_2+N_2$  вплоть до нескольких сот атмосфер между 25 и  $100^{\circ}$ . Теплоёмкость растёт с давлением в большей степени при низких температурах. Здесь имеется совпадение между экспериментом и вычислением вплоть до 200 ат и расхождение в дальнейшем.

Злуницын  $^{406}$  определил теплоёмкость хлористого аммония и бромистого аммония до  $1425~\kappa z/cm^2$ . Я знаком со статьёй только по аннотации, и сравнение с оригиналом является желательным. Измерения теплоёмкости были сделаны в пределах  $0.01^{\circ}$  от точки разрыва; разрыв, повидимому, конечен и указывает на фазовый переход. Для  $NH_4Cl$  температура точки разрыва снижается на  $14^{\circ}$  при 1525~am, а для  $NH_4Br$  на  $28^{\circ}$  при 1430~am.

Это совершенно противоречит моим результатам. Я нашёл, что точка разрыва повышается с давлением для хлорида и снижается для бромида. Возможно, что в аннотации спутан разрыв второго рода, который при атмосферном давлении имеет место ниже  $0^{\circ}$  С, с фазовым переходом, происходящим при температуре выше  $100^{\circ}$ . Во второй работе Злуницын  $^{407}$  измерил теплоёмкость  $NH_4J$  между — 60 и  $10^{\circ}$  для четырёх давлений до  $1550~\kappa z/c.m^2$  и из термических данных определил смещение температуры точки Кюри (переход второго рода?) и точки фазового перехода с давлением. Первая точка снижается, а вторая растёт. В последнем случае эти результаты находятся по крайней мере в качественном согласии с моими данными.

Трапезникова и Милютин  $^{408}$  измеряли теплоёмкость СН $_4$  и СD $_4$  при давлениях до 2000  $\kappa r/c m^2$  и при температурах от 12 до 30° K, т. е. твёрдой фазы. СН $_4$  имеет две аномалии: первая смещается от 20°,6 K до 30° K при 2000  $\kappa r/c m^2$ , а вторая от 18°,5 K до 27° K при том же повышении давления.

 $\mathrm{CD_4}$  при 1  $\kappa z/c m^2$  эквивалентен  $\mathrm{CH_4}$  при 1410  $\kappa z/c m^2$ , пока это касается первой аномалии. Термические аномалии связаны с аномалиями плотности.

Матвеенко 409 написал теоретическую статью, в которой даёт метод экстраполяции данных по сжимаемости водорода, азота, метана и азото-водородных смесей до высоких температур и давлений и вычисления теплоёмкости.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 398. L. G. Hoxton, Phys. Rev. 36, 1091 (1930). Заметки об изменении теплоёмкости газов с давлением, выведенным из данных по сжимаемости.
- 399. Е. J. Workmann, Phys. Rev. 36, 1183 (1930). Новый метод измерения изменения теплоёмкости газов ( $C_p$ ) с давлением.
- 400. N. W. Krase a. B. H. Mackey, J. Am. Chem. Soc. **52**, 108 (1930). Теплоёмкость газов или высоких дардениях.
- Теплоёмкость газов при высоких даглениях. 401. D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc. 125, 119 (1929). Молярные теплоёмкости при высоком давлении.
- 402. Е. J. Workmann, Phys. Rev. 37, 1345 (1931). Изменение тенлоёмкости  $(C_p)$  кислорода, азота и водорода с давлением.
- 403. И. Н. Годнев, Жури. общ. хим. I, 634 (1931). Теплоёмкость газов при высоких давлениях.
- 404. Е. J. W от k m a nn, Phys. Rev. 38, 587 (1931). Изменение  $C_p$  двуокиси утлерода с температурой при давлении 65,3  $\kappa \epsilon/c m^2$ ; теплоёмкость телия кокфункция давления.
- 405. Й. Ф. Голубев и Н. В. Кульчицкий, Жури, хим. пром. 15, 36 (1938). Теплоёмкость азото-водородной смеси (3H<sub>2</sub>-[-N<sub>2</sub>) при высоких давлениях.
- С. А. Злуницыи, Жури. экси. теор. физ. 8, 794 (1938). Теплоёмкомтьбромистого аммония и хлористого аммония под давлением.
- **407.** С. А. Злупицып, Жури. экси. теор. физ. **9**, 72 (1939). Теплоёмкость  $\mathrm{NH_4J}$  под давлением.
- 408. О. Н. Трапезникован Г. А. Милютин, Nature, 144, 632 (1939)... Теплоёмкость метана под давлением.
- А. А. Матвеенко, Жури, хим. пром., 16, 23 (1939). Определение тевлоёмкости газов при высоких давлениях.

# 2. РАЗЛИЧНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Саундерс <sup>410</sup> неследовал (теоретически) естественную конвекцию при высоких давлениях; применив размерный анализ, он показал, как конвекция в больших системах может быть получена из экспериментов на малых моделях при увеличении давления среды (воздуха). Результаты даны до 700 ат, причём использованы данные Мичельса и Гибсона по вязкости воздуха в зависимости от давления, но автор предупреждает, что данные свыше 100 ат следует применять осторожно вследствие того, что неизвестно, как возрастает теплопровольность воздуха с давлением, которая ещё не измерена.

Бассе,  $^{411}$  измерил расход энергии, необходимый для поддержания спирального нагревающего элемента, расположенного вдоль оси цилиндрической бомбы, при температуре в  $600^{\circ}$  С в атмосфере водорода или азота при различных давлениях до  $6000~\kappa z/cm^2$ . Расход энергии растёт с давлением с постоянно уменьшающейся скоростью, возможно асимитотически в случае азота, и при максимальном давлении на  $62.5^{\circ}/_{\circ}$  больше для водорода, чем для азота. Бассе считает, что при наивыещих давлениях главная часть потерь обусловлена конвекцией; он отмечает, что потери приблизительно пропорциональны общей массе среды.

Гузак <sup>412</sup> экспериментально построил энтальпийную диаграмму для азота в пределах давлений от 60 до 200 ат и при температурах от 115° до 292° К. До 60 ат его результаты совпадают с результатыми Горного бюро (Bureau of Mines).

Старр 413, работая в моей лаборатории, определил влияние давления в 12 000 кг см2 при комнатной температуре на теплопроводность ряда метадлов. Он значительно улучшил методику, с которой я работал прежде; я употреблял два метода: один для металлов с низкой проводимостью и другой для металлов с высокой проводимостью. Последний метод не давал уловлетворительных результатов.

- Улучшенный метод Старра для очень теплопроводных металлов исключает несколько источников опшбок моего метода и показывает опшбочность моих выводов о том, что для таких металлов отношение Видеманна-Франца между электропроводностью и теплопроводностью может как увеличиваться, так и уменьшаться с давлением. Старр нашёл для меди, серебра и золота, что отношение теплопроводности к электропроводности увеличивается приблизительно на  $1^0/_0$  до  $10.000~\kappa z^2 c x^2$ .

Аллен и Ганз 414 исследовали влияние давления на теплопроводность белия П. Давление в этом случае было по необходимости ограничено интервалом до 25 кг/см². Известно, что кажущаяся теплопроводность является функцией граднента температуры. Работая с постоянным перепадом в 0,001° на см, они нашли, что ниже 1,63° К для теплопроводности коэффициент давления положителен, а выше отрицателен. Объяснение является сложным и связано некоторым образом с передачей массы жилкости.

Буденгольцер, Седж и Леси  $^{415}$  измерили коэффициент Джоуля-Томсона для метана между 70 и  $220^{\circ}$  F при шести давлениях между 20 и 175 am и дали таблицы различных термодинамических функций, которые могут быть вычислены из коэффициента Джоуля-Томсона.

Эти же авторы 416 определили для тех же параметров коэффициент Джоуля-Томсона для трёх смесей этана и метана.

Джиллиленд и Люк  $^{417}$  разработали метод расширения для определения энтальний и измерили энтальнию бензола до 200~am и  $290^{\circ}$  С, т. е. до температуры в 1,2 раза больше критической.

Воларович <sup>4,8</sup> определил влияние нагрева различных пород и минералов до 1100° при давлениях до 1000 ат. Вулканические породы не показали изменений. Осадочные породы изменяли цвет и микроструктуру тем больше, чем выше было давление. Родохрозит окислялся и превращался в пиролюзит.

Буденгольцер, Боткин, Седж и Леси  $^{419}$  измерили көэффициент Джоуля-Томсона для трёх смесей метана и пропана между 70 и  $310^{\circ}$  Р до  $105~\kappa z/c.u^2$  и вычислили парциальные энтальпии метана и пропана в их смесях.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 410. О. A. Saunders Engineering, 138, 436 (1934). Естественная конвекция при высоких давлениях.
- 411. J. Basset, Comptes rendus, **203**, 1338 (1936). Теплопередача в азоте и водороде под давлениями до 6000 кг/см².
- 412. И. М. Гузак, Physik. Zschr. Sowjetunion 11, 60 (1937). Энтальпийная диаграмма азота от 60 до 200 ат.
- 413. C. Starr, Phys. Rev. 54, 210 (1938), Коэффициент давления теплопроводности металлов.
- 414. J. F. Allen a. E. Ganz, Proc. Roy. Soc. 171, 242 (1939). Влияние давления на теплопроводность жидкого гелия II.
- 415. R. A. Budenholzer, B. H. Sage a. W. H. Lacey Ind. Eng. Chem. 31, 369 (1939). Фазовые равновесия в углеводородных системах. Эффект Джоуля-Томсона для метана.
- 416. R. A. Budenholzer, B. H. Sage a. W. H. Lacey. Ind. Eng. Chem. 31, 1288 (1939). Фазовые равновесия в углеводородных системах. Эффект Джоуля-Томсона для смесей метана и этана.
- 417. E. R. Gilliland a. R. V. Lukes, Ind. Eng. Chem. **32**, 957 (1940). Влияние давления на энтальпию бензола.
- 418. М. П. Воларович, Труды Третьего совещания экспер. мин. и Петрогр. Ин-та геол. наук СССР 45—54 (1940). Нагревание минералов и пород при давлениях до 1000 ат.
- 419. R. A. Budenholzer, D. E. Botkin, B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 34. 878 (1942). Фазовые равновесия в углеводородных системах. Эффект Джоуля-Томсона для системы метан—пропан.

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЗФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

# 1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Было написано много теоретических работ, в которых применялись методы волновой механики при попытках объяснить влияние давления на сопротивление. Однако это не входит в наши задачи, и поэтому мы не будем останавливаться на этих работах, за исключением краткого резюме в конце данного раздела.

За исключением моих собственных работ, имеется сравнительно мало новых экспериментальных работ в этой области, причём большинство из них носит случайный характер. Из этих случайных работ

следует отметить работы лаборатории Мичельса. Мичельс и Ленсен  $^{420}$  провели очень тщательное исследование влияния тем пературы отжига (до  $400^{\circ}$ ) на изменение электросопротивления чистого золота с давлением до  $200 \ \kappa z/c m^2$ . Это исследование было без сомнения вызвано желанием испытать пригодность золота в качестве материала для изготовления прецизионного манометра сопротивления.

В конце периода, охватываемого моей книгой, Мичельс написал статью о влиянии давления на эдектрическое сопротивление, в которой он подчеркнул нерегулярность изменения сопротивления с давлением, могущую быть вызванной соответствующей обработкой; повидимому, в это время считали, что изменение сопротивления не годится для точных измерений. Дух работы Мичельса и Ленсена противоположный, а именно найти, не может ли поведение сопротивления с давлением в соответствующих условиях быть использовано для точных измерений.

Мичельс и Ленсен нашли изменение сопротивления на  $4^{\circ}/_{0}$  вследствие отжига и увеличение коэффициента давления на  $3^{\circ}/_{0}$ ; всегда после первого приложения давления к отожжённому материалу наблюдается заметный гистерезис сопротивления по давлению.

Влияние давления было изучено при четырёх температурах от 25 до 100° и даны полные таблицы результатов.

Большая часть этой работы с зэлотом была воспроизведена в докторской диссертации Ленсенз  $^{421}$ ; также были сделаны дополнительные измерения с манганином до  $1000~\kappa z/cm^2$ . Тщательно была исследована процедура нормализации, которая состояла в многократном сжатии и прогреве материала; в циклах сжатия до  $1000~\kappa z/cm^2$  была получена стабильность нуля в  $1/20~\kappa z/cm^2$  и для циклов в  $2000~\kappa z/cm^2$  в  $1/10~\kappa z/cm^2$ .

Мичельс и ван Санте 422 измерили влияние давления, в их обычном интервале давлений, на три сплава никеля и железа между 25 и 125° С. Коэффициент давления уменьшался более чем в три раза при повышении температуры и проходил через заметный максимум при возрастании содержания никеля при  $45^{0}/_{0}$  никеля.

Фишер 423 измерял изменение коэффициента давления для Рb, W, Mo, Cu, Fe и константана вплоть до температуры жидкого водорода. Он достигал 150 кг/см². Давление создавалось сжатым водородом из баллона. В сбщем он нашёл заметное увеличение коэффициента давления с уменьшением температуры, и, удивительным образом, это увеличение является наибольшим для металлов с наивысшей характеристической температурой; так, коэффициент для вольфрама при 20° К возрастает в три раза по сравнению с комнатной температурой.

Мои позднейшие измерения не подтвердили его численных данных; я думаю, что его давления были слишком малы, чтобы дать точные результаты. Измерения слишком трудны для таких небольших изменений давления, как эти.

Браунбек  $^{424}$  измерил электрическое сопротивление ртути под давлением её паров до  $600^{\circ}$ . В том же году Бирч  $^{425}$  опубликовал свою-

докторскую диссертацию под монм руководством, в которой было определено сопротивление жидкой ртути между 0 и  $1200^{\circ}$  и при давлениях до  $4000~\kappa z/cm^2$ . Ртуть находилась в кварцевом капилляре, обвитом нагревательной проволокой и помещённом в автоклав. Темнература измерялась термопарами, введёнными в сосуд высокого давления.

В работе приведены таблицы для сопротивления, а также для температурного коэффициента и кээффициента давления в пределах нараметров измерений. Эти три величины возрастают с увеличением температуры и уменьщаются с ростом давления.

На верхней границе интервала было определено также сопротивление пара. Критическая точка, определённая экстраполяцией, равна  $1460 + 20^{\circ}$  С и 1640 + 50 кг/см².

Бассе  $^{426}$  определил сопротивление стержня из окиси циркония, содержащег  $> 10^0/_0$  окиси тория и  $10^0/_0$  окиси итрия, при температуре  $900^{\circ}$  С и давлениях до  $4000~\kappa z/c m^2$ . Максимальное давление увеличивает сопротивление с 4300~om при атмосферном давлении до 1~500~000~om.

Иост и Нелеп  $^{427}$  измерили сопротивление AgCl и AgBr при  $300^{\circ}$  С до 300 am. Сопротивление увеличивается с давлением; коэффициент давления хлорида  $2.5 \cdot 10^{-4}$  и бромида  $3.5 \cdot 10^{-4}$ . Они дали теоретическое выражение, согласующееся с точностью до  $25^{\circ}/_{\circ}$  с экспериментальными данными.

Холмс и Аллен 428 измерили сопротивление монокристалла селена до 700 кг/см². При малых выдержках обнаружен заметный гистерезис, исчезающий при продолжении опыта до 30 минут или дольше. В этих условиях сопротивление уменьшается линейно с давлением, причём коэффициент равен 3,1·10 4. Это, повидимому, наибольший из известных коэффициентов.

Кен в уже отмеченной  $^{350}$  статье о фазовой диаграмме бинарных сплавов натрия и калия привёл данные относительно изменения сопротивления до  $10\,000~\kappa z/cm^2$  жидких натрий-калиевых сплавов для четырёх характерных составов. Это — «измеренные» сопротивления, включающие сжимаемость стеклянного капилляра. Сопротивление уменьшается с увеличением давления, и коэффициент заметно меньше, чем для чистых компонент. Кен предполагает, что жидкий сплав, богатый калием  $(85,5^0/_0)$ , может иметь минимум сопротивления при давлении, значительно меньшем, чем  $25\,000~am$  — давление, при котором имеет минимум чистый калий.

Вильсон в связи с его уже отмеченными  $^{240}$  измерениями влияния давления на переход упорядоченной фазы в неупорядоченную в сплавах даёт многочисленные графики для сопротивления в зависимости от температуры и давления до  $10\,000~\kappa c/cm^2$  для четырёх сплавов. Этн сплавы: CuAu, Cu<sub>3</sub>Au, CuZn и Cu<sub>4</sub>Zn. Сопротивление всех сплавов уменьшается с давлением. За исключением областей с внутренними изменениями, сопротивление изменяется примерно линейно

с давлением. Во всех случаях коэффициент давления растёт с температурой с увеличивающейся скоростью (кривая вогнута вверх). В случае Си $\Delta$ и и Си $_3$  $\Delta$ и имеется заметное ускорение роста выше 250°. Нужно напомнить, что для чистых металлов коэффициент давления почти независим от температуры.

Минц  $^{429}$  измерил сопротивление различных углеродистых веществ, искусственного графита, кокса, нефтяного кокса и антрацита между 20 и  $2100^{\circ}$  до  $350~\kappa z/c M^2$ .

Высокие давления снижают влияние температуры. Результаты, как объяснено, зависят от ионизации в микроскопических трещинах.

Лазарев и Кан  $^{430}$ , уже описанным в разделе техники методом $^{12}$ , изучили влияние давления до  $1750~\kappa c_1 c m^2$  на переход олова и индия в сверхпроводящее состояние. Температура сверхпроводимости олова при  $1750~\kappa c_1 c m^2$  снижается на  $0^{\circ}$ ,095; коэффициент давления, который можно получить из этих данных, совпадает со значением, найденным Кизомом при более низком давлении, так что эффект, повидимому, пинейно зависит от давления. Для индия были получены только предварительные данные.

Необходимо отметить здесь две работы из лаборатории Мительса  $^{498,493}$ , которые будут рассмотрены подробно позже в связи с другими вопросами и в которых измерение влияния давления на с противление было выполнено для определения смещения точки Кюри. В этих статьях приведены полные данные для влияния давления  $(2650\ am)$  в интервале температур, охватывающих область Кюри, для  $(2650\ am)$  в интервале температур, охватывающих область Кюри, для  $(2650\ am)$  в интервале температур, охватывающих область Кюри, для  $(2650\ am)$  в интервале температур, охватывающих область Кюри, для  $(2650\ am)$  в  $(2650\ am)$  в (265

Моя работа в этой области проводилась в ранние годы этого периода в обычном интервале до  $12\,000~\kappa z/c M^2$ , а позднее до  $30\,000~\kappa z/c M^3$ . Ещё не была разработана техника измерения сопротивления при более высоких давлениях; трудности состояли в необходимости подобрать подходящую передающую среду и изолировать выдерживающие напряжения электровводы.

В 1931 г. 177 я опубликовал измерения влияния давления на сопротивление TiN и TiC; сопротивление обоих веществ уменьшается с давлением, причём это уменьшение необычно мало и в пределах ошибки опыта линейно. В этой же работе было определено влияние давления на сопротивление монокристалла магния в различных кристаллографических направлениях. Сопротивление падает с давлением и может быть выражено обычным уравнением второй степени по давлению. Коэффициент давления почти одинаков в обоих кристаллографических направлениях, причём он немного выше в направлении, перпендикулярном к гексагональной оси. Приблизительного равенства в двух направлениях можно было бы ожидать вследствие того, что структура кристалла магния — это плотно упакованные шары. Однако небольшие

<sup>5</sup> УФН, т. XXXI, вып. 3.

отклонения от изотрошии имеются в ненормальном направлении, и сопротивление имеет наименьшее значение перпендикулярно плоскостям спайности, т. е. параллельно гексагональной оси.

В 1932 г. 181 было измерено влияние давления на элементы Cb, Rh, Ru, Cr и As и сплавы серебра с золотом. Первые три элемента дают нормальное уменьшение сопротивления с давлением, причём значение коэффициента давления соответствует нормальной величине для высокоплавких металлов. Хром даёт заметные аномалии, обнаруживаемые только у очень чистого металла; ранее я измерял сопротивление хрома пониженной степени чистоты и не нашёл никаких аномалий. Кривая изменения сопротивления чистого хрома с температурой при атмосферном давлении имеет S-образную форму с минимумом и максимумом, расположенными рядом, вблизи 0°, и очень напоминает кривую удельного объёма воды в области значительного переохлаждения. Сопротивление уменьшается при всех температурах с увеличением давления, но благодаря характеру этих кривых при атмосферном давлении получается сложное пересечение кривых. Влияние давления на сопротивление было измерено между — 80 и 90°. Коэффициент давления имеет резкий максимум при -- 40°, где он почти в два раза больше, чем при наивысшей температуре. Был также исследован в трёх различных ориентациях монокристали мы шьяка. Эффект очень неправилен и невоспроизводим. Имеются явно выраженные временные эффекты, иногда настолько большие, что начальное приложение давления вызывает увеличение сопротивления вместо уменьшения, как это происходит после установления более или менее стационарного состояния. Зависимость между давлением и сопротивлением может быть выражена приблизительно тремя прямыми линиями с разными наклонами, как и зависимость между объёмом и давлением. Влияние давления на сопротивление, наименьщее для той ориентации, в которой гексагональная ось перпендикулярна направлению тока.

Действие давления на три сплава золота и серебра не даёт ничего необычного; сопротивление уменьшается с давлением и может быть выражено обычным уравнением второй степени. Для составов 50:50 коэффициент меньше, чем для других составов. Сопротивление не обнаруживает небольших аномалий, как это было найдено для влияния давления на объём; в общем такие аномалии заметно меньше для сопротивления, чем для объёмных изменений, частично, вероятно, вследствие большей чувствительности объёмных измерений.

В 1932 г. <sup>431</sup> я опубликовал исследования по влиянию давления до 7000 кг/см<sup>2</sup> при температурах вплоть до температуры жидкого кислорода 90° К на сопротивление следующих пятнадцати металлов: Рb, Mg, Al, Ag, Au, Cu, Ni, Fe, Pd, Cb, Pt, Rh, Mo, Та и W. Давление передавалось гелием, главным образом, вследствие того, что любое другое вещество замерзает при таких температурах и давлениях.

Имелись значительные трудности в технике, главным образом, в связи с утечкой гелия вследствие механического несовершенства стали. Электроподводка к образцу была осуществлена через соединительную трубку на блоке, в котором изоляция находилась при комнатной температуре. В общем, коэффициент давления сопротивления возрастает при низкой температуре, но в значительно меньшей степени, чем это было найдено Фишером 423, причём не совпадает характер изменения в зависимости от металла. Фишер нашёл наибольшие увеличения для вольфрама и тантала, тогда как я нашёл уменьшение для этих двух металлов. Я уже указывал, что это объясняется и применением Фишером низких давлений, и отсутствием при этих условиях нормализации. (Нормализация не происходит и при давлениях, в несколько раз бо́льших, чем применённые Фишером.)

Два вопроса интересны в связи с влиянием давления на сопротивление при низких температурах; вызывает ли давление состояние сверхпроводимости при более высоких температурах, чем обычно, и можно ли считать, что подозреваемый минимум сопротивления будет наблюдаться при более низких давлениях при снижении температуры. Измерения дали отрицательный ответ на оба вопроса.

Вслед за исследованием сопротивления пятнадцати металлов (большинство из них кубической системы) при низких температурах было проделано измерение 432 сопротивления семи некубических монокристаллов по разным ориентациям в том же интервале температур и давлений. Это были Zn, Cd, Sn, Bi, Sb, As и Те. За исключением теллура, который не является металлом, влияние на шесть металлов такое же, какое было обнаружено раньше: при низких температурах коэффициент давления арифметически больше, будь он положительным или отрицательным, чем при высоких температурах. Что же касается различия влияния по разным направлениям, то известно, что давление при обычных температурах сглаживает различие в сопротивлениях по разным направлёниям для цинка, кадмия и сурьмы и усиливает это различие для висмута и олова.

При низких температурах это сглаживание для первых трёх металлов становится менее заметным, но зато для двух последних различие растёт.

Влияние давления на теллур очень велико, и сопротивление при 12 000 кг/см² порядка одного процента от его значения при атмосферном давлении. В первом приближении логарифм сопротивления изменяется линейно с давлением; скорость уменьшения сопротивления с давлением значительно меньше при — 78 и — 182°, чем при 0 и 95°. Это вызывает пересечение кривых и изменение знака температурного коэффициента с ростом давления. Эти эффекты у теллура не зависят заметным образом от направления в кристалле.

В 1935 г.  $^{183}$  я опубликовал мои первые измерения в более широ-ком интервале давлений до 20 000 кг  $^{\prime}$ с. $^{\prime}$ с. $^{\prime}$ 2.

Аппаратура не отличалась радикально от той, на которой проводились эксперименты до  $12\,000~\kappa z/cm^2$ ; она была выполнена из значительно более крепкой стали и для большей прочности была сделана без всяких подводящих труб и боковых отводов.

Сопротивление золота, серебра и железа было измерено до  $20\,000~\kappa z/c M^2$  по сравнению с манганиновым манометром, чтобы получить подтверждение законности экстраполяции его показаний от  $12\,000~\kappa z/c M^2$ — области калибровки, до  $20\,000~\kappa z/c M^2$ .

Четыре металла — золото, серебро, железо и манганин показали согласующуюся экстраполяцию от  $12\,000$  до  $20\,000~\kappa e/c.m^2$ , откуда было сделано заключение о возможности линейной экстраполяции для манганина до  $20\,000~\kappa e/c.m^2$ , с ошибкой не более чем в долю процента.

Предполагая, что показания манганиновото манометра точны, мы измерили сопротивление трёх других веществ: чёрного фосфора, теллура и сульфида меди. Было известно, что влияние давления для этих веществ велико, и поэтому ощибка в показаниях манганинового манометра имела бы сравнительно мало последствий.

Как чёрный фосфор, так и теллур приближаются, если судить по сопротивлению, к поведению металлов: температурный коэффициент сопротивления меняет знак при высоком давлении, и имеются явные указания на то, что при более высоком давлении будет достигнут минимум сопротивления.

Сульфид меди явился первым полупроводником, исследованным при столь высоких давлениях. При  $30^\circ$  сопротивление уменьшается почти на  $10^0/_0$  при  $20\,000~\kappa z/c M^2$ ; влияние давления повторимо и обратимо, и существует резкий разрыв касательной при  $3000~\kappa z/c M^2$ , причём скорость уменьшения сопротивления с давлением выше  $3000~\kappa z/c M^2$  в десять раз меньше, чем ниже  $3000~\kappa z/c M^2$ . При  $75^\circ$  сопротивление также падает, но здесь имеются необратимые явления с медленными внутренними изменениями и крипом.

В 1935 г. <sup>182</sup> я также определил влияние давления до 12000 кг/см<sup>2</sup> на те же интерметаллические соедичения, которые были перечислены выше в связи с измерениями сжатия, и также на германий а сульфид серебра.

Сопротивление всех интерметаллических соединений, за исключением отмеченных ниже, уменьшается с увеличением давления, причём значение коэффициента того же порядка, что и для чистых металлов. Сопротивление  $Mg_3Al_2$  растёт с давлением при обеих температурах: коэффициент для  $Ag_5Zn_8$  численно необычно мал и отрицателен при  $30^\circ$  и положителен при  $75^\circ$ , тогда как для  $Ag_2Al$  он положителен при  $30^\circ$  и отрицателен при  $75^\circ$ . Большинство этих соединений обнаруживает сдвиг внутреннего равновесия, найденный также и при измерениях объёма.

Аномалии в изменении сопротивления, в общем, менее заметны, чем аномалии в изменении объёма при условиях экспериментов. Со-

противление германия растёт с давлевием, со скоростью, увеличивающейся с давлением, и с заметными отклонениями от уравнения второй степени; увеличение при  $12\,000~\kappa z/cm^2$  порядка  $25^0/_0$ . Сопротивление сульфида серебра сильно уменьшается с увеличением давления, доходя при  $12\,000~\kappa z/cm^2$  до 0.001 от его значения при атмосферном давлении.

Логарифм сопротивления является почти линейной функцией давления.

В 1938 г.  $^5$  я опубликовал измерения по влиянию давления до 30 000  $\kappa z/c m^2$  при 30 и 75° на сопрогивление следующих восемналцати металлов Cu, Ag, Au, Fe, Pb, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Hg, Bi, Zn, Sn и Te.

Последние четыре металла были исследованы для двух направлений относительно монокристалла.

Давление измерялось на основании линейной экстраполяции показаний манганинового манометра; так как отклонения от линейности изменений сопротивления для этих металлов велики, то ошибки экстраполяции играют сравнительно малую роль.

Сопротивление сравнительно твёрдых металлов—Си, Ag, Au и Fe—оказалось таким, как и можно было ожидать по экстраполяции от 12 000 кг/см². Однако уравнение второй степени не соблюдается, причём, если вещество имеет минимум сопротивления при высоком давлении, то он наблюдается при более высоком давлении, чем это следует из экстраполяции по уравнению второй степени, применимому до 12 000 кг/см².

Для других металлов экстраноляция от  $12\,000~\kappa c\,cm^2$  удаётся так плохо, что вряд ли она является целесообразной.

Предполагавщийся для калия минимум сопротивления был гайден при  $25\,400~\kappa z/c.u^2$ , т. е. почти на  $2000~\kappa z/c.u^2$  выше, чем это было определено экстраполяцией.

Минимум для натрия не был достигнут, хотя его предсказывали при давлениях ниже  $30\,000~\kappa e/c.u^2$ ; если он существует, то, повидимому, при давлениях выше, чем  $40\,000~\kappa e/c.u^2$ . Сопротивление рубидия продолжает увеличиваться за найденным ранее минимумом с возрастающей скоростью.

Сопротивление калышя, стронция и бария продолжает возрастать (кривизна обращена вверх) в новом интервале исследований, причём это возрастание для бария было прервано небольшим падением вблизи 17 000 кг/см², вследствие фазового перехода, когорый был обнаружен и волюметрически.

Цезий испытывает превращение около 23 000  $\kappa z'c v^2$ ; до и после него сопротивление возрастает с ростом давления. Уменьшение сопротивления с давлением поэтому кажется эффектом, возможно, и не связанным непосредственно с кристаллической решёткой.

Скачок сопротивления при превращении направлен вверх, а скачок объёма вниз. Это первый пример совершенно аномального эффекта;

обычно разрыв в сопротивлении по направлению совпадает с разрывом в объёме. Второй пример той же аномалии был найден позднее для висмута. При первом фазовом переходе висмута I в висмут II сопротивление падает, что является нормальным, но необычно сильно, порядка шести раз. Для второго перехода висмута II в висмут III сопротивление возрастает в 2,5 раза, что является ненормальным. У обеих модификаций II и III коэффициент давления отрицателен.

Сопротивление твёрдой ртути с давлением уменьшается в пределах, нормальных для мягких металлов в связи с их положением в периодической таблице.

По счастливой случайности измерения сопротивления позволили с необычайной точностью установить точку на кривой плавления ртути при давлении почти в два раза большем, чем максимальное давление прежних опытов. Кривая плавления ртути необычно пряма и может быть экстраполирована с большей, чем обычно, точностью. Точность экстраполяции по кривой плавления дала независимое подтверждение предположения о том, что линейная экстраполяции манганинового манометра даёт небольшую опибку.

При высоких давлениях меняется соотношение сопротивлений в разных направлениях для монокристалла динка, а именно, сопротивление вдоль гексагональной оси становится меньше, чем для перпендикулярных к ней направлений. В монокристалле олова сопротивление в обоих направлениях плавно уменьшается во всём интервале давлений, причём практически соотношение сопротивлений в разных направлениях не меняется.

Монокристалл сурьмы — это единственный известный пример металла, у которого сопротивление проходит через максимум при увеличении давления; этот максимум находится при тем более низких давлениях, чем более направление измерения приближается к перпенликуляру к оси кристалла. Давление максимума сильно зависит от температуры. Сопротивление монокристалла теллура уменьшается при 30 000 кг/см² почти в шестьсот раз; вероятно, что температурный коэффициент сопротивления изменит знак несколько выше 30 000 кг/см².

В 1939 г. 20 я сообщил результаты, опубликованные годом позже, по установлению постоянных точек давления для нового интервала (фазовые переходы висмута) и точно определил изменение сопротивления манганина. Оказывается, что при линейной экстраполяции от +7600 до 25 000  $\kappa r/c M^2$  давление получается на один или два процента меньше. Точный размер отклонения меняется в зависимости от образца манганина, и катушки нужно калибровать каждую в отдельности. Нужно заметить, что отклонение от линейности происходит в аномальном направлении и показывает, что кривая сопротивления в функции давления для манганина вогнута по отношению к оси давления вместо того, чтобы быть выпуклой, как во всех других известных случаях с положительным коэффициентом давления.

Наконец, нужно отметить попытки, в связи с опытами по сдвигу 350, довести предел измерения сопротивления до 50 000 кг/см2. Метод заключался в измерении сопротивления тонкого диска, помещённого между стальным пуансоном и прямоугольным стальным блоком. Были получены только грубые качественные результаты. Повидимому, в некоторых случаях, особенно у висмута, может быть очень больщое поверхностное сопротивление в сильно дезорганизованном поверхностном слое, по порядку в тысячи раз большее, чем сопротивление массивного диска. Эта поверхностная плёнка, несмотря на её неупорядоченное строение, способна показывать разрывы кривой сопротивления при проходе через полиморфные превращения. Сопротивление поверхностной плёнки заметно уменьшается с увеличением давления, хотя сопротивление массивного висмута растёт. С другой стороны, другие металлы могут иметь значительно меньшее поверхностное сопротивление; например, поверхностное сопротивление серебра практически исчезает при давлениях выше 40 000 кг/см2.

Следующее далее резюме теоретических объяснений влияния давления на электрическое сопротивление не претендует на полноту, а имеет целью попытаться только отметить природу рассматриваемых в работах явлений, не входя в аргументацию.

Хонда, Нишина и Хироне в 1932 г. <sup>433</sup> и Хонда и Хироне в 1938 г. <sup>434</sup> разбирали влияние давления на сопротивление, проверив свою теорию на моих данных.

Метод состоял в оценке эффекта давления на различные коэффициенты в уравнении Зоммерфельда для сопротивления. Они установили, что было получено достаточно хорошее совпадение с опытом, но, (повидимому, это совпадение не может служить аргументом в пользу предполагаемой ценности основной идеи, вследствие того, что конечное математическое выражение содержит две произвольные эмпирические констапты, одна из которых подобрана так, чтобы дать экспериментально определённый наклон кривой сопротивления в функции давления в начале этой кривой. Различие между их вычисленными значениями и экспериментальными данными растёт с увеличивающейся скоростью при увеличении давления.

Кроль  $^{435}$ , на основе теории Блоха-Пейерлса, вывел выражение для сопротивления как функции давления, содержащее нараметры решётки, сжимаемость и коэффициент Пуассона. Пренебрегая изменением коэффициента Пуассона с давлением, он получил значения для коэффициента давления серебра и золота, которые близки к экспериментальным данным, а также получил положительный знак для лития, но в общем совпадение не очень хорошее, и здесь могут быть ониибки порядка нескольких сот процентов. Франк  $^{436}$  занялся проблемой коэффициента давления для щелочных металлов, в частности,— различием между натрием и литием. Это различие он приписал различию формы кривых энергин в функции атомных расстояний для 2p и 2s электронов; для лития  $\Delta E$  уменьшается с уменьшением

атомных расстояний, а для натрия оно растёт. Он вычислил увеличение сопротивления лития при  $12\,000~\kappa r/cM^2$  с потрешностью в  $25^0/_0$ .

Теория указывает на возможную перемену знака коэффициента давления для натрия, на которую намекают эксперименты, а также на бесконечное сопротивление для лития при некотором конечном давлении, без особого наличия экспериментальных доказательств.

Мотт <sup>437</sup> разработал общую теорию сопротивления металлов с точки зрения волновой механики и специально применил её к влиянию давления. Его теория по существу приводит к выражению Грюнейзена, которое даёт удовлетворительное совпадение с экспериментом. Можно ожидать, что, в общем, коэффициент давления сплавов должен быть меньше, чем для чистых металлов, что подтверждается экспериментом. Он получил хорошее совпадение с экспериментом для эффекта при низких температурах (мои данные). Аномальный положительный знак для кальция и стронция объясняется особыми формами зон Бриллуэна, но трудно привести доказательства в пользу положительного знака для лития.

Ленсин и Мичельс <sup>488</sup> вывели выражение для зависимости сопротивления от давления, основанное на теории сопротивления Нордгейма (на основе волновой механики). Рассмотрено отдельно влияние давления на термическую часть сопротивления и часть, сохраняющуюся при абсолютном нуле. Что касается совпадения с опытом, то не достигнуто вполне определённых заключений, и конечная формула имеет слишком много произвольных констант.

Шаха <sup>489,440</sup> написал две статьи о влиянии давления. В первой он основывает свой анализ на жёсткой ионной модели Нордгейма с использованием экранированного кулоновского потенциала.

Он получил хорошее совпадение с экспериментом для серебра, золота и меди и, в общем, для металлов с низкой сжимаемостью. Сравнение с результатами Кролля показывает, что настоящий метод подхода должен быть предпочтён, в общем, методу Ферми; никакие методы, повидимому, не дают результатов для щелочных металлов.

В своей второй статье Шаха описывает применение деформируемой ионной модели Блоха; при обычных температурах он получает удовлетворительное совпадение с опытом для натрия, калия, серебра, золота, меди, никеля, свинца, палладия, платины и молибдена. Он нашёл, что при температуре жидкого воздуха коэффициент давления должен быть больше, что совпадает качественно, в общем, с моими результатами.

Увеличение сопротивления лития не может быть согласовано с теорией.

Грюнейзен 441 рассматривает применение его теории специально к моим измерениям при низкой температуре. Остаточное сопротивление, обязанно своим происхождением загрязнениям, вносит осложнения, которые требуют специального обсуждения.

Для чистых металлов теория даёт постоянство коэффициента давления и независимость его от температуры в области высоких температур. Теория приводит при низких температурах ко второму коэффициенту давления, значительно большему и также независимому от температуры, и к промежуточной переходной зоне. Это нормальное поведение может настолько измениться благодаря остаточному сопротивлению, что в некоторых случаях коэффициент давления может увеличиваться при увеличении температуры.

Достаточно хорошее совпадение получается с моими низкотемпературными данными, а также с некоторыми данными Фишера. Положительный коэффициент давления сопротивления находится вне сферы теории.

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

- 420. A. Michels a. M. Lenseen, Physica 2, 591 (1935). Влияние давления на электросопротивление холоднотянутой золотой проволоки в различных стадиях отжига и мягкой золотой проволоки.
- 421. М. Н. Lenssen (Amsterdam 1936). Диссертация. Влияние давления на электропроводность металлов.
- электропроводность металлов. 422. A. Michels a. J. W. van Sante, Physica 9,737, 1942. Влияние давления на сопротивление трёх ферромагнитных Fe—Ni сплавов.
- 423. Ulrich Fischer, Zschr.f. physik, Chemie, 8, 207 (1930). О зависимости электропроводности металлов от давления при низких температурах.
- 424. W. Braunbek, Physik. Zschr. 33, 830 (1932). Электропроводность ртути при высоких температурах и давлениях.
- 425. F. Вітсh, Phys. Rev. 41, 641 (1932). Электросопротивление и критическая точка ртути.
- 426. J. Basset, Comptes rendus 199, 38 (1934). Влияние давления на электросопротивление стерженька из нечистой окиси циркона на воздухе.
- 427. W. Jost u. G. Nehlep, Zschr. f. physik. Chemie. 34, 348 (1936). Зависимость ионной проводимости твёрдых тел от давления.
- 428. R. M. Holmes a. H. W. Allen, Phys. Rev. 55, 593 (1938). Влияние гидростатического давления на сопротивление монокристаллов селена.
- 429. Б. В. Минц. Цветные металлы 12, 65, 1940. Электропроводность углеродных материалов в зависимости от температуры.
- 430. Б. Лазарев и Л. Кан, Журн. эксп. и теор. физ. 14, 474 (1944). Измерения при высоких давлениях и низких температурах. II. Сверхпроводимость олова и индия при давлении 1750  $\kappa c/c m^2$ .
- 431. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **67**, 305 (1932). Коэффициент давления сопротивления пятнадцати металлов вплоть до температуры жидкого кислорода.
- 432. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 68, 95 (1933). Влияние давления на электросопротивление монокристаллов металлов при низких температурах.
- 433. К. Honda, Т. Nishina, a. T. Hirone, Sci. Rep. Toboku Imp. Univ. 21, 851 (1932). Теория изменения электросопротивления металлов, вызываемого гидростатическим давлением.
- 434. К. Ноп da and T. Hiron e, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Токуо-34, 1292 (1938). Дальнейшее развитие теории изменения электросопротивления металлов, производимого гидростатическим давлением.
- 435. W. Kroll, Zschr. f. Physik 85, 398 (1933). К теории зависимости электропроводности металлов от давления.

436. N. H. Frank, Phys. Rev. 47, 282 (1934). Влияние давления на электропроводность щёлочей.

437. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 46, 680 (1934). Проводимость металлов.

438. М. Н. Lenssena. A. Michels, Physica 2, 1091 (1935). Влияние давления на электросопротивление металлов.

439. N. K. Saha, Ind. J. Phys. 9, 623 (1935). Влияние давления на электросопро-

тивление металлов.

440. N. K. Saha. Trans. Nat. Inst. Sci. India 1, 125 (1936). Исследования по электронной теории твёрдого металла.

441. Е. Grüneisen, Ann. d. Physik **40**, 543 (1941). Изменение коэффициента давления сопротивления металлов с температурой.

#### 2. ВЛИЯНИЕ ЛАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Здесь имеются две статьи, из лаборатории Таммана, которые хронологически следует отнести к концу периода, охватываемого моей книгой; так как они не были реферированы там, то будут отмечены сейчас.

Тамман и Тофуате  $^{442}$  измерили сопротивление растворов шести кислот и аммиака до  $3000~\kappa z/cm^2$  ири  $0,\ 20$  и  $40^\circ$ ; коэффициент давления увеличения электропроводности, отложенный как функция концентрации, достигает максимума при концентрациях, которые выше для кислот, имеющих большую константу диссоциации. Коэффициент давления степени диссоциации увеличивается с концентрацией медленнее для тройных, чем для бинарных электролитов.

Давление увеличивает трение ионов, за исключением Н-и ОН-ионов, когда оно понижается.

Тамман и Романи  $^{443}$  измерили до  $3000~\kappa z/cm^2$  при  $20~\mathrm{H}~40^\circ$  электропроводность растворов различных концентраций NaOAc, KCN, BaCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>CN, NH<sub>4</sub>OAc и HCN. Увеличение электропроводности с возрастанием давления проходит через максимум для сильных электролитов, причём максимум тем слабее выражен, чем больше концентрация и выше температура. HgCl<sub>2</sub> не имеет максимума.

Если вводится поправка на зависимость вязкости от давления, то электропроводность почти не зависит от давления для сильных электролитов, что указывает на полную диссоциацию.

Адамс и Холл 444 измерили до 4000 бар при 0, 25 и 30° электропроводность разбавленных и концентрированных растворов NaCl и разбавленных растворов К<sub>«</sub>SO<sub>4</sub> и KCl.

Давление уменьшает электропроводность разбавленных растворов NaCl и увеличивает её для концентрированных растворов. При высоких давлениях электропроводность растворов NaCl проходит через максимум с увеличением концентрации. Моносзон и Плесков  $^{445}$  измерили влияние давления на растворы в аммиаке LiNO $_3$ , NaNO $_3$  и KNO $_3$ . Статья известна только по реферату, и детали работы не указаны.

Брандер 446 работал с растворами COs, OsNCaH4OH (CHCOsH)s, NaHCO, O2NC6H4ON., (CHCO2Na), K2SO4 if MgSO4.

Для солей одновалентных нонов  $R_n/R_0$  не зависит от концентрации. Изменение с давлением мало для "K, SO<sub>4</sub> и больше для MgSO<sub>4</sub>. Влияние давления на растворы СО, аномально велико. Зисман 447 измерил в моей лаборатории электропроводность при 30 и 75° до 11000  $\kappa z/c M^2$  следующих 0,01 N растворов в воде: HCl, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaF, NaBr, NaJ, Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, CaCl<sub>3</sub>, ThCl<sub>4</sub>, BaClo, KoFe (CN) a KoFe (CN) a.

Во многих случаях электропроводность имеет плоский максимум по давлению при низких давлениях; между 3000 и 8000 кг/см<sup>2</sup> электропроводность почти во всех случаях уменьшается линейно с увеличением давления и с одинаковой скоростью для всех растворов. Поведение КС1 исключительно. Максимум электропроводности не может быть всецело обусловлен изменением степени диссоциации с давлением. Уравнение Дебая-Гюккеля требует большого изменения нонного диаметра с давлением. Эдлер и Зейер 448 измерили электропроводность при 200 ат чистого трансформаторного масла. Закон Ома не соблюдается; на отклонения от закона Ома не влияет увеличение давления. При постоянном поле ток уменьшается экспоненциально с увеличением давления.

Фишер 449 сделал обзор работ с пятнадцатью сносками. Иост и Нелеп 450 опубликовали теоретические расчёты энергии неупорядоченности и набухания и обсудили также влияние давления на проводимость электролитов.

#### ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

442. G. Tammann u. W. Tofuafe, Zschr.f. anorg. Chemie 182, 353 (1929). Влияние давления на проводимость растворов вислот.

443. G. Tammann u. A. Rohmann, Zschr, f. anorg. all; em. Chemie 183.

1 (1929). Влияние давления на электропроводность растворов соли.

444. L. H. Adams a. R. E. Hall, J. Phys. Chem. 35, 2145 (1931). Влияние давления на электропроводность растворов хлористого патрия и других

электролитов.

- 445. А. М. Моносзон и В. А. Плесков, Жург. физ. хим. 3, 236 (1932), Физико-химические свойства растворов в сжиженных газах. IV. Электропроводность растворов интратов щелочных металлов в жидком аммиаке нод давлением.
- 446. Einar Brander, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. 6, Nr. 8, I (1932). Влияние давления на проводимость электролитов.
- 447. W. A. Zisman, Phys. Rev. 39, 151 (1932), Влияние давления на электропроводность водных растворов солей.
- 448. Ĥ. E d l e r u. O. Z e i g e r, Zschr. f. Physik 84, 356 (1933). Проводимость жидких диэлектриков при высоком давлении.

449. П. З. Филиер, Изд. Инст. хим. Акад. Наук УССР, 2, 303 (1935). Влияние

давления на электропроводность растворов. 450. W. Jost u. G. Nehlep, Zschr. f. physik. Chemie, **32**, 1 (1936). Теория электролитической проводимости и диффузии в кристаллах. ИІ. Вычисление энергий для нарушения упорядоченности и набухания. Влияние давления на электролитическую проводимость.

## 3. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОСТОЯННУЮ

Наибольшее количество работ в этой области было выполнено лабораториями Мичельса и Кейеса.

А. Мичельс и С. Мичельс  $^{451}$  измерили диэлектрическую постоянную азота до 150 am при 25, 75 и 125°, за исключением 1 и 25 am, где измерения были мало точны; они нашли, что выражение Клаузиуса-Мозотти ( $\varepsilon$  — 1) ( $\varepsilon$  — 2)( $^{1}/d$ ) является постоянным. Эти же авторы $^{452}$  измерили диэлектрическую постоянную двуокиси углерода до 1000 am между 25 и 150° С; эти пределы захватывают критическую область и немного выше и ниже её. Выражение Клаузиуса-Мозотти не зависит от температуры и имеет тенденцию уменьшаться с увеличением давления.

Мичельс, Джаснерс и Сандерс  $^{458}$  измерили диэлектрическую постоянную азота до 1000~am между  $25~ и 100^\circ$ . В этом пределе выражение Клаузиуса-Мозотти весьма постоянно. Мичельс, Сандерс и Шиппер  $^{454}$  измерили диэлектрическую постоянную водорода до 1425~am между  $25~ u 100^\circ$ ; выражение Клаузиуса-Мозотти постоянно в пределах ошибок опыта.

Мичельс и Клирекопер  $^{455}$  измерили диэлектрическую постоянную двуокиси углерода при 25, 50 и  $100^{\circ}$  до 1700 ат. Это было частичное повторение прежних измерений, со специальной целью увеличить точность в области малых плотностей. Было найдено, что выражение Клаузиуса-Мозотти имеет явио выраженный максимум при давлениях ниже 300 ат, причём общее изменение выражения порядка  $2^{\circ}/_{\circ}$ ; максимум при  $50^{\circ}$  остроконечен, а при  $100^{\circ}$  закруглён.

Кейес и Кирквуд  $^{456}$  измерили диэлектрическую постоянную двуокиси углерода при 0, 35, 70 и 100° до 200 ат. Выражение Клаузиуса-Мозотти не зависит от температуры, но зависит от плотности, увеличиваясь асимптотически при высоких плотностях.

Кейес и Кирквуд 457 измерили диэлектрическую постоянную аммиака при 100, 125, 150 и 175° до 100 αm. Выражение Клаузиуса-Мозотти далеко не постоянно, увеличиваясь с ростом давления и падая с ростом температуры; наибольшие отклонения соответствуют значениям от 36,49 до 43,05.

. Улиг, Кирквуд и Кейес  $^{458}$  повторили и расширили предыдущие измерения с двуокисью углерода и аммиаком и дополнили их для метана, водорода и азота. Пределы расширены от 0 до  $200^{\circ}$  и до 250 ат. Выражение Клаузиуса-Мозотти не зависит от плотности для метана, водорода и азота; оно медленно увеличивается с плотностью для двуокиси углерода и быстрее для аммиака. Молярная поляризация  $P_0$  не зависит от температуры для всех исследованных веществ, за исключением аммиака, что указывает на отсутствие постоянного дипольного момента.  $P_0$  для аммиака возрастает с температурой; постоянный дипольный момент, вычисленный экстраполяцией,

по температурному изменению совпадает с наблюдённым другими исследователями.

Кейес и Онклей <sup>459</sup> дали большой литературный обзор по диэлектрической постоянной сжатых газов. Они приходят к выводу, что выражение Клаузиуса-Мозотти не зависит от плотности и температуры для гелия, водорода и азота и является функцией плотности для двуокиси углерода, метана и пропана.

Следующие четыре статьи также касаются влияния давления на диэлектрическую постоянную газов. Броксон  $^{460}$  измерил диэлектрическую постоянную воздуха до  $170\ am$ ; он нашёл, что она изменяется с давлением почти линейно.

Во второй статье Броксон  $^{461}$  приводит данные для продажного азота в тех же пределах.  $\varepsilon - 1$  меняется линейно с давлением со скоростью  $556 \cdot 10^{-6}$  на атмосферу при  $16^{\circ}$ ,5. Макнабней, Моультон и Бойшлейн  $^{462}$  определили диэлектрическую постоянную воздуха и водорода при  $20^{\circ}$  между 72 и 335 ат. Для воздуха выражение Клаузиуса-Мозотти, вероятно, постоянно в пределах ошибки опыта; для водорода оно равномерно падает с увеличением давления от 1,16 до 0,99.

Кубо 468 дал тщательно разработанную теорию влияния давления на газы на основе теории поляризации Дебая, причём особенностью является метод интегрирования по всем ориентациям как для полярных, так и неполярных молекул. Получено удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными Кейеса и Кирквуда, а также Мичельса.

Остальные статьи, относящиеся к этой области, касаются диэлектрической постоянной жидкостей. Повидимому, за этот период не производилось измерений с твёрдыми веществами, для которых экспериментальные трудности, очевидно, значительно больше, чем в случае газов и жидкостей.

Тренделенбург 464 предложил метод для измерения быстро меняющихся давлений с помощью измерения осциллографом изменений ёмкости конденсатора, наполненного жидкостью. В качестве подходящей жидкости был предложен бензол, и статья содержит данные по измерению диэлектрической постоянной бензола как функции давления до 200 ат. Были найдены заметные отклонения от линейности. Дано объяснение приложения этого метода до 300 am. Данфорс 465 в моей лаборатории измерил диэлектрическую постоянную при нескольких температурах между 0 и 75° до 12 000 кг/см² следующих десяти жидкостей: сероуглерода, этилового эфира, п-пентана, хлорбензола, бромбензола, гексилового алкоголя, этилового алкоголя, п-бутилового алкоголя, глицерина и эйгенола. Измерения были выполнены при звуковой частоте и при 247 000 циклов. При высокой частоте наблюдалось заметное уменьшение диэлектрической постоянной при высоких давлениях для жидкого глицерина, і-бутилового алкоголя и эйгенола. Это как раз те три жидкости, у которых давление вызывает наибольшее увеличение вязкости. Очевидным объяснением непормальной дисперсии является подавление способности молекул вращаться достаточно быстро вслед за полем из-за слишком большой вязкости.

Нет и следа аномалии при звуковых частотах, что доказывает, что этот эффект не вызывается замерзанием. Диэлектрическая постоянная имеет тот же ход и в области давлений свыше 3000~am, какой нашёл раньше Киропулос в последнем интервале давлений. Выражение Клаузиуса-Мозотти, в общем, уменьшается с увеличением давления. Данфорс нашёл, однако, что вносится упрощение, если обратное выражение Клаузиуса-Мозотти откладывается в функции плотности вместо давления. Отложенные таким образом данные большинства жидкостей ложатся на почти прямую линию. Результаты заставляют предполагать необходимость изменения поляризуемости молекул под давлением и «константы внутреннего поля», которая обычно принимается равной  $4\pi/3$ . Эти два эффекта не могут быть разделены на основании влияния давления на диэлектрическую постоянную; требуются другие данные.

В 1934 г. Чанг 468 опубликовал результаты измерений диэлектрической постоянной жидкостей до 12000 кг см2, которые он сделал в моей лаборатории за несколько лет перед тем. Эта работа коротко описана в моей книге, и так как она выполнена раньше работы Данфорса, не требуется никаких дальнейших пояснений. Скотт 467 в Бюро Стандартов измерил до 700 ат диэлектрическую постоянную, коэффициент мощности и электропроводность при 1000 циклах большого числа серно-каучуковых соединений, содержащих до  $32^0/_0$  серы. Влияние давления заметно менялось в зависимости от содержания серы; каждое из этих трёх свойств имеет максимум с увеличением содержания серы, и под давлением этот максимум смещается к меньшему содержанию серы. До 7,5% S диэлектрическая постоянная немного растёт с давлением и уменьшается при большем содержании. **Коэффициент** мощности не зависит от давления до 20% серы, увеличивается с давлением между 2 и 120/0 S и уменьшается при дальнейшем. Увеличении содержания серы.

В интервале от 12 до  $19^{n/2}$  серы электропроводность растёт с давлением; вне этого интервала она уменьшается с давлением.

Банкрофт  $^{468}$  в моей лаборатории измерил влияние давления до  $10\,000~\kappa z/cm^2$  на проницаемость сегнетовой соли в пределах температур от — 20 до 60°. При атмосферном давлении хорошо известно, что сегнетова соль имеет нижнюю критическую температуру —  $18^\circ$  и верхнюю критическую точку при  $23^\circ,7$ ; между этими двумя температурами диэлектрическая постоянная имеет бесконечно большое значение, а поведение соли является электрической аналогией ферромагнитных веществ.

Банкрофт нашёл, что обе критические температуры увеличиваются с давлением примерно линейно; верхияя поднимается на 10°,73

и нижняя на  $3^{\circ},77$  на  $1000~\kappa e/em^2$ . Даны полные кривые в виде обратной проницаемости как функции давления, через каждые 10° C как для ферромагнитной области, так и для нормальных областей с каждой стороны. На основе современной теории, повидимому, невозможно дать простое объяснение.

Оуэн и Бринклей 469 опубликовали теоретическую статью о влиянии давления на жидкость, в которой они нашли, что диэлектрическая постоянная удовлетворяет уравнению точно той же формы, что и уравнение Тэта для плотности, уже обсуждавшееся в связи с работами Гибсона, причём константы в логарифмической части одинаковы для обоих уравнений. Это уравнение воспроизводит экспериментальные данные Франка, Киропулоса и Данфорса.

Беттчер 470 рассмотрел влияние давления на молекулярную поляризацию в недипольных газах и жидкостях. Выведена модифицированная форма выражения Клаузиуса-Мозотти, включающая влияние молекуприной поляризации и молекулярного радиуса. Это уравнение воспроизводит данные Данфорса для CS, вплоть до 12 000 кг/см2.

Уравнение требует, чтобы молекулярная поляризация с увеличением давления прошла через максимум. Этому есть экспериментальное подтверждение в случае CS, и CO.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 451. A. Michels a. C. Michels, Phil. Mag. 13, 1192 (1932). Диэлектрическая постоянная азота до 150 am при 25, 75 и 125° С. 452. A. Michels a. C. Michels, Phil. Trans. Roy Soc. London 231, 409
- (1933). Влияние давления на диэлектрическую постоянную двуокиси угле-
- рода до 1000 am между 25 и 150° С. 453. A. Michels A. Jaspers a. P. Sanders, Physica 1, 627 (1934). Диэлектрическая постоянная азота до 1000 am при температурах от 25
- 454. A. Michels, P. Sanders a. A. Schipper, Physica 2, 753 (1935). Диэлектрическая постоянная водорода при давлениях до 1425 ат и температурах 25 и 100° С.
- 455. A. Michels a. L. K!eerekoper, Physica 6, 586 (1939). Диэлектры-
- ческая постоянная CO<sub>2</sub> при 25, 50 и 100° C до 1700 am. 456. F. G. Keyes a. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **36**, 754 (1930). Диэлектрическая постоянная двуокиси углерода как функция температуры и плотности.
- 457. F. G. Keves and J. G. Kirkwood, Phys. Rev. 36, 1570 (1930). Диэлектрическая исстоянная аммиака как функция температуры и плотности.
- 458. H. H. Uhlig, J. G. Kirkwood a. F. G. Keyes, J. Chem. Phys. 1, 155 (1933). Зависимость диэлектрической постоянной газов от температуры
- 459. F. G. Keyesa, J. L. Oncley, Chem. Rev. 19, 195 (1936). Зависимость между диэлектрическими постоянными некоторых сжатых газов и плотностью.
- 460. J. W. Broxon. Phys. Rev. 37, 1388 (1931). Диэлектрическая постоянися воздуха при высоком давлении.
- 461. J. W. Broxon, Phys. Rev, 38, 2049 (1931). Диэлектрическая постоянная промышленного азота при высоких давлениях.

- 462. R. МсNabney, W. Moulton a. W. L. Beuschlein, Phys. Rev. 47, 695 (1935). Диэлектрические постоянные воздуха и водорода при высоких давлениях.
- 463. М. Ки в о, Ви II. Chem. Soc. Japan 13, 167 (1938). Диэлектрическая постоянная газа при высоком давлении.
- 464. F. Trendelenburg, Zschr.f. techn. Physik 11, 465 (1930). Исследование влияния давления на жидкости по изменению диэлектрической постоянной с давлением.
- 465. W. E. Danforth, Jr., Phys. Rev. 35, 1224 (1931). Диэлектрические постоянные жидкостей при высоких давлениях.
- 466. Z. T. Chang, Chinese J. Phys. 1, No. 2, 1 (1934). Диэлектрическая постоянная жидкостей при высоком давлении.
- 467. A. H. Scott, J. Research Nat. Bur. Stand. 15, 12 (1935). Влияние давления на диэлектрическую постолнцую, коэффициент мощности и гроводимость, вудканизированного каучука
- мость вулканизированного каучука.
  468. D. B a n c r o f t, Phys. Rev. 53, 587 (1938). Влияние гидростатического давления на проницаемость сегнетовой соли.
- 469. В. В. О wen a. S. R. Brinkley, Jr., Phys. Rev. 64, 32 (1943). Влияние давления на диэлектрические постоянные жидкостей.
- 470. C. J. F. Böttcher, Physica 9, 945 (1943). Зависимость молекулярной поляризации недипольных газов и жидкостей от давления.

## 4. РАЗНООБРАЗНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ДАВЛЕНИЯ

Поултер, Ричи, Вильсон и Фултон 471 в 1929 г. опубликовали исследование влияния давления до 16 000 ат на электродвижущую силу элемента Вестона. За этим в 1932 г. последовала статья по тому же вопросу Поултера и Ричи 472, в которой описывались более точные эксперименты при давлениях до 12 000 кг/см². Были применены две экспериментальные методики. Согласно одной, применяемой до 8000 кг/см², элемент монтируется в открытом стеклянном или восковом сосуде, причём электроды вводятся внутрь через открытый верх. По другой методике, которая использовалась для максимальных давлений, элемент монтируется в полностью закрытый каучуковый контейнер, причём давление передаётся через его стенки. Э. д. с. увеличивается с давлением; скорость роста для первой тысячи атмосфер согласуется с результатами, полученными ранее Коэном и Зинниге. Выше первых нескольких тысяч атмосфер наблюдаются большие отклонения от линейности в направлении уменьшения скорости роста.

Общее изменение э. д. с. в исследованных пределах давления от 1.018 до 1.074 вольта. Авторы понимали, что здесь имеется слишком много неизвестных факторов, чтобы предпринять попытку термодинамически предсказать изменение э. д. с. с давлением. Коэен и Зинниге получили совпадение теории с экспериментом в тех пределах, в которых они работали, поэтому при высоких давлениях нужно предположить наличие новых, ещё неизвестных факторов.

Скутта <sup>478</sup> измерил электрическое сопротивление никелевых и железных труб, подвергнутых внутреннему высокому давлению водорода или азота. Трубы были активированы предварительным нагревом до

красного каления в водороде при давлении, превышающем применяемое. Сопротивление увеличивалось с давлением для системы сталь — водород и уменьшалось для системы никель — водород.

С азотом сопротивление обоих металлов значительно увеличивается.

Скаупи и Канторович <sup>474</sup> сжимали пятнадцать сухих порошков металлов до 4000 *ат*, и нашли, что электрическое сопротивление спрессованного образца меняется от 1,1 этого значения для массивного олова до 400-кратного увеличения для массивного вольфрама.

Беллиа  $^{475}$  нашёл, что коэффициент Холла растёт при повышении давления до 50 am; это, повидимому, единственное исследование этого вопроса.

Кассель и Крумбейн <sup>476</sup> измерили влияние давления до десяти атмосфер на перенапряжение при электролизе воды. Некоторые из их данных совпадают с данными других исследователей, другие данные значительно больше.

Коген и Пипенбрук  $^{477}$  измерили влияние давления до  $1550~\kappa z/c M^2$  на э. д. с. концентрационного элемента Te — амальгама (Te CNS — KCNS/.:Cl — TeCl) Tl — амальгама.

При атмосферном давлении э. д. с. равнялась 0,00856 вольта, а при 1500 am возрастала до 0,01282 вольта. Теоретическое значение, вычисленное термодинамически, совпадает с этими данными с точностью до  $0.75^0/_0$ , лучше, чем можно было бы ожидать, если учесть наличие ошибок в термических данных. Шишкин и Карнаух  $^{478}$  нашли, что анодный и катодный потенциалы никелевых электродов, применяемых при электролизе  $0.5\,N$  NaOH, слегка уменьшаются при давлении  $100\,$  am. На железных электродах обнаружен подобный, но несколько меньший эффект.

Шаравский  $^{479}$  исследовал влияние давления в  $8000~\kappa r/\epsilon m^2$  на свойства купроксного выпрямителя. Выпрямление улучшалось до 4000— 5000~am. Выше этого давления наступает ухудшение. Никакого изменения электропроводности  $\mathrm{Cu_2O}$  не было обнаружено до давления 8570~am.

Мичельс, Мичельс-Ферарт и Бийль  $^{480}$  обработали некоторые свои предыдущие результаты для диэлектрической постоянной  $\mathrm{CO}_2$  и нашли, что выражение Клаузиуса-Мозотти уменьшается с увеличением давления и приближённо является однозначной функцией давления, но не плотности. Опи считают, что поляризуемость молекулы должна быть функцией давления.

За этой статьёй последовала другая теоретическая статья по этому же вопросу Мичельса, де-Бера и Бийля <sup>481</sup>, в когорой они используют свои экспериментальные данные до 3000 am.

Трей <sup>482</sup> нашёл, что выпрямляющее действие, связанное с адсорбированным на поверхности кусочка сжатого порошка PbS слоем, исчезает, если этот кусочек подвергнуть давлению свыше 4000 кг/см². Бирч <sup>483</sup> исследовал небольшие поправки, связанные с воздействием

<sup>6</sup> УФН, т. XXXI, вып. 3.

давления на термоэлектродвижущую силу, при введении термопары внутрь сосуда, находящегося под давлением.

Бассе 484 описал эксперименты, в которых ему удалось поддерживать вольтову дугу между графитовыми электродами в атмосфере азота или аргона при давлениях до 9000 кг/см2. При этом тробовалось пропускать ток силой в 10 ампер и напряжением 600 вольт. Кратер был очень мал, а стержни сгорали очень быстро; температура кратера примерно 5000°. Он также осуществлял дугу между вольфрамовыми и танталовыми электродами в подобных же условиях.

#### **ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

- 471. T. C. Poulter, C. Ritchey, R. Wilson a. J. Fulton, Proc. Yowa Acad. Sci. 36, 304 (1929). Влияние давлений до 16 000 ат на электродвижущую силу элемента Вестона.
- 472. Т. С. Poulter a. C. Ritchey, Phys. Rev. 39, 816 (1932). Влияние давления на э. д. с. нормального элемента Вестона.
- 473. T. Skutta, Zschr. f. Physik 65, 385 (1930). Электропроводность стали и никеля при высоком давлении газа.
- 474. F. Skaupy u. O. Kontorowich, Zschr. f. Elektrochemie 37, 482
- (1931). Поведение металлических порошков под давлением. 475. F. Bellia, Nuovo Cimento 10, 221 (1933). Влияние давления на гальвано-магнитные явления.
- 476. H. M. Cassel a. E. Krumbein, Zschr. f. physik. Chemie, A. 171, 70 (1934). Влияние давления на перенапряжение при электролизе воды.
- 477. Ernst Cohen u. K. Piepenbroek, Zschr. f. physik. Chemie, A. 170, 145 (1934). Влияние давления на сродство. IV.
- 478. В. Шишкин и Е. Карнаух, Zschr. I. Elektrochemie, 42, 693 (1936). Влияние давления на электродный потенциал при электролизе годы. 479. П. В. Шаравский, Жугн. техн. физики 6, 1531 (1936). Влияние высо-
- ких давлений на свойства купроксных выпрямителей.
- 480. A. Michels, C. Michels Veraarta. A. Bijl, Nature 130, 509 (1936). Указание об уменьшении поляризуемости неполярных молекул с давлением.
- 481. A. Michels, J. de Boer a. A. Bijl, Physica 4, 981 (1937). Замеча-
- ния о молекулярном взаимодействии и его влиянии на голяризуемость. 482. F. Trey, Physik. Zschr. 37, 213 (1936). Разрушение адсорбированного выпрямляющего слоя под давлением.
- 483. F. Birch, Rev. Sci. Inst. 10, 137 (1939). Измерения высоких температурв аппаратуре высокого давления с помощью термопар.
- 484. James Basset, Comptes rendus 214, 715 (1942). Электрическая дуга в газах при очень высоких давлениях.

### МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В этой области выполнено сравнительно мало новых работ. Адамс и Грин 485 исследовали влияние давления до 3600 am на температуру точки магнитной инверсии сталы, содержащей  $35^{0}/_{0}$  никеля, чистого железа, метеоритного железа и магнетита. При измерениях образец включался в качестве плеча трансформатора, помещённого под давлением в сосуд, содержащий небольшую нагревательную печь. Исследователи пришли к заключению, что влияние давления на точку инверсии любого из этих металлов слишком мало, чтобы его можно было надёжно измерить; в крайнем случае температура может очень мало снижаться с повышением давления. Они указали, что земная кора находится при температуре, значительно превышающей температуру возможного намагничивания.

Штейнбергер <sup>486</sup> в моей лаборатории изучил влияние давления на плотность магнитного потока для одиниздцати железо-никелевых сплавов, через каждые десять процентов никеля включая и чистые металлы. Образцы были изготовлены в виде якорных колец, с первичной и вторичной обмотками. Влияние давления изучалось как изменением магнитного поля при различных постоянных давлениях, так и по изменению давления при постоянном поле. Эффекты были сложны; наблюдались линейный, нелинейный и гистерезлиный эффекты. Наложение давления при постоянном поле обычно вызывало уменьшение потока, часто сравнительно больщое. Сплав с 30% инкеля становился при давлении 12 000 кг/см² почти немагнитным. Из других сплавов наибольшее изменение потока дало чистое железо, а наименьшее сплав с 90% инкеля.

Эберт и Кусман 457 изучили влияние давления в 300 кг/см2 при комнатной температуре на магнитную проницземость в широком интервале напряжения поля, но особенно при напряжении насыщения. Был применён баллистический метод с двумя конструкциями аппаратуры для сильных и слабых полей. В случае сильных полей сосуд высокого давления, изготовленный из немагнитной бериллиевой бронзы, был помещён по оси электромагнита таким образом, чтобы его можно было быстро полностью удалить из поля продольным перемещением вдоль оси электромагнита, при одновременном введении в поле геометрически подобного ему, но не подвергнутого давлению образца. Измерения были сделаны на чистом железе и никеле, на сплавах железа с никелем, кобальтом, хромом и платиной, на сплавах никеля с алюминием, хромом, кобальтом, медью и марганцем, на сплавах платины с марганцем и на тройных системах железо - кобальт хром. В общем, влияние давления на магнитное насышение очень мало и меняется от 0.1 до  $0.01^{\circ}/_{0}$  на  $1000~\kappa z/c.u^{2}$ .

Имеются, однако, некоторые сплавы в критической области составов, у которых этот эффект может быть значигельно больше, вплоть до уменьшения на  $6.5^0/_0$  на  $1000~\kappa z/c$ м². Такими критическими составами являются:  $70^0/_0$  Fe и  $30^0/_0$  Ni,  $60^0/_0$  Pt и  $40^0/_0$  Fe и один из Fe-Co-Cr-составов. Здесь, повидимому, есть связь между этими большими коэффициентами и заметным температурным гистерезисом между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами.

Мичельс, Джасперс, де-Бер и Стрийланд  $^{488}$  исследовали влияние давления до 2615~am на температуру точки Кюри для сплава, содержащего  $70^{0}/_{0}$  Ni и  $30^{0}/_{0}$  Сu. При атмосферном давлении область Кюри размазана между 10 и  $40^{\circ}$  С. Метод заключался в измерении элек-

трического сопротивления и определении того, насколько область аномалии в сопротивлении смещается с давлением. Поскольку эти явления сильно размазаны, трудно получить точные результаты. Авторы пришли к выводу, что аномалия смещается в направлении, которое должно соответствовать поднятию фиктивно выделенной точки Кюри. на  $6.5 \cdot 10^{-5}$  градуса на 1 am. Эберт и Кусман 489 во второй статье исследовали влияние давления до 4000 кг/см2 на температуру Кюри в области температур от 100 до 200° для семи различных сплавов: Ni — Cu, Ni — Al, Ni — Fe — Mn (4) и Co — Fe — Cr. Намагничивание уменьшается с повышением давления. Влияние давления на намагничивание растёт с увеличением температуры и уменьшается с ростом давления до точки Кюри; скорости изменений становятся более выраженными вблизи этой точки. Экстраполяция приводит к заключению, что поверхность, образованная в координатах давление температура — намагничивание, должна приближаться асимптотически к плоскости, так что ферромагнетизм не может исчезнуть ни при каком конечном давлении. Это соответствует утверждению, что на температуру точки Кюри давление не влияет что, однако, противоречит данным других исследователей. Лейпунский 490 опубликовал теоретическую статью, в которой из уравнения Клапейрона и теории ферромагнетизма Гейзенберга он вычислил, что точка Кюри в никеле и железе должна быть смещена давлением на вполне определимую величину. Он считает, что просто эксперимент никогда не был проведён в нужных условиях. По его расчётам точка Кюри для железа или никеля внутри Земли лежит между 2000 и 4250°, что не должно исключать ферромагнетизм земного ядра.

Бирч изучил влияние давления до  $4000 \ \kappa z/cm^2$  на  $\alpha - \gamma$ -превращение в железе. При атмосферном давлении оно протекает при  $900^\circ$  С с уменьшением объёма, так что линия перехода смещается давлением к более низким температурам. Измерения проводились методом термического расширения, который позволял определить смещение с давлением температуры разрыва кривой объём — давление. Зависимость от давления выражается прямой линией; температура понижается на  $8.5^\circ$  на  $1000 \ \kappa z/cm^2$ . Отсюда следует, что  $\alpha$ -фаза играет сравнительно небольшую роль в проблеме земного магнетизма, так как она исчезает при давлениях, имеющих место в земной коре.

Слетер  $^{492}$  опубликовал теоретическую работу, в которой показывает, применяя уравнение Клапейрона, что в сплавах железа с никелем начальное влияние давления на чистое железо заключается в повышении температуры Кюри на  $5 \cdot 10^{-5}$  градуса на атмосферу. Этот коэффициент становится меньшим с увеличением содержания никеля и должен переменить знак при  $70^0/_0$  никеля. Автор придерживается того мнения, что нет правдоподобного объяснения земного магнетизма с точки зрения ферромагнетизма.

Мичельс и Стрийланд <sup>493</sup> определили влияние давления в 2640  $\kappa z$   $cm^2$  между 0 и 99° на электрическое сопротивление монель-металла (Ni —  $68^0/_0$ , Cu —  $29^0/_0$ , Fe —  $1,64^0/_0$ , Mn —  $1,0^0/_0$ , Si —  $0,1^0/_0$ , C —  $0,15^0/_0$ )

и, изучив смещение области аномалии сопротивления, пришли к выводу, что температура Кюри повышается на 0,03° на 1000 ат. В исследованном интервале давлений коэффициент сопротивления по давлению имеет остроконечный максимум.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 485. L. H. Adams a. J. W. Green, Phil. Mag. 12, 361 (1931). Влияние гидростатического давления на критическую температуру намагничивания железа и других веществ.
- 486. R. L. Steinberger, Physica 4, 150 (1933). Магинтные свойства железоникелевых сплавов под гидростатическим давлением.
  487. H. Ebert u. A. Kussmann, Physik. Zschr. 38, 437 (1937). Измене-
- ние магнитного насыщения.
- 488. A. Michels, A. Jaspers J. de Boer a. J. Strijland, Physica **4**, 1007 (1937). Влияние давлення на точку Кюри для 70--30% Ni—Си
- 489. H. Ebert u. A. Kussmann, Physik. Zschr. 39, 598 (1938). О влиянии
- всестороннего давления на температуру точки Кюри. 490. О. И. Лейпунский, Журн. Эксп. теор. физики 8, 1026 (1938). Смещение точки Кюри под действием давления. 491. F. Birch, Am. J. Sci. 238, 192 (1940). Превращение железа при высоких
- давлениях и проблема земного магнетизма.
- 492. J. C. Slate, Phys. Rev. 53, 54 (1940). Заметка о влиянии давления на точку Кюри железо-никелевых сплавов.
- 493. A. Michels a. J. Strijland, Physica 8, 53 (1941). Влияние давления на точку Кюри моне льметалла.

#### - ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

#### 1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Беннетт <sup>484</sup> измерил интерференционным методом дисперсию и показатель преломления азота для трёх длин волн до  $7 \ \alpha m$ . При этом соблюдалось уравнение Лоренц-Лорентца, а дисперсия линейно зависела от давления. Поултер, Ричи и Бенц 495 измерили показатель преломления парафинового масла до 13 600 ат и глицерина до 7200 ат. Аппаратура состояла из сосуда высокого давления с двумя поултеровскими окошками, расположенными под углом 30° друг к другу так, что пространство между ними соответствует 30-градусной призме. Показатель преломления среды, наполняющей сосуд, был определён методом минимальных отклонений, с применением обычных формул и без введения поправки на влияние давления на показатель преломления окошек. Было найдено, что уравнение Лоренц-Лорентца приблизительно постоянно для обеих жидкостей во всей области давлений; небольшие отклонения от постоянства выражения Лоренц-Лорентца были несистематичны и не превосходили двух частей на 300 для масла и четырёх на 300 для глицерина.

Пойндекстер и Джемс <sup>493</sup> описали аппаратуру, в значительной степени похожую на поултеровскую, в которой они измерили для трах длин волн влияние давления до 1440 ат на показатель преломления воды. Выражение Лоренц-Лорентца не является постоянным, а примаксимальном давлении уменьшалось от 4 до 14 частей на 2000, причём тем больше, чем короче длина волны.

Пойндекстер и Розен 498 исследовали влияние давления до 1800 кг/см² на показатель преломления чистой воды, чистого этилового алкоголи и пяти их промежуточных растворов. Измерения были сделаны на жидкой призме с углом 51°. Авторы выражают зависимость показателя преломления от давления уравнением с четырьмя константами. Поведение выражения Лоренц-Лорентца не обсуждается; изменение показателя преломления чистой воды в данном интервале давлений составляет только одну треть соответствующего относительного изменения плотности:

Пойндекстер <sup>498</sup>, повидимому, с той же аппаратурой и в том же интервале давлений исследовал влияние давления на показатель преломления сероуглерода. Измерения были сделаны для трёх длин волн. Дисперсия возрастает с давлением, но, видимо, не линейно, причём скорость роста больше при низких давлениях.

Джон <sup>499</sup> в Калькутте опубликовал теорию о влиянии давления на показатель преломления и диэлектрическую постоянную двуокиси углерода и ему удалось согласовать теорию с экспериментами Филлипса и Мичельса и Мичельс.

Мичельс и Хамерс  $^{500}$  исследовали влияние давления до 2400~am на показатель преломления  $CO_2$  при  $25,\ 32,\ 50$  и  $100^{\circ}$  для шести длин волн между 4471 и 6678 Å. Приведены подробные таблицы и графики. Выражение Лоренц-Лорентца не является постоянным, но уменьшается с увеличением давления максимум на 2,30/6.

Гибсон и Кинкайд  $^{501}$  измерили до 1250 бар и от 25 до  $65^{\circ}$  объём и показатель преломления бензола. Показатель преломления был измерен новым методом, при котором фиксируется давление исчезновения очертаний оптических стёкол с различными показателями преломления, опущенных в жидкость. Поправка на изменение показателя преломления стекла под давлением составляет только 2,5% выражение Лоренц-Лорентца  $[(n^2-1),(n^2+2)]\cdot [1/2]=$  const. сильно отклоняется от постоянства в одном направлении, а выражение Гладстона Даля (n-1)/d = const. в другом. Чисто эмпирическая формула Эйкмана  $[(n^2-1)/(n+0.4)] \cdot [1/d] = \text{const.}$  передаёт данные в пределах ошибки опыта. Дисперсия, т. е.  $n_{589}-n_{426}$  увеличивается на  $70/_0$  на 1000 бар. Хайден 502 под руководством Пойндекстера и на его аппаратуре в 1938 г. измерил показатель преломления и дисперсию глицерина для трёх длин волн до 2500 am. Дисперсия оказалась линейной функцией давления и возрастала выражение Лоренцс увеличением давления. Было подтверждено Лорентца.

#### ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

494, С. Е. Bennett, Phys. Rev. 37, 263 (1931). Дисперсия и показатель преломления азота как функции давления, измеренные методом интерферометрического смещения.

495. T. C. Poulter, C. Ritchev a. C. A. Benz, Phys. Rev. 41, 366 (1932). Влияние давления на показатель преломления парафинового масла

и глицерина.

496, F. E. Poindexter a. L. E. James, Phys. Rev. 42, 910 (1932). Pe-

фрактометр высокого давления.

- 497. F. E. Poindexter a. J. S. Rosen, Phys. Rev. 45, 760 (1934). Влияние давления на показатель преломления водных растворов этилового
- 498. F. E. Poindexter, Phys. Rev. 47, 202 (1935). Влияние давления на показатель преломления сероуглерода.
- 499. P. O. John, Phil. Mag. 22, 274 (1936). Показатель преломления и диэлек-

трическая постоянная двускиси углерода при высоких давлениях. 500. A. Michels a. J. Hamers, Physica 4, 995 (1937). Влияние давления на

- показатель преломления CO<sub>2</sub>. 501. R. E. Gibson a. J. F. Kincaid, J. Am. Chem. Soc. **60**. 511 (1938). Влияние температуры и давления на объём и показатель преломления бензола.
- 502. C. K. Hayden, Univ. Microfilms, Ann. Arbor, Michigan, No. 173 (1940). Влияние высокого давления на показатель преломления и рассеивающую способность глицерина.

# 2. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Большинство работ относится к влиянию «давления», которое является не гидростатическим давлением, но просто сжимающим напряжением. Имеется, несомненно, некоторая связь между влиянием двух родов напряжений, и я считал необходимым отметить все эти работы. Если нет специального указания, то следует считать, что «давление» — это простое сжатие.

Шварц и Урбах <sup>503</sup> опубликовали статью о фотохимии галоидов щелочных металлов и элементарных фотографических процессах, которую я видел только в аннотации. В ней указывается, что давление в  $100-200~\kappa z/c m^2$  даёт заметный эффект, но не приведены подробности.

Маринг 504 изучал влияние давления на образование скрытого изображения и на обращение процесса в области соляризации. Давление уменьшает плотность изображения, причём это уменьшение тем больше, чем больше давление и тем меньше, чем больше экспозиция. Ни от давления, ни от экспозиции плотность изображения не зависит линейно. В области соляризации давление даёт заметное ускорение обращения.

Ни и Тсен 505 нашли, что давление всегда уменьшает чувствительность как в области нормальных экспозиций, так и при больших передержках. Влияние давления уменьшается с увеличением

ллины волны и меняется в широком пределе в зависимости от природы плёнки. Ни и  $\text{Лу}^{506}$  описали аппаратуру для наложения давления на пластинку — прочную кварцевую плиту, прижимаемую к фотопластинке специальным рычагом, и метод изменения чувствительности. Рирдон  $^{507}$  изучала влияние давления до  $1375~\kappa z/c m^2$  в зависимости от метода проявления; давление уменьшает плотность изображения для всех методов проявления. Уменьшение колеблется от 13 до  $68^{\circ}/_{0}$  в зависимости от метода проявления.

Пойндекстер, Рирдон и Дефо  $^{505}$  описали «новый» фотографический эффект, вызываемый давлением. После экспозиции и перед проявлением плёнка подвергалась гидростатическому давлению в воде при  $2500~\kappa z/cm^2$  от 20 до 30 минут. Плотность проявляемого изображения уменьшается на  $4-5^0/_0$  для плотности изображения около 0.7.

Ни 509 нашёл, что давление снижает плотность изображения, причём этот эффект увеличивается с длиной волны падающего света, и относительное уменьшение не зависит от абсолютного значения плотности.

Джекобс  $^{236,287}$  в двух статьях, уже упомянутых ранее в связи с полиморфными переходами, попутно описывает поведение фотоплёнки, находящейся под гидростатическим давлением гелия в  $5000~\kappa z_j c m^2$  под действием рентгеновских лучей. Влияние давления на чувствительность, если вообще оно было, не более чем  $10-15^0/_0$ . Чтобы не повредить плёнку механически при приложении и снятии давления, были приняты специальные меры предосторожности. Плёнка после приложения давления вытягивается на  $2^0/_0$ . Это приводит к необходимости применять определённые длины волн.

Рирдон 510 описала опыты, в которых плёнка подвергается простому сжатию стеклянным блоком во время экспозиции. Во всех случаях давление уменьшает плотность изображения, причём это уменьшение зависит от экспозиции и методов проявления. Лу, Чанг и Лу 511 исследовали влияние давления на чувствительность плёнки к рентгеновским лучам. Было уже известно, что давление уменьшает чувствительность к видимому свету, но увеличивает её по отношению к учалучению. Были наложены простые сжимающие напряжения от 110 до 1180 кг/см². Знак эффекта давления для рентгеновских лучей зависит от сорта пластинки. Чувствительность падает для пластинок Кодака и Агфа и увеличивается для пластинок Ильфорд. Вероятно тут имеются два различных механизма — один для видимого света, другой для у-лучей; рентгеновские лучи возбуждают обе реакции, но преобладание того или иного механизма зависит от сорта пластинки.

Лу, Чанг и Лу $^{512}$  дали систематическое описание влияния давления до 140 am. Чунг $^{513}$  давил азотом до 140 am. Он заметил разнообразные, но неярко выраженные эффекты, одинаковые для фиолетового и жёлтого цветов.

#### **ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

503. G. Schwarz u. F. Urbach, Phot. Korr. 61 (1932). Фотохимия галондов: шелочных металлов и элементарный фотографический процесс.

504. Karl A. Maring, Phys. Rev. 42, 911 (1932). Влияние давления на образование скрытого фотографического изображения, особенно его влияние на обращение в области соляризации. 505. Tsi-Ze Ny a. Long-Chao Tsien, Chinese J. phys. 1, 66 (1934). Вли-

яние давления на фотографическую чувствительность.

506. Tsi-Ze-Ny and Ta-Juan Lu, I. Ort. Soc. Am. 26, 26, (1936). Влияние давления на чувствительность фотоплёнок.

507. Anna Jovee Rearden, Phys. Rev. 49, 413 (1936). Влияние давления и физическое проявление (и уменьшение плотности скрытого изобра-

508. F. E. Poindexter, A. J. Rearden a. O. K. De Foc, Phys. Rev. 49, 414 (1936). Новый эффект давления в фотографии.

509. T si-Ze N y 9-th Congr. Intern. Photo, Paris 83 (1935). Влияние давления на фотографическую чувствительность.

510. A. J. Rearden, J. Opt. Soc. Am. 29, 427 (1939). Влияние давления на

соляризованное скрытое фотоизображение.

- 511. S. S. Lu, Chang Hung-Chi, a. Lu Ta-Juan, Comptes rendus 208, 1296 (1939). Влияние давления на чувствительность фотоплёнок к рентгеновским лучам.
- 512. S. S. Lu, Chang Hung-Chia. Lu Ta-Juan, Chinese J. Phys. 4, 55 (1940). Фотографические эффекты, вызываемые давлением.

513. Choong Shin-Piaw, J. Opt. Soc. Am. 31, 186 (1941). Влияние иневматического давления на фотографическую чувствительность.

# 3. РАЗЛИЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Прижбрам 514 исследовал пьезохроматизм природных минералов. Различные порошки минералов прессовались при 20 000 кг/см2, и исследовалось изменение цвета. Жёлтый и красный флуорит маломеняли свой цвет, но зелёный и синий флуорит становились фиолетовыми, а светлозелёный -- сине-зелёным. Бариты и турмалины не меняли цвета. Жёлтый кальцит становился светлосерым с голубым оттенком - цвет, которого нет у природного кальцита. Изменения цвета мало зависят от размера частиц. Изменение цвета приписывается деформации решётки и полной или частичной нейтрализации свободных ионов электронами, освобождаемыми за счёт фотоэффекта.

Поултер и Маккомб 515 наблюдали через стеклянные оконца фосфоресценцию экрана из ZnS под давлением до 30 000 ат и нашли, что интенсивность фосфоресценции уменьшается наполовину.

Не наблюдалось уменьшения числа стинцилляций, испускаемых экраном под действием радиоактивных веществ, помещённых в сосуд высокого давления.

Багавантам 516 нашёл, что дискретные линии в раман-спектре газов исчезают выше некоторого давления. Вычисления дают результаты, находящиеся в приблизительном согласии с экспериментом. Вычисленные значения давления колеблются от 450~am для водорода, до 5~am для двуокиси углерода; всего было исследовано девять газов.

Эйземан и Гаррис 517,518 из лаборатории Кейеса опубликовали две статьи о спектрах поглощения аргона, метана и двуокиси углерода при высоких давлениях и низких температурах. При давлениях, доходящих максимум до 400 ат, не было обнаружено никакого поглощения ни в газовой, ни в жидкой фазах для длин волн от 2130 до 6780 Å. Положительные результаты, которые были ими получены ранее для двуокиси углерода, не воспроизводились и были приписаны наличию каких-то неизвестных примесей.

Эти результаты противоречат исследованиям Гарига, который, как думают авторы, допустил ошибку.

Кон <sup>519</sup> описал различные попытки, большей частью неудачные, начатые в моей лаборатории, провести исследование с помощью рентгеновских лучей под давлением. Рентгеновские лучи вводились в сосуд высокого давления через окошко из бериллия и выпускались через стеклянное окошко, установленное таким образом, чтобы получить большой угол. Давление доводилось до 3000 ат. Техника эксперимента была позднее улучшена Джекобсом <sup>236</sup>, <sup>237</sup>.

Грут и Бол 520,521 изучали спектры излучения и поглощения паров ртути при давлениях до 300 ат. Они наблюдали яркий непрерывный спектр от ультрафиолетового до инфракрасного света. Наложенные линии спектра становились размытыми и сдвигались к красному концу. Для определения давления было использовано после тщательной калибровки оптическое поглощение вместо применения манометров.

Цинзер 520,528 использовал аппаратуру с окошками Поултера, чтобы изучить влияние давления на оптическую абсорбцию воды и вращение раствора сахара. Для абсорбции воды под давлением не было получено удовлетворительных данных из-за помех, вызванных деформацией окошка под давлением. Оптическое вращение раствора сахара уменьшается с давлением; уменьшение идёт линейно до 200 ат и затем замедляется. Давление вызывает сильную инверсию раствора сахара. Если поддерживать давление над раствором сахара в течение нескольких часов при 200 ат, а затем снизить его, вращение сильно уменьшается, и сахар не кристаллизуется из раствора при его упаривании, а образует гель.

Гибсон и Лефлер 524 исследовали влияние давления до 1500 бар между 25 и 85° на оптическое поглощение растворов анилина, диметиланилина, дифениламина и трифениламина в нитробен юле и ряд близких растворов. Аппаратура была та же, что при исследовании влияния давления на показатель преломления. Поглощение с увеличением давления заметно сдвигалось в сторону более длинных волн; то же имело место при увеличении температуры при постоянном объёме; но смещение в любую сторону могло быть вызвано ростом

температуры при постоянном давлении. Авторы считают, что этот эффект нельзя приписать образованию соединений в растворе, но он происходит вследствие взаимной поляризации молекул разного рода.

Дейч <sup>525</sup> сдавливал порощок сегнетовой соли от 560 до 11 300 кг/см² и снимал затем лауэграммы. Прессованный порошок имел плотность, равную только  $80^{0/2}$  плотности монокристалла. Интерференция и астеризмы были очень слабы.

Кусс и Стюарт 526 определили константу Керра для азота, двуокиси углерода, метана и этилена для давлений до 400 ат. Для двуокиси углерода эта константа плавно меняется при переходе через критическую точку. Результаты были объяснены с точки зрения ближнего и дальнего порядков. При высоких давлениях, повидимому, в значительной степени представлен ближний порядок.

Бодолев и Лейпунский 527 нашли, что под давлением 2500 am при 25° скорость мутаротации глюкозы в 3,4 раза больше, чем при атмосферном давлении. Энергия активации равна 14,5 кал вместо 17,5 кал.

Зандер 528 исследовал влияние давления до 600 ат на инверсию сахарозы и мутаротацию глюкозы. Скорость инверсии не меняется с давлением, но скорость мутаротации растёт.

#### **ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

514. Karl Przibram, Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wien, IIA, 138, 263 (1929). Пьезохроматизм у природных минералов.

515. Т. С. Роц I ter a. Mc Comb, Yowa Acad. Sci. 37, 311 (1939). Изучение фосфоресцирующих экранов сульфида цинка и радиоактивности при сверхвысоких давлениях.

516. S. B h a g a v a n t a m, Nature 128, 188 (1931). Влияние давления на раман-

спектр.

- 517. B. J. Eiseman, Jr. a. L. Harris, J. Am. Chem. Soc. 54, 1778 (1932). Спектр поглощения при высоких давлениях и низких температурах. Прозрачность аргона и метана.
- 518. B. J. Eiseman, Jr. a. L. Harris, J. Am. Chem. Soc. 54, 1782 (1932). Спектры поглощения пои высоком давлении и низких температурах. Жидкая двуокись углерода.

519. W. M. Cohn, Phys. Rev. 44, 326 (1933). Рентгеновские исследования при

высоких давлениях.

520. W. de Groot, Verh. op 25 Mei 1935 angeboren Prof. Dr. P. Zeeman, 312. Спектры испускания и поглощения ртути при очень высоких давлениях

- (до 300 am).
  521. W. de Groot a. C. Bol (См. сноску 520).
  522. R. H. Zinser, Phys. Rev. 50, 1097 (1936). Влияние давления на поглощение и оптическую активность воды.
- 523. R. H. Zinser, Trans. Kan. Acad. Sci. 41, 241 (1938). Влияние гидростатического давления на поляризацию в оптической системе.
- 524. R. E. Gibson a. O. H. Loeffler, J. Am. Chem. Soc. 62, 1324 (1940). Влияние давления, температуры и химического состава на поглощение света смесями ароматических аминов.

525. Karl Deutsch, Zschr. f. techn. Physik 21, 134 (1940). Лауэграммы порошка сегнетовой соли при высоком давлении.

526, E. Kussu. H. A. Stuart, Physik Zschr. 423, 95 (1941). Эффект Керра и состояние упорядоченности у сильно сжатых газов и жидхостей.

527. В. К. Бодолев и О. И. Лейпунский, Журн, физ. химии 15, 1104 (1941). Мутаротация глюкозы под давлением. 528. F. V. Sander, J. Biol. Chem. 148, 311 (1943). Влияние высокого давле-

ния на инверсию сахарозы и мутаротацию глюкозы.

#### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Мы не пытаемся классифицировать влияние давления на различ ные химические явления. В большинстве работ изучалось смещение химического равновесия или изменение скорости реакции, которые: так тесно связаны, что их нельзя с пользой отделить друг от друга.

Реферируемые работы относятся, главным образом, к газовым реакциям, имеющим промышленное применение. О них будет сказано только коротко. Изложение является хронологическим.

Коматсу и Масумото 529 изучали каталитическое гидрирование эфиров до 100 am. Коматсу и Хагивара 530 исследовали каталитическое действие восстановленной меди на фенолы при давлениях до 122 ат и 220°. Гугель и Кон 531 исследовали влияние температуры до 300° и давлений до 1000  $\kappa^2/cM^2$  на углеводороды, температура разложения которых ниже их критической температуры, а также на углеводороды, которые разлагаются при температуре выше критической. Джиллеспи и Битти 582 опубликовали теоретическую работу, в которой они произвели корреляцию известных данных по синтезу аммиака от 352 до 952° и 1000 ат с данными по сжимаемости и теплоёмкости чистых газов с помощью уравнения действующих масс, которое содержит только две произвольные константы. Ньегован <sup>533</sup> в теоретической статье прилагает уравнение ван-дер-Ваальса к процессу синтеза аммиака по Габер-Бошу до давлений 1000 ат, где выход NH, больше чем вычисленный. Ипатьев и Муромцев 534 исследовали вытеснение металлов и их окислов из растворов их солей водородом при 300° и 250 ат. Эта статья специально посвящена нитратам металлов. Во второй статье Ипатьев, Разуваев и Малиновский 535 рассмотрели, при тех же условиях, специально вытеснение мышьяка из его солей водородом. Морган 536 и сотрудники обсуждали промышленное применение каталитических реакций под высоким давлением, с рассмотрением новейших теорий.

Бон <sup>537</sup> опубликовал обзор, посвящённый газовым реакциям при высоких давлениях.

Коматсу и Митсуи 538 изучали каталитическое гидрирование бензойной кислоты при 225° и 92 ат.

Танака и Амататсу 539 изучали каталитическую гидрогенизацию сафрола при 100 ат.

Льюон и Эйринг  $^{540}$  исследовали реакцию  $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 \stackrel{-}{\rightarrow} ^{-1}/_2O_2$ , растворив  $N_2O_5$  и  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  и подвергнув раствор давлению газообразного кислорода до 1000 ат. Реакция полностью протекает направо. Значение  $\Delta H$  по данным их опытов не превышает 1600 кал против приведённого в литературе значения 2690 кал.

Адкинс, Крамер и Коннор <sup>541</sup> изучили скорость гидрогенизации пяти органических соединений на никелевом катализаторе при давлениях между 27 и 350 ат. Ацетоуксусный эфир гидрируется при 30 ат, но скорость реакции значительно увеличивается при высоком давлении, особенно между 120 и 350 ат. Дегидроуксусная кислота восстанавливается при 149 ат вдвое скорее, чем при 108 ат, и более чем в четыре раза скорее при 323 ат. Анилин совсем не реагирует при давлениях порядка 30 ат. При повышении давления реакция идёт, но скорость её недостаточна для промышленного использования. Восстановление фенола и бензола хорошо идёт при 30—40 ат, но значительно ускоряется при повышении давления до 330 ат.

Морган  $^{542}$  опубликовал обзорную статью об органических синтезах, идущих под давлением, и привёл много ссылок на патенты.

Тамман и Пейп <sup>543</sup> изучили влияние давления до 3000 кг/см² при температурах от 0 до 400° на полимеризацию стирена, изопрена, винилацетата, диметил-бутилена и индена. При высоких давлениях полимеризация начинается при более низких температурах. Скорость процесса подчиняется уравнению мономолекулярной реакции. Они предположили, что полимеризация вызывается некоторыми изменениями в индивидуальных молекулах.

Ипатьев и Тихомиров <sup>544</sup> изучили вытеснение водородом сурьмы из растворов её солей при давлениях до 150 ат. До этого давления скорость пропорциональна давлению. Это реакция первого порядка.

Ипатьев, Платонова и Малиновский  $^{545}$  проделали ту же работу для вытеснения водородом мышьяка из растворов его солей. До 150~am количество выделившегося мышьяка пропорционально давлению, а до 250~am для растворов не крепче чем 1~N реакция протекает по первому порядку. Ипатьев, Молкентин и Теодорович  $^{546}$  проделали подобное же исследование для вытеснения висмута. Скорость вытеснения изменяется заметно, в зависимости от металла. Чтобы вытеснить водородом при 100~am  $1^0/_0$  висмута из 1~N раствора  $10^0/_0$  необходимо  $10^0/_0$  дет; при тех же условиях  $10^0/_0$  сурьмы из  $10^0/_0$  мышьяка из  $10^0/_0$  будет вытеснен через 160~net, а вытеснение  $10^0/_0$  мышьяка из  $10^0/_0$  потребует  $10^0/_0$  мышьяка из  $10^0/_0$ 

Тамман и Руенбек <sup>548</sup> изучили поведение нескольких углеродных соединений при нагревании их до 650° при постоянном объёме и начальном давлении 1000 кг/см². Для ряда веществ скорость роста давления с температурой была постоянна до 400—500°, а выше этой

температуры наблюдался гораздо больший рост давления за счёт разложения.

Браун и Соудерс 549 и Браун, Соудерс и Смит 550 описали установку высокого давления для исследований свойств парафиновых углеводородов. Леон и Винти 551 исследовали влияние давления до 150 ат на осахаривание целлюлозы серной кислотой до и после кипячения. На прокипячённый материал давление не действовало. Непрокипячённый материал, образующий  $30,4^0/_0$  глюкозы при атмосферном давлении, давал  $36,5^{0}/_{0}$  глюкозы при 150 am. Уоррен  $^{552}$  исследовал влияние давления на пиролиз метана. Он пропускал метан через кварцевую трубку при температурах от 900° и до 1120° при давлениях до 104 ат, при различных скоростях прохождения газа. Увеличение давления до 10 ат, уменьшает выход ненасыщенных углеродов, но мало влияет на выход водорода, который уменьшается при более высоких давлениях. Гугель и Кон 558 провели 22 эксперимента по изучению разложения гексадецена при 300-400° и давлениях до 1000 кг/см2. Гугель и Фрисс 554 изучили гидрогенизацию немногих производных каменноугольного дёгтя при высоких давлениях и температурах. Результаты имели сложный характер; при более высоких температурах имел место крекинг. Конант и Петерсон 555 опубликовали итоговую статью из серии работ по полимеризации под высоким давлением; две предыдущие работы из этой серии — Бриджмена и Конанта и Конанта и Тонгберга, были реферированы в моей книге. В этой статье они специально изучали механизм реакции. Они теперь полагают, что наличие кислорода всегда необходимо для полимеризации, переменив мнение, высказанное в одной из прежних работ. Роль давления в ускорении полимеризации состоит в том, что давление ориентирует молекулы и пучки, благодаря чему становятся возможными цепные реакции с длинными цепями.

Они сообщают о новом, способном полимеризоваться веществе — окиси циклогексена. Реакция протекает очень медленно. Безуспешными оказались попытки стабилизировать полимер альдегида, который образуется под давлением и деполимеризуется при снятии давления. Новые эксперименты, как обычно, были выполнены в интервале до 12000 кг/см². Гугель и Кон 556 приводят более детальные результаты своих 22 экспериментов, уже отмеченных выше. Помимо гексадецена, главного объекта изучения, были исследованы несколько других углеводородов. Между 300 и 400° и при давлениях выше 15 кг/см² идёт только полимеризация. При температурах выше 400° начинается крекинг; между 400 и 450° разложение протекает только в паровой фазе, а выше 450° также и в жидкой.

Коен и Пипенброк  $^{557}$  проверили уравнение Планка для константы равновесия до давлений 1500~am, измерив влияние давления на э. д. с. элемента с электродами из амальгамы таллия:

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{kT}$$
.

Экспериментальные данные, очевидно, те же самые, что в уже упомянутой статье  $^{477}$  о влиянии давления на э. д. с., — только вычисления проделаны в другой форме.

Фаусетт и Гибсон Р. О. 558 исследовали пятьдесят органических реакций до 180° и 3000 кг/см². Предварительно они теоретически обсудили различные типы протекания реакций. Они обнаружили, что реакции, которые протекают при атмосферном давлении, медленно ускоряются под давлением; при 3000 кг/см² скорость растёт в среднем в 5—10 раз.

Если реакция не идёт совсем при атмосферном давлении в отсутствии катализатора, она не пойдёт и при 3000 ат. Они нашли, что равновесие в таутомерной системе может быть сдвинуто давлением.

Во второй статье  $^{559}$  эти же авторы приводят результаты исследований влияния давления до  $3000~\kappa r/cm^2$  на скорость образования хлорида и бромида цетилпиридьниума.

Здесь вначале наблюдается очень заметное ускорение с давлением, но нет влияния на конечное равновесие, которое устанавливается при атмосферном давлении за 250 часов с выходом в  $75^{\circ}/_{\circ}$ . Несколько опытов при  $600 \ \kappa z/c m^2$  дали аномальные результаты — выход был меньше, чем при  $3000 \ \kappa z/c m^2$ .

Кассель 560 дал теоретическое объяснение мономолекулярному разложению при высоком давлении, в котором он приходит к заключению, противоречащему выводам Коффина и Геддеса.

Штарквезер  $^{561}$  исследовал полимеризацию мєжду 20 и 74° при давлениях от 2000 до  $0000~\kappa z/cm^2$ . Большое число ненасыщенных органических соединений, содержащих сопряжённые двойные связи, полимеризуется в этих условиях; они дают константу реакции первого порядка с  $\Delta E$ , равным примерно  $0000~\kappa a$ . Увеличение давления от  $0000~\kappa c/cm^2$  примерно удваивает скорость полимеризации. Бушмакин, Фрост и Ружков  $0000~\kappa c$  исследовали влияние повышенных температур и давлений до  $0000~\kappa c$  на окисление жёлтого и красного фосфора, фосфористой кислоты и фосфина. Вияцевич и Фролич  $0000~\kappa c$  изучали скисление нескольких насыщенных углеводородов от  $0000~\kappa c$  и природного газа воздухом или кислородом при давлениях от  $0000~\kappa c$  всё это газы, за исключением  $0000~\kappa c$  который представляет собой жидкость.

Коффин и Геддес 564 обсудили возможность разложения сложных колекул при высоких давлениях. Они нашли, что скорость гомогенного разложения газообразного паральдегида медленно падает при угеличении давления, и предлежили возможный механизм, который применим ко всем реакциям разложения сложных молекул, идущим по первому порядку.

Поултер и Фрезер  $^{565}$  исследовали действие серной кислоты на цинк до  $30\,000~\kappa z/c M^2$ . Скорость растворения мало меняется до  $5900~\kappa z/c M^2$ . Выше этого давления химическое действие практически

прекращается, вероятно, вследствие образования льда VI. Электролитический элемент с цинком и водородом в качестве электродов меняет свою полярность при давлениях образования льда VI. При  $20^\circ$  и 8900 am в присутствии губчагой плагины поллостью протекает реакция  $4H_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + 4H_2O$ .

Бассе и Доде  $^{566}$  изучали прямое окисление иода и иодидов под давлением. Иод непосредственно соединяется с кислородом в  $J_2O_5$ , но выход очень мал; так при  $325^\circ$  и  $1200~\kappa z/c M^2$  парциального давления кислорода ( $3600~\kappa z/c M^2$  общего давления) за два часа получилось только  $2.3^3/_0$ . Увеличение давления кислорода или прибавление платиновой черни не увеличивало выхода.

При окислении КJ под парциальным давлением кислорода в  $1200~\kappa z/c.u^2$  и температуре  $410^\circ$  получается через один час около  $40^0/_0$  KJO $_3$ , а через 5—6 часов до  $90^0/_0$ . При более высокой температуре реакция идёт быстрее, но остаётся больше свободного иода.

Доде и Бассе  $^{567}$  описали опыты, большинство из которых является повторением только что приведённых, но дают дополнительный материал об образовании  $\mathrm{KClO}_3$ .  $\mathrm{KClO}_3$  не может быть окислён до  $\mathrm{KClO}_4$  при давлении кислорода  $1200~\kappa e/cm^2$  и температурах до  $475^\circ$ . При более высоких температурах начинается быстрое разложение.

Бассе  $^{668}$  изучил синтез аммиака при давлениях до  $4500~\kappa z/c m^2$  и температурах до  $1200^{\circ}$  С. Выход не чувствителен к ядам таким, как  $H_2$ S или  $CO_2$ . При  $850^{\circ}$  и  $4500~\kappa z/c m^2$  выход не зависит от наличия катализатора и практически реакция идёт нацело  $(97^{0}/_{0})$ . При  $2000~\kappa z/c m^2$  при этой температуре выход  $40^{0}/_{0}$ , а при  $1000~\alpha m$  всего  $3^{0}/_{0}$ .

Р. О. Гибсон, Фаусетт и Перрин  $^{569}$  изучали влияние давления до  $3000~\kappa z/c M^2$  на реакцию между этилатом натрия и этилиодидом в растворе, а при  $8500~\kappa z/c M^2$  между пиридином и этилиодидом. K в уравнении реакции

$$K = A e^{-E/RT}$$

увеличивается с давлением в большей степени для медленной реакции. Изменяются с давлением и A и E. Фольбрехт и Диттрих  $^{570}$  изучали коррозию водородом и его смесями с  ${\rm H_2S}$  двух сталей при 200— $300^{\circ}$  и давлениях до 200 аm в течение  $20\,000$  часов. Водород без примесей действует значительно сильнее; в присутствии  ${\rm H_2S}$  образуется защитная плёнка FeS.

Ипатьев и Фрейтаг <sup>571</sup> нагревали BaSO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до 320° в автоклаве; при наличии двойного, против эквивалента, количества Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> происходило превращение BaSO<sub>4</sub> в BaCO<sub>3</sub> на  $97^{\circ}/_{\circ}$ .

Крафт, Джонсон и Кирпатрик 572 исследовали влияние гидравлического давления до 140 ат на затвердевание цемента. В общем временное сопротивление сжатию для цемента уменьшается с увеличением температуры и растёт с увеличением давления. Цемент, затвердевший

при  $180^{\circ}$  F и давлении  $140^{\circ}$  ат, имел временное сопротивление на  $116^{\circ}$  кг/см² больше, чем схватившийся при атмосферном давлении при той же температуре. При схватывании цемента при  $205^{\circ}$  F соответственное увеличение временного сопротивления сжатию составляет  $240^{\circ}$  кг/см².

Адамс <sup>578</sup> опубликовал теоретическую работу об изменении активности и связанных с ней термодинамических функций в зависимости от температуры и давления с целью получить эти соотношения в удобном виде, позволяющем использовать их при обработке экспериментов, проведённых под давлением. Сам Адамс считает старый термодинамический потенциал наиболее удобным.

Льюнс <sup>574</sup> опубликовал теоретическое исследование, посвящённое, главным образом, приложению термодинамических данных к газам и газовым реакциям, интересующим промышленность.

Комар и Иванов <sup>575</sup> нашли, что скорость превращения белого олова в серое уменьшается при давлениях до 160 ат. Температура, при которой превращение идёт с максимальной скоростью, сдвигается от 33° при атмосферном давлении до 38° при 90 ат. Джилеспи <sup>576</sup> теоретически обсудил метод термодинамической корреляции газовых равновесий при высоких давлениях со свойствами чистых газов и нашёл, что главным недостатком является отсутствие термодинамических данных достаточной степени точности для чистых газов.

Вильямс, Пиррин и Гибсон Р. О.  $^{577}$  расширили прежнюю работу Фаусетта и Гибсона по реакциям в растворах до  $12\,000~\kappa r_l cm^2$ . Органические реакции распадаются на три главных класса: (1) Нормальные реакции — давление мало ускоряет реакции, и этот эффект снижается при увеличении давления; при  $12\,000~\kappa r_l cm^2$  реакции ускоряются только раз в пять. (2) «Медленные» реакции — давление ускоряет реакции в гораздо большей степени. При  $5000~\kappa r_l cm^2$  в десять раз, а при  $8500~\kappa r_l cm^2$  в сорок пять раз. (3) Мономолекулярное разложение; результаты находятся в соответствии с вычислениями, выполненными по методу переходного состояния.

Гоффман <sup>578</sup> нашёл, что давление в 2000  $\kappa z/c m^2$  изменяет цвет  $Pb_2O$  до серосинего, а 3000  $\kappa z/c m^2$  до серого. При 12000  $\kappa z/c m^2$   $Pb_2O$  приобретает металлический блеск и с поверхности окиси могут быть удалены слипшиеся свинцовые чешуйки. На  $Pb_3O_4$  давление не действует.

Стиси, Хатчер и Розенберг 579 разработали более точный метод и изучили разложение этилового эфира до 260 ат и 426°. Их прежние результаты подтвердились. Скорость реакции всё ещё увеличивалась при самых высоких достигнутых давлениях; реакцию нельзя считать простым мономолекулярным изменением.

Бон и Ньюитт  $^{580}$  описали сосуд высокого давления для изучения реакций до 5000~am и использовали его для изучения вэрывных реакций в системе  $\mathrm{CO_2} - \mathrm{N_2} - \mathrm{O_2}$  при высоком давлении и медленного окисления углеводородов.

УФН, т. XXXI, вып. 3.

Ньюитт <sup>581</sup> в обзорной статье обсуждает окисление углеводородов при высоких давлениях. Давление оказывает явное влияние на горение алифатических и ароматических углеводородов. Оно увеличивает скорость реакции, оказывает направляющее действие на процессы первичного окисления и частично определяет распределение кислорода в продуктах. Ньюитт, Линстед, Шапиро и Бурман <sup>582</sup> описали конструкцию и изготовление аппаратуры, которую они должны были применить для исследований жилко-фазных реакций до давлений 5000 и 20 000 ат. Описаны предварительные эксперименты по гидролизу эфиров и реакции Кновенагеля. Шапиро, Линстед и Ньюитт <sup>583</sup> во второй работе изучили полимеризацию олефинов при давлениях до 10 000 кг/см². Давление ускоряет полимеризацию и увеличивает молекулярный вес полимера, который уменьшается с температурой.

Перрин и Вильямс  $^{584}$  в той же лаборатории Imperial Chemical Ind, в которой были выполнены три вышеуказанные работы, изучили реакцию между аминами и алкилгалоидами в растворах ацетона. Больная часть экспериментов была проделана при давлениях до  $3000~\kappa z/c M^2$ , но реакция триэтиламина с диметиланилином в растворе ацетона — до  $12\,000~\kappa z/c M^2$ . Все эти реакции классифицируются как «медленные» при нормальных условиях, как указывалось выше при изложении работ этой же лаборатории. Они нашли, что исследованные реакции ускоряются в среднем в десять раз при  $3000~\kappa z/c M^2$  и в пятьсот раз при  $12\,000~\kappa z/c M^2$ .

Пайзе  $^{585}$  опубликовал теоретическую работу, в которой вычислил по спектроскопическим данным константы диссоциации для следующих реакций при давлениях до 100~am и температурах от  $1000~до~3000^{\circ}$  С:  $H_{2} \rightleftharpoons 2H; O_{2} \rightleftharpoons 2O; H_{2}O \rightleftharpoons H_{2} + \frac{1}{2}O_{2}; H_{2}O \rightleftharpoons H_{2} + O; H_{2}O \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_{2} + OH; H_{2}O \rightleftharpoons H + OH; CO_{2} \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_{2}.$ 

Видергольт <sup>586</sup> изучил коррозию полированных образцов металлов: стали, бронзы, монель-металла, никеля, меди, дюралюминия, алюминия, свинца и цинка смесями водорода и двуокиси углерода до давлений 31 *ат* в течение периода до трёх дней.

Больше всего подвержено коррозии чистое железо. Стали, содержащие хром и никель-хром, практически не подвержены коррозии. В случае малоуглеродистых сталей скорость коррозии пропорциональна давлению до 21 ат, выше этого предела давление сказывается меньше.

Везер  $^{587}$  опубликовал итоговую статью по аппаратуре и реакциям при очень высоких давлениях, посвящённую, главным образом, работам Бассе и синтезу аммиака.

Пьенг, Шапиро, Линстед и Ньюитт  $^{588}$  из лаборатории *I. С. I.* провели изучение этерификации уксусной кислоты между 50 и  $80^{\circ}$  и до 4000~am. Приведено общее рассуждение о влиянии давления на энергию активации в уравнении Аррениуса. Она увеличивается с давлением по разному для различных веществ; наибольшее наблюдённое увеличение составляет  $40^{\circ}/_{0}$  при 4000~am.

Шаниро и Пьент  $^{589}$  изучили влияние давления в 5000 ат на автоконденсацию циклогексанона и его конденсацию с анилином. Наблюдаемые эффекты были малы. Перрин  $^{590}$  из той же лаборатории доложил фарадеевскому обществу результаты исследований двенадцати типичных реакций в шести различных растворителях при давлениях до  $12\,000~\kappa r/c.n^2$ . Обнаружено влияние давления на A и E в уравнении скорости реакции ( $K = Ae^{-E/RT}$ ).

Теперь классификация реакций представляется так: (1) «нормальные» реакции, скорость которых растёт при  $3000~\kappa z/c M^2$  примерно в два раза; (2) «нормальные медленные» реакции, скорость которых растёт в десять раз при  $3000~\kappa z/c u^2$  и (3) мономолекулярные реакции, скорость которых с давлением падает.

Като  $^{591}$  изучил термическое разложение отходов каучука в присутствии тижёлой нефти до давлений в 200~am. Максимум выхода наблюдался при 180~am, и продукт имеет свойства авиационного топлива.

Пальфрей и Сабсэй 502 опубликовали заметку о каталитическом восстановлении при высоком давлении. Динцес, Корндорф, Лачинов и Лельчук 503 дали полное описание экспериментальной техники, применяющейся при изучении реакций под давлением до 10 000 кг/см², и исследовали большое число органических и неорганических реакций, в особенности реакций конденсации, полнмеризации и гидролиза. Приведены общирные таблицы результатов.

Мишель-Леви и Виарт 594—597 в четырёх работах, опубликованных с 1938 по 1940 год, исследовали образование минералов при высоких температурах и давлениях, получаемых при взрыве. Порошкообразные смеси различных веществ, содержащих элементы, из которых могли бы синтезироваться минералы, помещались во взрывную камеру совместно с различными взрывчатыми веществами, количество которых выбиралось так, чтобы получить температуру порядка 4000° и давление до 12000 кг/см² при взрыве. После взрыва продукты выдерживались несколько дней под давлением 3000 кг/см² и температурах до 700°. Образовывались небольшие количества многих минералов как цинкит, виллемит, графит, кварц, кристобалит, — все минералы, обнаруживаемые в граните, анортите и сфалерите.

Трифонов и Тошев <sup>598</sup> подвергали действию давления три различных сорта бурых углей и шесть сортов битуминозных углей и нашли заметную разницу в выходах фракций экстракции и дистилляции, а также другие изменения. Морган <sup>599</sup> сообщает, что ему удалось синтезировать под давлением из метанола и окиси углерода уксусную кислоту, а также некоторые более высокие алифатические кислоты и алкоголи.

Райстрик, Шапиро и Ньюитт из I.~C.~I. изучили полимеризацию циклопентадиена и  $\alpha$ -дициклопентадиена между 0 и  $40^{\circ}$  и до  $5000~\alpha m$ . Различаются три стадии процесса: (1) димеризация, (2) образование высших полимеров, (3) взрывное разложение, протекающее для каждой температуры в определённых пределах давлений и

сопровождающееся образованием углеродистого остатка и большого количества газа. Была определена константа бимолекулярной реакции. Детали взрывных процессов были изучены в следующей работе из этой серии.

Ступоченко <sup>601</sup> опубликовал работу о возможном механизме влияния давления на цепные газовые реакции; при высоких давлениях следует ожидать «эффекта скопления», уменьшения скорости реакции и малых скоростей диффузии.

Мураур и Бассе  $^{602}$  подвергали различные твёрдые взрывчатые вещества газовому давлению в  $12\,Q00\,$  ат, создаваемому аргоном, азотом и водородом и нашли, что характер разложения сильно меняется и имеет тенденцию протекать без сопровождающих механических эффектов. В этих условиях нитроглицерин и пикриновая кислота горят не детонируя.

Гольтерманн 603 изучил окисление газообразным кислородом при 300 ат стронция, бария, свинца, марганца и кобальта. Гиебер и Лагалли 604 исследовали карбонилы различных металлов при 760 ат. Лачинов 605 детально обсуждает промышленное применение высоких давлений в области газификации топлива и производства спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, карбонилов металлов, мочевины и пр.

Юэл  $^{606}$  опубликовал теоретическую работу о расчёте химических равновесий в газах при высоких давлениях. Андреев  $^{607}$  изучал горение взрывчатых веществ под давлением до  $700~\kappa r/cm^2$ . Давление не могло превысить этого максимума из-за разрыва свинцовых дисков или трубок.

Лейпунский и Рейнов 608 описали микрометодику изучения реакций до 450° и 12 000 ат. Шатенштейн 509 описал аппаратуру из стекла и хромо-никелевой стали, применяемую в Институте им. Карпова для изучения химических свойств растворов и реакций в сжиженных газах под давлением.

Матуи и Ясуда  $^{610}$  исследовали окисление метана при давлении в 100~am.

Адамс $^{611}$  из геофизической лаборатории опубликовал обзорную статью, в которой он подвёл итоги теоретической и экспериментальной работы при давлениях до нескольких тысяч атмосфер и  $1000^{\circ}$ . Обсуждаются возможности применения результатов к производству огнеупоров, петрологии и вулканологии.

Гибсон и Лефлер  $^{612}$  из той же лаборатории изучили влияние давления до  $12\,000~\kappa r/c m^2$  на кислотность водных растворов. Константа диссоциации слабых оснований и слабых кислот увеличивается при возрастании давления. В качестве индикаторов применялись крезолрот и бромофенолблау. Влияние давления на константу диссоциации индикаторов не определялось. Результаты не отличаются от полученных Брандером по методу электропроводности.

Оуэн и Бринклей  $^{613}$  опубликовали теоретическую статью о влиянии давления на ионное равновесие в чистой воде и растворах солей на

основании экспериментов, проведённых в геофизической лаборатории до 1000 бар. Вычислено влияние давления на ионизацию чистой воды.

Джиллеспи 614 написал обзорную теоретическую работу о термодинамических методах расчёта влияния давления на газовые реакции по уравнению состояния: основное, что необходимо, — это ещё лучшие экспериментальные данные. Автор ссылается на ещё неопубликованное уравнение состояния Кейеса, которое должно дать лучшее совпадение.

Трифонов и Филиппов  $^{615}$  давили шесть сортов болгарских бурых углей до  $10\,000~\kappa z/cm^2$  и получили определённые изменения свойств. Влияние давления зависит от продолжительности его приложения. В общем, давление влияет как на выход продуктов при дистилляции, так и на повышение температуры дистилляции.

Кричевский и Большаков  $^{616}$  изучили гетерогенные равновесия в системе азот-аммиак между 90 и 125° и до 5000 am. Критическая кривая имеет температурный минимум между 85 и 90°, и наблюдаются баротропные явления.

Казарновский и Карапетьянц  $^{617}$  вычислили теплоту образования аммиака между 250 и  $500^{\circ}$  до 1000 ат улучшенным методом, который, как утверждают авторы, позволил им установить ошибки в ранее опубликованных данных. При самых высоких температуре и давлении теплота образования примерно на  $20^{\circ}/_{0}$  больше, чем при атмосферном давлении.

Фукс  $^{618}$  теоретически рассчитал влияние давления на константу равновесия аммиака по уравнению состояния со вторым вириальным членом. Указывается, что дипольный характер  $\mathrm{NH}_3$  не влияет серьёзно на вычисления. Получено хорошее совпадение с экспериментом до 300~am, откуда начинаются отклонения, приписываемые увеличению вириального коэффициента.

Воларович и Леонтьева  $^{619}$  изучили влияние давления до  $500~\kappa z/cm^2$  на линейную скорость кристаллизации плава, содержащего  $73,3^0/_0~\mathrm{SiO_2}$  и  $26,7^0/_0~\mathrm{Na_2O}$ . Скорость кристаллизации увеличивается в восемь раз при этом давлении, а температура, соответствующая максимуму скорости линейной кристаллизации, меняется от  $260~\mathrm{дo}~740^\circ$ .

Дикей  $^{620}$  написал статью, в которой подытожил применение аппаратуры высокого давления в промышленности органического синтеза и перечислил сорок девять различных реакций, которые могут быть существенно улучшены давлением в пределах от 5 до 400~am.

## [ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

529. G. Komatsu a. M. Masumoto Bull. Chem. Soc. Japan 5, 241 (1930). Каталитическое действие при высоких давлениях и температурах. Каталитическая гидрогенизация эфиров.

530. S. Komatsu a. M. Hagiwara, J. Chem. Soc. Japan 51, 552 (1930). Каталитическое действие при высоких давлениях и температурах. И. Ка-

талитическое действие восстановленной меди на фенолы.

- 531. G. Hugue et Cohn, Chim. Ind. Spec. N° 201 (Mars 1930). Реакции. вызываемые в чистых пенасыщенных углеводородах под влиянием тепла и высокого давления.
- 532. L. J. Gillespie a. J. A. Beattie, Phys. Rev. 36, 743 (1930). Tepmoдинамическая обработка химических равновескії в системах реальных газов. І. Приближённое уравнение для константы равновесия, применённое к существующим данным для габеровского равновесия.

533. V. Njevogan, Arh. Chem. Farm. 4, 49 (1930). Термодинамика высокого давления.

534. В. Н. Ипатьев и Б. Муромцев, Вст. 63 В, 160 (1930). Вытесиение металлов и их окислов из растворов их солей водородом при высоких температурах и давлениях. Действие водорода на интраты металлов.

535. В. Н. Ипатьев, Г. А. Разуваев и В. Маличовский, Вег. 63В 166 (1930). Вытеснение металлов и их охислов из растворов их солей водородом при высоких температурах и давлениях. Вытеснение мышьяка из его солей водородом.

536. G. T. Morgan et al., Proc. Rov. Soc. 127, 240 (1930). Обсуждение ка-

талитических реакций при высоких давлениях.

537. W. A. Bone, Trans. Inst. Chem. Ing. 8, 98 (1930). Реакции при высоких

давлениях.

533. S. Komatsu a. K. Mitsui, Mem. Coll. Sci. Kyto. Imp. Univ. A14. 297 (1931). Каталитическое действие высоких температур и высоких давлений. І. Каталитическая гидрогенизация бензойной кислоты.

539. S. Tonaka a. R. Amatatsu, J. Chem. Soc. Japan **52**, 611 (1931). Каталитическое действие при высоких давлениях и высоких температурах.

VII. Каталитическая гидрогенизация сафрода.

540. L. Lewon a. H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 52, 2801 (1931). Стабильность иятнокиси азота при 1000~am в атмосфере кислорода в присутствии четырёхокиси азота.

541. H. Ádkins, H. I. Cramer a. R. Connor, J. Am. Chem. Soc. 53, 1402 (1931). Скорость гидрогенизации ацетоуксусного эфира, дигидроуксусной кислоты, бензола, фенола и апилина над никелем при давлениях от 27 до 350 ат.

542. G. T. Morgan, Chem. Jnd. 50, 104 (1931). Органические синтезы, ускоренные давлением.

543. G. Tammann and A. Pape, Zschr. f. anorg. allg. Chemie 260, 113 (1931). Влияние давления на скорость полимеризации. 544, В. В. Ипатьев (мл.) и В. И. Тихомиров, Вет. **64 В**, 1951 (1931).

Вытеснение сурьмы из растворов её солей водородом под давлением.

545. В. В. Инатьев, М. Н. Платонова и Б. С. Малиповский. Вег. 64 В, 1959 (1931). Вытеснение мышьяка из растворов его солей водородом под давлением.

546. В. В. Ипатьев, И. Р. Молкентии и В. П. Теодорович, Вет. 64В, 1964 (1931). Вытеснение висмута из растворов его солей водо-

родом под давлением.

- 547. В. В. Инатьев (мл.) и В. П. Теодорович, Журн. общ. хим. І, 779 (1931). Теория замещения металлов водородом под давлением. 11. Разделение металлов пятой группы в растворах их клоридов йод давлением.
- 548. G. Tammann a. A. Ruenbeck, Zschr. f. anorg. allg. Chemie 207, 368 (1932). Поведение некоторых углеродных соединений при нагревании их до (5)° при начальном давлении до 1000 am.

549, G. G. Brown a. M. Souders Jr., Oil a. Gas J. 31, 41 (1932). CBOHства парафиновых углеводородов и проектирование аппаратуры высокого

давления.

550. G. G. Brown a. M. Souders, Jr. a. R. L. Smith, Ind. Eng. Chem. 24, 513 (1932). Основы проектирования аниаратуры высокого да-

- вления для парафиновых углеводородов. І. Зависимость Р-V-Т для парафиновых углеводородов.
- 551. P. Leone u. S. Vinti, Ann. Chim. Appa. 22, 395 (1932). Влияние давления на осахаривание целлюлозы.
- 552. T. E. Warren, Can. Dept. Mines, Mines Branch Report 725-1, 15 (1932). Влияние давления на пиролиз метана.
- 553. G. Hugel et Kohn, Ann. Comb. Liquides 7, 15 (1932). Влияние высоких температур и давлений на чистые ненасыщенные углеводороды.
- 554. G. Hugel et Jean Friess, Ann. Comb. Liquides 6, 1109 (1931); 7, 59 (1932). Гидрогенизация нескольких производных каменноугольной смолы (1) в присутствии гидрида натрия как катализатора (2) при высоких давлениях и высокой температуре.
- 555. J. B. Conant a. W. R. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 54, 628 (1932).
- Реакции полимеризации при высоких давлениях. П. Механизм реакций. 556. G. Hugelet Kohn, Ann. Comb. Liquides 7, 239 (1932). Влияние высоких температур и давлений на чистые ненасыщенные углеводороды.
- 557. E. Cohen u. K. Piepenbrock, Zschr. f. Physik. Chemie A167, 365 (1933). Влияние давления на химические равновесия в конденсированных системах.
- 553. E. W. Fawcett a. R. O. Gibson, J. Chem. Soc. 386 (1934). Влияние давления на ряд органических реакций в жидкой фазе.
- 559. E. W. Fawcett a. R. O. Gibson, J. Chem. Soc. **396** (1934). Влияние давления на скорость образования галоидов цетилпиридина.
- 560. L. S. Kassel, J. Chem. Phys. 2, 106 (1934). Мономолекулярное разложепие при высоком давленин.
- 561. H. W. Starkweather, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1870 (1934). Полимеризация при высоком давлении.
- 562. И. Н. Бушмакин, А. В. Фрост и М. В. Ружков, Четыре статьи в Журн. прикл. хим. 6, 588—620 (1934). Окисление при повышенных температурах и давлениях жёлтого и красного фосфора.
- 563. P. J. Wiezewich a. P. K. Frolich, Ind. Eng. Chem. 26, 267 (1934). Прямое окисление насыщенных углеводородов под давлением.
- 584. С. С. Coffin a. A. L. Geddes, J. Chem. Phys. 2, 47 (1934). Разложение сложных молекул при высоких давлениях.
- 565. T. C. Poulter a. G. E. Fraser, J. Phys. Chem. 38, 1131 (1934). Действие кислот на ципк при давлениях от одной до тридцати тысяч атмосфер.
- 566. James Basset et Maurice Dodé, Comples rendus **199**, 668 (1934). Прямое окисление иода и иодидов при высоком давлении.
- 567. M. Dodé et J. Basset, Bull. Soc. Chim. 2, 344 (1935). Прямое окисление иода, иодидов и хлоратов при очень высоких давлениях.
- 568. J. Basset, Bull. Soc. Chim. 2, 108 (1935). Синтез аммиака при давлениях выше 1000 ат и химия очень высоких давлений.
- 569. R. Gibson. E. W. Fawcett a. M. W. Perrin, Proc. Roy. Soc. London 150, 223 (1935). Влияние давления на реакции в растворах. I. Этилат натрия и этил-иодид до 3000 кг/см<sup>2</sup>. П. Пиридин и этил-иодид до 8500  $\kappa r/c M^2$ .
- 570. H. Vollbrecht u. E. Dittrich, Chem. Fabrik 193 (1935). Действие водорода и сероводорода на стали при высоких давлениях и темпе-
- 571. V. N. Ipatieff a. C. Freitag, Ind. Eng. Chem. 27, 342 (1935). Oбменное разложение и окисление неорганических соединений под давлением. Превращение тяжёлого шпата в карбонат бария.
- 572. B. C. Craft, T. J. Johnson a. H. L. Kirkpatrik, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 114, 62 (1935). Влияние температуры, давления и соотношения воды к цементу на время схватывания и прочность цемента.

- 573. L. H. Adams, Chem. Rev. 19, I (1936). Активность и связанные с ней термодинамические величины; их определение и изменение с температурой и давлением.
- 574. W. K. Lewis, Ind. Eng. Chem. 28, 257 (1936). Применение физических данных к процессам при высоком давлении.

575. А. Комар и К. Иванов, Ж. Э. Т. Ф. 6 256 (1936). Влияние давления

на линейную скорость превращения белого олова в серое.

- 576. L. J. Gillespie, Chem. Rev. 18, 359 (1936). Методы термодинамической корреляции газовых равновесий при высоких давлениях со свойствами чистых газов.
- 577. E. G. Williams, M. W. Perrin a. R. O. Gibson, Proc. Roy. Soc. **154**, 684 (1936). Влияние давления до 12 000 кг/см<sup>2</sup> на реакцию в растворах.
- 578. J. Hoffmann, Zschr. f. anorg. allg. Chemie 228, 160 (1936). Изменения,
- вызываемые в окислах свинца светом и давлением.
- 579. E. W. R. Steacie, W. H. Hatcher a. S. Rosenberg, J. Chem. Phys. 4, 220 (1936). Кинетика разложения этилового эфира при высоких давлениях.
- 580. W. A. Bone a. D. M. Newitt, Chem. Eng. Cong. World Power Conf., Adv. Proof No. G8 (1936). Реакции в газовой и жидкой фазах при высоких давлениях.
- 581. D. M. Newitt, Chem. Rev. 21, 299 (1937). Окисление углеводородов при высоком давлении.
- 582. D. M. Newitt, R. P. Linstead, R. H. Shapiro a. E. J. Boorman, J. Chem. Soc. 876 (1937). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. І. Гидролиз эфиров и реакция Кновенагеля.

583. R. H. Shapiro, R. P. Linstead a. D. M. Newitt, J. Chem. Soc. 1784 (1937). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. П. Полимери-

зация олефинов.

- 584. M. W. Perrin a. E. G. Williams, Proc. Rov. Soc. 159, 162 (1987). Влияние давления до 12 000 кг/см2 на реакции между аминами и алкилгалоидами в растворе ацетона. 585. H. Zeise, Zschr. f. Elektrochemie 43, 704 (1937). Зависимость некоторых
- технически важных газовых равновесий от температуры и давлегил.
- 586. W. Wiederholt, Zschr. b. Ver. d. Ing. 81, 324 (1937). Коррозия металла водой и углекислотой при повыщенном давлении.
- 587. Bruno Waeser, Chem. Zeitung 534 (1937). Реакции при высоком давлении и необходимая аппаратура.
- 588. P'eng Shu-Lin, Я. Н. Shapiro, R. P. Linstead a. D. M. Newitt, J. Chem. Soc. 784 (1938). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. III. Этерификация уксусной кислоты.
- 589. R. H. Shapiro a. P'eng Shu-Lin, J. Chem. Soc. 117 (1938). Жилко-фазные реакции при высоких давлениях. IV. Автоконденсация циклогсксанона и его конденсация с анилином.
- 590. M. W. Perrin, Trans. Faraday Soc. 34, 144 (1938). Влияние гидростатического давления на скорость реакции.
- 591. Tsunetaro Kato, J. Soc. Chem. Ind. Japan 41, Suppl, 83 (1938). Tepмическое разложение каучука при высоком давлении. IV и V. Качество газолина, полученного крекингом отбросной резины в присутствии тяжёлой нефти по сравнению с авиационным бензином.
- 592. L. Palfray et S. Sabetay, Bull. Soc. Chim. 5, 1423 (1938). Лабораторная заметка. Каталитическое восстановление при высоком давлении.
- 593. А. И. Динцес, Б. А. Корндорф, С. С. Лачинов и С. Л. Лельчук, Успехи химин 7, 1173 (1938). Химические реакции при сверхвысоких давлениях.
- 594. A. Michel Lèvvet Jean Wyart, Comptes rendus 206, 261 (1938). Производство минералов при высоких температурах и давлениях, получаемых при детонации взрывчатых веществ.

- 595. A. Michel—Lèvy et J. Wyart, Comptes rendus 208 1594, (1939) Синтез кварца пневматолизом при помощи бризантных взрывчатых веществ. Образование жидких включений.
- 596. A. Michel Lèvy et J. Wyart, Comptes rendus 208, 1030 (1989). Синтез анортита пневматолизом при помощи бризантных взрывчатых веществ.
- 597. A. Michel Lévy et J. Wyart, Comptes rendus 210, 733 (1940). Образование кристобалита и кварца при дальнейшем нагреве стекловидной двуокиси кремния под высоким давлением, создаваемым взрывчатыми веществами.
- 598. И. Трифонов и Г. Тошев, Brennstoff Chem. 20, 128 (1939). Изменение свойств углей при сжатии под высоким давлением.
- 599. G. T. Morgan, Dept. Sci Ind. Research (Brit). Chem. Research Board. Triennial Report, 27—40 (1935—1937). Доклад директора по химическим исследованиям. III. Исследования при высоких давлениях.
- 600. B. Raistrick, R. H. Shapiro a. D. M. Newlitt, J. Chem. Soc. 1761 (1939). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. У. Полимеризация циклопентадиена и а-дициклопентадиена.
- 601. E. B. Ступоченко, Acta URSS 11, 555 (1939). Возможный механизм
- влияния давления на кинетику цепных газовых реакций. 602. Н. Митаоит et J. Basset, Comptes rendus 208 (1939). Влияние высоких давлений на распространение реакций в твёрлых взрывчатых веществах.
- 603. С. В. Holtermann, Ann. Chim. 14, 121 (1940). Прямое окисление при высоких давлениях. Окислы стронция, бария, свинца, марганца и кобальта.
- 604. W. Hieber a. H. Lagally, Zschr. f. anorg. allg. Chemie **33**, 245, 295 (1940), **34**, 245, 305 (1940); **35**, 245, 321 (1940). Карбонилы металлов. 605. С. С. Лачинов, Изв. Ак. Наук СССР 963 (1940). Новейшие достижения
- и перспективы применения высоких давлений в основной химической промышленности.
- 606. R. H. Ewell, Ind. Eng. Chem. 32, 147 (1940). Вычисление химическогоравновесия при высоком давлении.
- 607. К. К. Андреев, Докл. Ак. Наук СССР 29, 469 (1940). Горение взрывчатых веществ при увеличивающемся давлении.
- 608. О. И. Лейпунский и Н. М. Рейнов, Журн. техн. физ. 10, 596 (1940). Микрометодика для изучения химических реакций при высоких давлениях.
- 609. А. И. Шатенштейн, Acta URSS 13, 604 (1940). Аппаратура для исследования физико-химических свойств растворов и изучения реакций. в сжиженных газах под давлением.
- 610. A. Matui a. M. Yasuda, J. Soc. Chem. Ind. Japan 43, Supp. 453 (1940). Окисление метана под давлением.
- 611. L. H. Adams, Chem. Rev. 29, 447 (1941). Равновесня в гетерогенной системе при высоких температурах и давлениях.
- 612. R. F. Gibsona. O. H. Loeffler, Trans. Am. Geoph. Union 503 (1941). Влияние давления на кислотность водных растворов.
- 613. В. В. Оwen a. S. R. Brinkley, Jr., Chem. Rev. 29, 3 (1941). Вычисление влияния давления на ионные равновесия в чистой воде и раство-
- 614. L. J. Gillespie, Chem. Rev. 29, 525 (1941). Термодинамическое вычисление влияния давления на газовые реакции по уравнению состояния. Краткий обзор.
- 615. И. Трифонов и А. Филиппов, Brennstoff Chem. **22**, 22, 193 (1941). Изменения протекающие в угле, сжатом до высокого давления.
- 616. И. Р. Кричевский и П. Большаков, Acta URSS 14, 53 (1941). Гетерогенные равгозесия в системе аммиак — азот при высоких давлениях.
- 617. Я. С. Казарновский и М.К.Карапетьянц, Журн. физ. хим.. 15, 966 (1941). Влияние давления на теплоту образования аммиака.

618. К. Fuchs, Proc. Roy. Soc. 179, 433 (1942). Зависимость константы аммичного равновесия от давления.

619. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева, Журн. физ. хим. 17, 45 (1943). Влияние давления на липейную скорость кристаллизации силикатов. 620. I. B. Dickey, Synthetic Organic Chemicals 16, 1, (1944). Eastman Kodak

620. I. B. Dickey, Synthetic Organic Chemicals 16, 1, (1944). Eastman Kodak Co., Kahester, New York. Применение оборудования, работающего под давлением, для органических синтезов.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Это та область исследований под давлением, где наблюдается относительно наибольшее увеличение активности. Во время написания моей книги было сделано всего несколько работ, тогда как теперь выполнено около сорока пяти новых исследований.

Наибольшее число работ выполнено в четырёх главных центрах: в Париже Бассе с сотрудниками, в Пенсильванском государственном университете Доу с сотрудниками, в Принстоне Броуном и Марсландом с сотрудниками и Эббеком, Хаубрингом и их сотрудниками в Германии.

Бассе и Машбеф  $^{621}$  нашли, что давление в  $6000~\kappa z/c$ м $^2$  убивает bicillus prodigiosus, staphylococcus aureus и бациллы Коха.

Споры bac. Uus subtilis не погибают при  $17\,500~\kappa z/c.m^2$  в течение сорока пяти минут. Различные диастазы чувствительны к давлению; их активность уменьшается приблизительно на одну треть при  $9000~\kappa z/c.m^2$  и полностью исчезает при  $15\,000~\kappa z/c.m^2$ .

Токсин столбника разрушается давлением в  $13\,500~\kappa r/c.m^2$ , активность токсина дифтерии снижается до  $10/_0$  после 45-минутной выдержки при давлении  $17\,500~\kappa r/c.m^2$ .

Яд кобры и туберкулии не разлагаются давлением в 17 500 кг/см<sup>2</sup> в течение сорока пяти минут.

Бассе и Манибеф 622 в следующей статье сообщили, что токсин столбняка, инактивированный давлением, не вырабатывает антитоксина. Антитоксин из лошаданой сыворотки, иммунизированной против столбняка, сохраняет заметную антитоксическую активность после 45-минутной выдержки под давлением 13 500 ат.

Бассе, Вольман, Машбеф и Бардаш 623 нашли, что различные бактериофаги значительно более чувствительны к давлению, чем соответствующие бактерии. Давление в 3000 кг/см² обычно уничтожает активность бактериофага. В присутствии соответствующей бактерии сопротивление бактериофага усиливается.

Бассе, Лисбонн и Машбеф  $^{624}$  нашли, что давление полностью уничтожает активность поджелудочного сока собаки к ацидификации, но не уничтожает прокиназы и не влияет на активацию кальцием. При  $15\,000\ \kappa z/cm^2$  экспозиции доходили до сорока ияти минут. Поджелудочная липаза полностью разрушается в этих условиях; актив-

ность амилазы уменьшается до 2/3, а трипсиногена на половину. Бассе и Машбеф  $^{625}$  подытожили результаты упомянутых работ на немецком языке.

Бассе, Машбеф и Сандор  $^{626}$  нашли, что кровяная сыворотка полностью коагулирует при давлении  $6000~\kappa z/cm^2$  в течение тридцати минут при  $18^{\circ}$  С. Чистые глобулин, эндоглобулин и псевдоглобулин коагулируют при  $15\,000~\kappa z/cm^2$ . Коагуляция, повидимому, не сопровождается заметными химическими изменениями. Машбеф, Бассе и Леви  $^{627}$  исследовали влияние давления на диастазы и токсины, изучив, в дополнение к ранее рассмотренным факторам, влияние изменения времени экспозиции и изменения Ph-раствора. Бассе, Машбеф и Перец  $^{628}$  нашли, что анафилактическая специфичность сыворотки полностью уничтожается давлениями, больщими, чем  $4000~\kappa z/cm^2$ , и что обработанная таким образом сыворотка приобретает новую антигенную специфичность.

Бассе, Эжен Вольман, Елизавета Вольман и Машбеф  $^{629}$  нашли, что споры bac/erium subtilis, заражённые соответствующим бактериофагом, переносят давление до  $13\,500~\kappa r/cm^2$ , тогда как бактериофаг, смешанный с простой культурой, а не со спорами, полностью инактивируется при  $7500~\kappa r/cm^2$ . Бактериофаг bacterium медаtherium инактивируется при  $6500~\kappa r/cm^2$ ; лизоген из культуры спор тех же бактерий переносит  $9500~\kappa r/cm^2$ .

Бассе, Вольман, Машбеф и Бардаш  $^{630}$  нашли, что активное начало многих опухолей чрезвычайно чувствительно и инактивируется при  $1800\ \kappa e/cm^2$ . Активное начало саркомы Ру имеет сопротивляемость того же порядка, что и бактериофаги.

Бассе, Николау и Машбеф  $^{631}$  экспериментировали с пятью различными вирусами; все опи выдерживают  $2000~\kappa r/cm^2$  и инактивируются при давлениях от 300) до  $7000~\kappa r/cm^2$ . Лепин, Бассе и Машбеф нашли, что вирус птичьей чумы разрушается при 30-минутной экспозиции при  $4000~\kappa r/cm^2$ . Таким образом, инактивированный вирус имеет слабую иммунизирующую способность.

На основе разного отношения к давлению можно сделать вывод о различии в природе вирусов и диастаз. Машбеф и Бассе <sup>633</sup> написали статью, суммирующую их биологические работы.

Вольман, Машбеф, Бардаш и Бассе <sup>634</sup> нашли, что действующее начало папилломы Плона выдерживает давление до 4000 ат и разрушается при 6000 кг<sub>1</sub>см<sup>2</sup>. Действующее начало раковой опухоли Броун-Пирса ведёт себя подобно некоторым мышиным опухолям, изученным ранее; оно выдерживает 1000 кг/см<sup>2</sup> и разрушается при 1300 кг/см<sup>2</sup>; это наиболее чувствительное из всех найденных веществ.

Бассе, Машбеф и Вольман 635 подробно подытожили всю их работу для Института Пастера. Сюда вошли: описание аппаратуры и техники эксперимента, действие давления на спорообразующие и неспорообразующие бактерии, на диастазы и токсины, исследования по иммунитету, по ультравирусам и фильтрующимся вирусам, иммунизирующая способность вирусов инактивированных давленнем, и работы с бактериофагами и неоплазмами.

Бассе, Гратиа Машбеф и Маниль  $^{636}$  описали в американском журнале эксперименты, которые показывают, что имеется заметное влияние давления порядка  $2000 \ \kappa c/c m^2$  на вирус табака; при  $60 \ 0 \ \kappa c/c m^2$  он сохраняет только  $58^0/_0$  своей вирулентности, а при 8000 только  $2^0/_0$ .

Мне кажется, что необходимо сделать одно общее предупреждение в отношении всех работ Бассе и его сотрудников, которое усложнит интерпретацию результатов, полученных при давлениях выше 8000 кг/см². Тот факт, что вода замерзает и даёт лёд VI при этих давлениях, очевидно, никогда не принимался во внимание и не комментировался. Недавно выполненные, но неопубликованные эксперименты Бойда и мои, в которых мы приближались к условиям экспериментов Бассе, показали, что не только вода вымерзает из её биологических растворов при этих давлениях, т. е. что присутствие биологических веществ не влияет на сохранение жидкой фазы при переохлаждении, но также, что переход от жидкости ко льду сопровождается разрывом в биологических эффектах.

В Пенсильванском государственном университете Ривер, Попп и Доу <sup>637</sup> нашли, что давления порядка нескольких тысяч атмосфер ускоряют и улучшают прорастание семян, имеющих водонепроницаемую оболочку, но не влияют на те семена, которые имеют зачатки зародышей. Давление действует механически, вгоняя воду или кислород в семя и ускоряя физиологические процессы.

Доу  $^{658}$  описал влияние давления между 3000 и 7000 am на различные протеины. Гемоглобин, пепсин, ренин и инсулин в водных растворах денатурируются. Другие явления происходят в моче, крови и молоке. Молоко стерилизуется, благодаря уничтожению лактобацилл. Давление раздробляет эритроциты крови и коагулирует её. Доу и Метьюс  $^{639}$  сжимали кровь до  $13\,000~\kappa z/cm^2$  и получили полную коагуляцию крови и разрушение всех эритроцитов и лейкоцитов при давлении в  $3500~\kappa z/cm^2$  в течение шести часов или  $13\,000~\kappa z/cm^2$  в течение 3,5 часов. Белки красных шариков коагулируются легче, чем белок плазмы.

Авторы не верят в то, что влияние давления сводится к механическому эффекту, т. е. к разрушению оболочек клеток, но считают его химическим.

Доу  $^{640}$  в популярной статье описал некоторые детали кооперирования между физическими и биологическими отделами в этих биологических исследованиях.

Доу, Метьюс и Торп  $^{641}$  нашли, что физиологическая активность инсулина не уменьшается при длительной выдержке при  $10\,000~\kappa z/cm^2$ , хотя он и коагулируется. Метьюс, Доу и Андерсон  $^{642}$  нашли, что активность ренина и пепсина уменьшается при повышении давления и совсем исчезает при давлениях от 5000 до  $6000~\kappa z/cm^2$ . Эффект сильно зависит от температуры. До  $10\,000~am$  не происходит ни-

каких изменений в содержании амино-азота, что указывает на отсутствие гидролиза под давлением. Оба вещества сильно коагулируются под давлением; при этом получается то же вещество, что и при температурной коагуляции. Так как изменения энергии при нагреве и сжатии совершенно различны, то только этими изменениями нельзя объяснить происходящих явлений.

Грант, Доу и Франкс  $^{643}$  растворили 20 граммов порошкообразного яичного альбумина (Фирмы Мерк) в  $500~cm^3$  воды и сдавливали от 1000~ до  $7500~\kappa z/cm^2$ . При всех давлениях происходила коагуляция, причём тем больше, чем выше давление. Лоффлер и Доу  $^{644}$  нашли, что вирус табака почти полностью инактивируется при  $7500~\kappa z/cm^2$ . Образуется также коагулят, больше всего между 6000~ и 8000~ ст. Коагуляция при  $7500~\kappa z/cm^2$ , повидимому, протекает по реакции перього порядка. Инактивация при высоких давлениях протекает значительно быстрее, чем коагуляция, и механизмы их, вероятно, различны.

Биологические исследования, связанные с именами Броуна и Марсланда, начались с отдельной работы Броуна в 1934 г. <sup>645</sup>, касающейся влияния быстрых изменений гидростатического давления на сокращение скелетной мускулатуры.

Первая статья Марсланда <sup>646</sup> в 1935 г. была посвящена влиянию давления на деление клеток яйца arbacia. Давление между 1 и 333 am уменьшало скорость появления борозд деления по оси клетки. При давлениях до 450 am уже образовавшиеся бороздки исчезают. Эффект обратим, если давление не продолжалось более пятнадцати минут. Здесь, повидимому, тесная связь с влиянием давления на вязкость.

Марсланд  $^{647}$  нашёл, что под давлением в 600~am гель, который образуется в клетке в нормальных условиях, подвергается усиливающемуся с давлением разжижению.

Марсланд <sup>648</sup> нашёл, что под давлением до 600 *ам* скорость течения протоплазмы в *Elodea canadensis* правильно уменьшалась при увеличении давления. Броун, Джонсон и Марсланд <sup>649</sup> изучили влияние давления до 500  $\kappa z/c M^2$  на люминесценцию трёх штаммов бактерий. Бактерии эти имели температурный оптимум люминесценции от 21 до 32°. Ниже оптимальной температуры давление уменьшает люминесценцию, выше оптимума увеличавает её. Давление поддерживалось менее трёх минут, и эффект был строго обратим.

Люминесценция, возможно, вызывается двумя различными причинами, действующими в противоположных направлениях; оптимальная температура та, при которой скорости равны. Влияние давления объясняется замедлением обеих реакций, которые, как предполагают, нормально протекают с увеличением объёма.

Джонсон, Броун и Марсланд 650 в следующей работе дополнили их концепцию о механизме, объясняющем влияние давления на люминесценцию, включением энзимного равновесия, сдвигаемого давлением.

Джонсон, Эйринг и Вильямс <sup>651</sup> разбирали природу подавления энзимов при люминесценции бактерий, производимого судьфаниламидом и уретаном, и попутно обсудили влияние давления.

Джонсон, Броун и Марсланд (52) нашли, что люминесценция photo-bacterium phosphoreum, которая в пормальных условиях подавляется действием некоторых наркотиков, восстанавливается давлением в 500 ат. В этих случаях одно давление, без наркотиков, оказывает малое влияние на люминесценцию. С другой стороны, имеются некоторые наркотики, подавляющий эффект которых не меняется с давлением. Объяснение заключается в наличии равновесия чувствительного к изменению давления между некоторыми энзимами.

Марсланд и Броун 653 описали работающую под давлением аппаратуру с окошками, через которые можно отмечать время падения шарика в различных гелях протоплазмы. Миозин и метилцеллюлоза показывают увеличенную степень разжижения с увеличением давления; желатин становится значительно более густым.

Эббеке  $^{654}$  нашёл, что paramecia может быть подвергнута давлению в 800~am, не испытывая необратимого повреждения. Эббеке и Хазенбринг  $^{655}$  давили различные морские организмы и обнаружили различные возбуждающие и парализующие явления.

Хаубрих <sup>658</sup> изучил влияние времени экспозиции, температуры и времени года на необратимые повреждения, вызываемые давлением в эритроцитах лягушки. Дойтике и Эббеке <sup>657</sup> нашли, что сокращение мускулов, производимое гидростатическим давлением в 500 ат, сопровождается теми же химическими изменениями, что и при нормальной работе мускула.

Эббеке и Хаубрих  $^{658}$  нашли, что если способность крови к коагуляции понижается прибавлением некоторых веществ, то коагуляция может быть совсем подавлена давлением от 200 до 800~am.

Хаубрих  $^{659}$  нашёл, что до давлений в  $800\,am$  задерживающие влияния давления на сокращение и коагуляцию протекают параллельно одно другому.

Эббеке 660 в статье, посвящённой главным образом другим вопросам, обсуждает механизм влияния давления на коагуляцию; предполагается, что давление действует стабилизирующе на коагулирующую систему. Эббеке и Ципф 661 нашли, что коагуляция крови, сжатой до 1000 или 2000 ат, замедлятся или прекращается. При снятии давления образующийся сгусток крови имеет более мягкую консистенцию, чем обычно, и не сокращается. Растворы фибриногена обнаруживают этот же эффект.

Коснёмся теперь случайных статей о биологических эффектах. Вильсон и Поултер в 1929 г. 662 опубликовали в мало доступном журнале результаты экспериментов, не вошедшие в мою книгу. Они нашли, что давления до 12 000 ат необходимы, чтобы убить некоторые бактерии. Чем сложнее бактерия, тем меньше требуемое давление. *Hydra* и planaria продолжают существовать и при 1300 ат.

Предполагается, что давление осаждает некоторые коллондальные вещества.

Было изучено влияние давления на осаждение других коллоидов, как сера, серебро, золото, гидроокись железа, молибденовая синь и прусская синяя. Коллоидная гидроокись железа полностью оседает при 100 атм, тогда как на молибденовую синюю даже 17 000 кг/см<sup>2</sup> действуют очень мало.

Ллойд и Моран 603 изучали изоэлектрические гели до 3200 ат. Чистая вода вытесняется из геля давлением; концентрация остающегося геля является функцией давления. Термодинамическое уравнение Каца для набухания применено к этим данным.

Моран  $^{664}$  исследовал влияние давления до 2500 ат на состав различных желатино-NaCl гелей, содержащих до  $15^0/_0$  желатина и от 1 до  $15^0/_0$  NaCl. Количество NaCl, остающегося в геле после приложения давления, является линейной функцией первоначальной концентрации. Увеличение давления уменьшает количество воды, остающейся в геле.

Каттель  $^{665}$  опубликовал обзорную статью об известных биологических эффектах давления. Грундфест  $^{666}$  нашёл, что чувствительность нерва лягушки увеличивается до 400~am, а затем до 700~am уменьшается.

Бантаус 667 обнаружил, что рост культур тканей подавляется при давлениях свыше 1000 ат, рост фибробластов в культурах сердца зародыша цыплёнка полностью приостанавливается выше 1850 ат. Дейтике и Гаррен 668 изучали реакции энзимов в мускулах до 800 ат. Метаболические процессы в мускулах ускоряются, но имеется подавление в отношении некоторых энзимов. Эффект зависит от продолжительности приложения давления.

Гликолиз в крови задерживается при 2000~am, но давление в 800~am не влияет на него.

Дейтике и Хазенбринг  $^{669}$  изучили химические процессы при изотоническом и изометрическом сокращении мускулов, производимом под давлением до 500~am. Некоторые явления, протекающие под давлением, меняют знак с течением времени.

Лейпунский  $^{670}$  излучал коагуляцию желатины. Переход золя в гельускоряется давлением. Измерения вязкости показали, что при 2000~am коагуляция ускоряется от  $2~{\rm дo}~2,5~{\rm pas}$ .

Китчинг и Мозер  $^{671}$  нашли, что давление в 340 am останавливает все движения в амёбе; по снятию давления движение полностью восстанавливается. Постоянные нарушения не наблюдаются при экспозициях в несколько минут даже при 680~am.

Наказима и Икеда  $^{672}$  изучили гидролиз белка казеиногена и желатина cow при температурах между 140 и  $195^{\circ}$  и давлениях от 38 до 185 am в течение 4-5 часов. Сложные продукты были прознализированы. Не было обнаружено образования каких-либо необычных соединений.

Пиз и Регнери 673 подвергли гидростатическому давлению в 1000 ат слюнные хромозомы дрозофилы и не нашли явных изменений ни в форме, ни в хромозонной связи. Бентаус 674 нашёл, что гидролиз крахмала различными диастазами ускоряется при 1500 ат. Активность поджелудочной липазы, протеиназы и пепсина уменьшается при этом давлении, но восстанавливается до нормальной при снятии давления.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 621. J. Basset et M. A. Macheboeuf, Comptes rendus 195, 1431 (1932) Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления; стойкость бактерий, диастаз и токсинов к очень высоким давлениям.
- 622. J. Basset et M. A. Macheboeuf, Comptes rendus 196, 67 (1933). Опыты по биологическому действию сверхвысоких давлений; влияние очень высокого давления на некоторые антигены и антитела.
- 623. J. Basset, E. Woll'man, M. A. Macheboeuf et M. Bardach, Comptes rendus 196, 1138 (1933). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления; действие очень высокого давления на бактериофаги и певидимые вирусы.
- 624. J. Basset, M. Lisbonne et M. A. Macheboeuf, Comptes rendus 196, 1540 (1933). Действие сверхвысоких давлений на поджелудочную железу.
- 625. J. Basset u. M. A. Macheboeuf, Ergebnisse d. Enzym for. 1, 304 (1933). Обзор результатов, полученных в работах по исследованию влияпия сверхвысоких давлений на микроорганизмы и ферменты.
- 626. J. Basset M. A. Macheboeufet G. Sandor, Comptes rendus 197, 796 (1933). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления. Действие очень высокого давления на белки.
- 627. М. А. Macheboeuf J. Basset u. G. Levy, Ann. Physiol. Physicochim. Biol. 9, 713 (1933). Действие очень высокого давления на энзимы.
- 628. J. Basset, M. Machebocuf et J. Perez, Comptes rendus 200, 496 (1935). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления; изменение антигенной специфичности серума под влиянием очень высокого, давления.
- 629. J. Basset, E. Wollman, E. Wollman et M. A. Macheboeuf Comptes rendus 260, 1072 (1935). Опыты по биологическому действию высокого давления. Действие высокого давления на бактериофаги спор и. аутолизины.
- 630. J. Basset. E. Wollman, M. A. Macheboeuf et M. Bardach Comptes rendus **200**, 1247 (1935). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления: действие давления на опуходи.
- сверхвысокого давления: действие давления на опухоли.
  631. J. Basset, S. Nicolau et M. A. Macheboeuf, Comptes rendus 260, 1882 (1935). Действие сверхвысокого давления на патогенную активность некоторых вирусов.
- 632. P. Lépine, J. Basset et M. Macheboeuf, Comptes rendus S-té de Biol. 71, 202 (1936). Действие давления на вирус птичьсй чумы. Антигенная способность вируса, подвергнутого действию сверхвысокого давления.
- 633. М. А. Масћевое uf et J. Basset, Bull. S-té de Biol. 18, 181 (1936). Биохимические и биологические исследования, проведённые при сверхвысоких давлениях.

- 634. E. Wollman, M. A. Macheboeuf, M. Bardachet J. Basset, Comptes rendus, S-té de Biol. 123, 588 (1934). Действие сверхвысокого давления на две кроличьи опухоли: карцинома Броун-Пирса и папиллома Шопа.
- 635. J. Basset, M. A. Macheboeuf et E. Wollman, Ann. Inst Pasteur 58, 58 (1937). Влияние давления на патогенные организмы и их токсины, на вирусы, бактериофаги и злокачественные опухоли.
- 636. J. Basset, A. Gratia, M. Macheboeufa. P. Manil, Proc. Soc. Exp. Biol. USA. 38, 248 (1938). Действие высоких давлений на вирус растений (табачная мозаика).
- 637. R. River, H. W. Popp a R. B. Dow. Am. J. Bot. 24, 508 (1937). Влияние высокого гидростатического давления на произрастание зерна.
- 638. R. B. Dow, Phys. Rev. 56, 215 (1939). Некоторые интересные биохимические и физические эффекты высокого давления.
- 639. R. B. Dow a. J. E. Matthews, Phil. Mag. (7) 27, 637 (1939). Дезинтеграция эритроцитов и денатурация гемоглобина высоким давлением.
- 640. R. B. Dow, Penn. State Alumni News, 10--11 (September 1939). Совместная работа с высоким давлением.
- 641. R. B. Dow, J. E. Matthews, Jr. a. W. T. S. Thorp., Am. J. Phusiol. 131, 382 (1940). Влияние высокого давления на физиологическую активность инсулица.
- 642. J. E. Matthews, Jr., R. B. Dow a. A. K. Anderson, J. Biol. Chem. **135**, 697 (1940). Влияние высокого давления на активность пепсина и регима.
- 643. E. A. Grant, R. B. Dow a. W. R. Franks, Science **24**, 616 (1941). Денатурация яичного альбумина давлением.
- 644. M. A. Lauffler a. R. B. Dow, J. Biol. Chem. 140, 509 (1941). Денатурация вируса табачией мозаики при высоких давлениях.
- 645. D'u g a 1 d' E. S. В го w n, J. Cell. Comp. Physiol. 4, 257 (1934). Влияние быстрого изменения гидростатического давления на сокращение скелетной мускулатуры.
- 646. D. A. Marsland, J. Cell. Comp. Physiol. 12, 575 (1938). Влияние высокого гидростатического давления на деление клеток яиц «arbacia».
- 647. D. A. Marsland, J. Cell. Comp. Physiol. 13, 15 (1939). Механизм деления клетки. Влияние гидростатического давления на деление клеток яйца.
- 648. D. A. Marsland, J. Cell. Comp. Physiol. 13, 23 (1939). Механизм течения протоплазмы. Влияние высокого гидростатического давления на циклозис в «Elodea canadensis».
- 649. D. E. Brown, F. H. Hohoson a. D. A. Marsland, J. Cell. Comp. Physiol. 20, (October 20, 1942). Зависимость люминесценции бактерий от температуры и давления.
- температуры и давления. 650. F. H. Johnson, D. Brown a. D. A. Marsland Science 95, 200 (1942). Основной механизм биологического действия температуры, давления и наркотиков.
- 651. F. H. Johnson, H. Eyring a. R. W. Williams, J. Cell. Comp. Physiol. 20, 247 (1942). Природа ингибитирования бактериальной люми-
- несценции: сульфаниламил, уретан, температура и давление. 652. F. H. Johnson, D. E. S. Brown a. D. A. Marsland, J. Cell. Comp. Physiol. 20, 269 (1942). Обращение действия некоторых наркотиков под давлением.
- 653. D. A. Marsland, a. D. F. S. Brown, J. Cell. Comp. Physiol. 20, 295 (1942). Влияние давления на равновесие золь-гель, со специальными ссылками на миозин и другие гели протоплазмы.
- 654. U. Ebbecke, Arch. Ges. Physiol. 236, 653 (1936). Поведение paramecia под высоким давлением.
- 655. U. Ebbecke u. O. Hasenbring, Arch. Ges. Physiol. **236**, 648 (1936). Действи: высокого давления на морские организмы.
- 8 УФН, т. XXXI, вып. 3.

- 656. R. Haubrich, Arch. Ges. Physiol. 239, 304 (1937). Conpotuble apple троцитов действию давления.
- 657. H. J. Deuticke u. U. Ebbecke, Zschr. f. Physiol. Chemie 247, 79 (1937). Химические процессы при сокращении мускулов под давлением.
- 658. U. Ebbecke a. R. Haubrich, Arch. Ges. Physiol. 243, 34 (1939). Влияние давления на коагуляцию крови.
- 659. R. Haubrich, Arch. Ges. Physiol. 243, 39 (1939). Прекращение коагуляции крови под давлением.
- 660. U. Ebbecke, Arch. Ges. Physiol. 243, 43 (1939). Коагуляция плазмы в спокойной, перемешиваемой и сжатой жидкостях.
- 661. U. Ebbecke u. H. Zipf, Arch. Ges. Physiol. 242, 255 (1939). Коагуляция крови под влиянием давления.
- 662. R. Wilson a. T. C. Poulter, Yowa Acad. Sci. 36, 295 (1929). Биологическое действие высокого давления и влияние на коллоиды. (Моё на-
- именование П. Б.) 663. D. J. Lloyd a. T. Morau, Proc. Roy. Soc. **147**, 382 (1934). Давление и поведение воды в белках. І. Изоэлектрические желатиновые гели.
- 664. T. Morau, Dept. Sci. Ind. Research (Brit.) Food Invest. Board, 1935. Состояние воды в тканях.
- 665. Mckeen Cattell, Biol. Rev. 11, 441 (1936). Физиологическое действие павления.
- 666. H. Grundfest, Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. 4, 179 (1936). Влияние гидростатического давления на возбудимость, восстанавливаемость и потенциальную последовательность нерва лягушки.
- 667, J. Benthaus, Arch. Ges. Physiol. 239, 107 (1937). Влияние давления на культуру ткани.
- 668. H. J. Deuticke u. F. Harren, Zschr. f. Physiol. Chemie 256, 169 (1938). Направление энзимных реакций при высоких давлениях.
- 669. H. J. Deuticke u. O. Hasenbring, Zschr. f. Physiol. Chemie 256. 184 (1938). Химические процессы при изотоническом и изометрическом сокращении мускулатуры, происходящем при приложении давления.
- 670. О. И. Лейпунский, Журн. физ. химии 14, 1517 (1940). Коагуляция же-
- латины под давлением.
  671. I. A. Kitching a. Floyd Moser, Biol. Bull. 78, 80 (1940). Реакция корочного слоя на стимулирующие вещества в яйцах arbecia. IV. Реакция на химические и физические раздражители в отсутствии кислорода и наблюдения влияния низких парциальных давлений кислорода и высокого гидростатического давления на яйца амёбы.
- 672. K. Nakasima a. M. Ikeda, J. Agr. Chem. Soc. Japan 17, 295 (1941) (на английск.). Гидролиз белков при высоких температурах и давлениях.
- 673. D. C. Pease a. D. Regnery, J. Cell. Comp. Physiol. 17, 397 (1941). Слюнные хромозомы дрозофилы, подвергнутые действию высокого гидростатического давления.
- 674. F. Benthaus, Biochem. Zschr. 311, 108 (1942). Влияние высокого давления на активность пищеварительных энзимов.