

НОВЕЙШИЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ *)

П. В. Бриджмен

СОДЕРЖАНИЕ

Влияние давления на термические эффекты	346
Электрические эффекты высокого давления	350
Магнитные эффекты при высоком давлении	370
Оптические эффекты высокого давления	373
Влияние давления на химические реакции	380
Влияние давления на биологические эффекты	394

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

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 обсуждено 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 теплоёмкости с давлением можно найти термодинамически дифференцированием, и это наиболее обычный метод перехода. Кроме того, имеются, главным образом для газов, и прямые экспериментальные измерения теплоёмкости под давлением.

Хокстон³⁹⁸ сравнил значения для теплоёмкости кислорода и воздуха при 26° и между 20 и 100 ат, вычисленные из P - V - T -данных с найденными экспериментально.

По его мнению, дифференцирование P - V - T -данных настолько ненадёжно, что следует предпочесть экспериментальные данные. Воркман³⁹⁹ описал новый динамический метод для измерения теплоёмкости

*) 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° до 100 ат . Крейз и Маккей⁴⁰⁰ описали динамический метод для определения теплоёмкости газов при давлениях до 1000 ат и применили его к азоту до 200 ат .

Ньюитт⁴⁰¹ по данным о взрывах смесей окиси углерода и водорода с воздухом при начальных давлениях до 170 ат вывел значения молекулярной теплоёмкости азота, водяного пара и двуокиси углерода до 3000°С .

Воркман⁴⁰² определил при помощи своего динамического метода теплоёмкость кислорода, азота и водорода до 60° и 130 кг/см^2 . При любой постоянной температуре C_p растёт приблизительно линейно с плотностью, причём это увеличение наименьшее для водорода (4% для максимального давления) и наибольшее для кислорода (20%). Годнев⁴⁰³ добился хорошего совпадения экспериментальных и расчётных данных C_p для кислорода до 200 ат . Воркман⁴⁰⁴ экспериментально определил C_p для двуокиси углерода до $65,3\text{ кг/см}^2$ и нашёл, что C_p сильно зависит от температуры. C_p для гелия не изменяется значительно при давлениях между 10 и 120 кг/см^2 .

Голубев и Кульчицкий⁴⁰⁵ определили теплоёмкость газообразных смесей $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ вплоть до нескольких сот атмосфер между 25 и 100° . 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.

Злуницын⁴⁰⁶ определил теплоёмкость хлористого аммония и бромистого аммония до 1425 кг/см^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° при 1525 ат , а для NH_4Br на 28° при 1430 ат .

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°С , с фазовым переходом, происходящим при температуре выше 100° . Во второй работе Злуницын⁴⁰⁷ измерил теплоёмкость NH_4I между $—60$ и 10° для четырёх давлений до 1550 кг/см^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 Милютин⁴⁰⁸ измеряли теплоёмкость CH_4 и CD_4 при давлениях до 2000 кг/см^2 и при температурах от 12 до 30°К , т. е. твёрдой фазы. CH_4 имеет две аномалии: первая смещается от $20,6^\circ\text{К}$ до 30°К при 2000 кг/см^2 , а вторая от $18,5^\circ\text{К}$ до 27°К при том же повышении давления.

CD_4 при 1 кг/см^2 эквивалентен CH_4 при 1410 кг/см^2 , пока это касается первой аномалии. Термические аномалии связаны с аномалиями плотности.

Матвеевко⁴⁰⁹ 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. E. J. Workman, Phys. Rev. **36**, 1183 (1930). Новый метод измерения изменения теплоёмкости газов (C_p) с давлением.
400. N. W. Krase and B. H. Mackey, J. Am. Chem. Soc. **52**, 108 (1930). Теплоёмкость газов при высоких давлениях.
401. D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc. **125**, 119 (1929). Молярные теплоёмкости при высоком давлении.
402. E. J. Workman, Phys. Rev. **37**, 1345 (1931). Изменение теплоёмкости (C_p) кислорода, азота и водорода с давлением.
403. И. Н. Годнев, Журн. общ. хим. **I**, 634 (1931). Теплоёмкость газов при высоких давлениях.
404. E. J. Workman, Phys. Rev. **38**, 587 (1931). Изменение C_p двуокиси углерода с температурой при давлении $65,3 \text{ кг/см}^2$; теплоёмкость гелия как функция давления.
405. И. Ф. Голубев и Н. В. Кузьмичик, Журн. хим. пром. **15**, 36 (1938). Теплоёмкость азото-водородной смеси ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) при высоких давлениях.
406. С. А. Злуницын, Журн. эксп. теор. физ. **8**, 794 (1938). Теплоёмкость бромистого аммония и хлористого аммония под давлением.
407. С. А. Злуницын, Журн. эксп. теор. физ. **9**, 72 (1939). Теплоёмкость NH_4I под давлением.
408. О. Н. Транезникова и Г. А. Милютин, Nature, **144**, 632 (1939). Теплоёмкость метана под давлением.
409. А. А. Матвеевко, Журн. хим. пром., **16**, 23 (1939). Определение теплоёмкости газов при высоких давлениях.

2. РАЗЛИЧНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Саундерс⁴¹⁰ исследовал (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 теплопроводность воздуха с давлением, которая ещё не измерена.

Бассе⁴¹¹ измерил расход энергии, необходимый для поддержания спирального нагревающего элемента, расположенного вдоль оси цилиндрической бомбы, при температуре в 600°C в атмосфере водорода или азота при различных давлениях до 6000 кг/см^2 . Расход энергии растёт с давлением с постоянно уменьшающейся скоростью, возможно асимптотически в случае азота, и при максимальном давлении на $62,5\%$ больше для водорода, чем для азота. Бассе считает, что при наивысших давлениях главная часть потерь обусловлена конвекцией: он отмечает, что потери приблизительно пропорциональны общей массе среды.

Гузак⁴¹² экспериментально построил энтальпийную диаграмму для азота в пределах давлений от 60 до 200 ат и при температурах от 115° до 292°K . До 60 ат его результаты совпадают с результатами Горного бюро (Bureau of Mines).

Старр⁴¹³, работая в моей лаборатории, определил влияние давления в 12000 кг/см^2 при комнатной температуре на теплопроводность ряда металлов. 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 удовлетворительных результатов.

Улучшенный метод Старра для очень теплопроводных металлов исключает несколько источников ошибок моего метода и показывает ошибочность моих выводов о том, что для тех же металлов отношение Видеманна-Франка 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% до 10000 кг/см^2 .

Аллен и Ганз⁴¹⁴ исследовали влияние давления на теплопроводность гелия II. Давление в этом случае было по необходимости ограничено интервалом до 25 кг/см^2 . Известно, что кажущаяся теплопроводность является функцией градиента температуры. Работая с постоянным перепадом в $0,001^{\circ}$ на см , они нашли, что ниже $1,63^{\circ}\text{K}$ для теплопроводности коэффициент давления положителен, а выше отрицателен. Объяснение является сложным и связано некоторым образом с переносом массы жидкости.

Буденгольцер, Седж и Леси⁴¹⁵ измерили коэффициент Джоуля-Томсона для метана между 70 и 220°F при шести давлениях между 20 и 175 ат и дали таблицы различных термодинамических функций, которые могут быть вычислены из коэффициента Джоуля-Томсона.

Эти же авторы⁴¹⁶ определили для тех же параметров коэффициент Джоуля-Томсона для трёх смесей этана и метана.

Джиллиленд и Люк⁴¹⁷ разработали метод расширения для определения энтальпий и измерили энтальпию бензола до 200 ат и 290°C , т. е. до температуры в 1,2 раза больше критической.

Воларович⁴¹⁸ 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 Леси⁴¹⁹ измерили коэффициент Джоуля-Томсона для трёх смесей метана и пропана между 70 и 310°F до 105 кг/см^2 и вычислили парциальные энтальпии метана и пропана в их смесях.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

410. O. 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/см^2 .
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 ЭФФЕКТЫ 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 температуры отжига (до 400°) на изменение электросопротивления чистого золота с давлением до 2000 кг/см². 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 электрическое 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 4⁰/₀ вследствие отжига и увеличение коэффициента давления на 3⁰/₀; 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 золотом была воспроизведена в докторской диссертации Ленсена ⁴²¹; также были сделаны дополнительные измерения с манганином до 1000 кг/см². Тщательно была исследована процедура нормализации, которая состояла в многократном сжатии и прогреве материала; в циклах сжатия до 1000 кг/см² была получена стабильность нуля в 1/20 кг/см² и для циклов в 2000 кг/см² — в 1/10 кг/см².

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 45⁰/₀ никеля.

Фишер ⁴²³ измерял изменение коэффициента давления для Pb, W, Mo, Cu, Fe и константана вплоть до температуры жидкого водорода. Он достигал 150 кг/см². Давление создавалось сжатым водородом из баллона. В общем 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°. В том же году Бирч ⁴²⁵ опубликовал свою

докторскую диссертацию под моим руководством, в которой было определено сопротивление жидкой ртути между 0 и 1200° и при давлениях до 4000 кг/см^2 . Ртуть находилась в кварцевом капилляре, обвитом нагревательной проволокой и помещённом в автоклав. Температура измерялась термopарами, введёнными в сосуд высокого давления.

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

На верхней границе интервала было определено также сопротивление пара. Критическая точка, определённая экстраполяцией, равна $1460 \pm 20^{\circ}\text{C}$ и $1640 \pm 50 \text{ кг/см}^2$.

Бассе⁴²⁶ определил сопротивление стержня из окиси циркония, содержащего 10% окиси тория и 10% окиси итрия, при температуре 900°C и давлениях до 4000 кг/см^2 . Максимальное давление увеличивает сопротивление с 4300 ом при атмосферном давлении до 1 500 000 ом.

Иост и Нелеп⁴²⁷ измерили сопротивление AgCl и AgBr при 300°C до 300 ат. Сопротивление увеличивается с давлением; коэффициент давления хлорида $2,5 \cdot 10^{-4}$ и бромиды $3,5 \cdot 10^{-4}$. Они дали теоретическое выражение, согласующееся с точностью до 25% с экспериментальными данными.

Холмс и Аллен⁴²⁸ измерили сопротивление монокристалла селена до 700 кг/см^2 . 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 $3,1 \cdot 10^{-4}$. Это, повидимому, наибольший из известных коэффициентов.

Кен в уже отмеченной³⁵⁰ статье о фазовой диаграмме бинарных сплавов натрия и калия привёл данные относительно изменения сопротивления до $10\,000 \text{ кг/см}^2$ 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%), может иметь минимум сопротивления при давлении, значительно меньшем, чем $25\,000 \text{ ат}$ — давление, при котором имеет минимум чистый калий.

Вильсон в связи с его уже отмеченными²⁴⁰ измерениями влияния давления на переход упорядоченной фазы в неупорядоченную в сплавах даёт многочисленные графики для сопротивления в зависимости от температуры и давления до $10\,000 \text{ кг/см}^2$ для четырёх сплавов. Эти сплавы: CuAu , Cu_3Au , CuZn и Cu_4Zn . 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 CuAu и Cu_3Au 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° до 350 кг/см^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 кг/см^2 на переход олова и индия в сверхпроводящее состояние. Температура сверхпроводимости олова при 1750 кг/см^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, линейно зависит от давления. Для индия были получены только предварительные данные.

Необходимо отметить здесь две работы из лаборатории Миттельса ^{438,439}, которые будут рассмотрены подробно позже в связи с другими вопросами и в которых измерение влияния давления на сопротивление было выполнено для определения смещения точки Кюри. В этих статьях приведены полные данные для влияния давления (1) 2650 ат в интервале температур, охватывающих область Кюри, для $70-30\%$ $\text{Ni}-\text{Cu}$ сплава и для монельметалла, содержащего $\text{Ni } 68\%$, $\text{Cu } 29\%$, $\text{Fe } 1,6\%$, $\text{Mn } 1,0\%$, $\text{Si } 0,1\%$ и $\text{C } 0,15\%$. Коэффициент давления отрицателен; обнаружены различные аномалии, связанные с точкой Кюри.

Моя работа в этой области проводилась в ранние годы этого периода в обычном интервале до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, а позднее до $30\,000 \text{ кг/см}^2$. 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

отклонения от изотропии 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 монокристалла мышьяка. 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, наименьшее 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.⁴³¹ я опубликовал исследования по влиянию давления до 7000 кг/см^2 при температурах вплоть до температуры жидкого кислорода 90° K на сопротивление следующих пятнадцати металлов: Pb , Mg , Al , Ag , Au , Cu , Ni , Fe , Pd , Cb , Pt , Rh , Mo , Ta 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 уткой 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 Фишером⁴²³, 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 больших, 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 измерение⁴³² сопротивления семи некубических монокристаллов по разным ориентациям в том же интервале температур и давлений. Это были Zn, Cd, Sn, Bi, Sb, As и Te. 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 направлениям 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 $12\,000\text{ кг/см}^2$ 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 широком интервале давлений до $20\,000\text{ кг/см}^2$.

Аппаратура не отличалась радикально от той, на которой проводились эксперименты до 12000 кг/см^2 ; она была выполнена из значительно более крепкой стали и для большей прочности была сделана без всяких подводящих труб и боковых отводов.

Соппротивление золота, серебра и железа было измерено до 20000 кг/см^2 по сравнению с манганиновым манометром, чтобы получить подтверждение законности экстраполяции его показаний от 12000 кг/см^2 — области калибровки, до 20000 кг/см^2 .

Четыре металла — золото, серебро, железо и манганин показали согласующуюся экстраполяцию от 12000 до 20000 кг/см^2 , откуда было сделано заключение о возможности линейной экстраполяции для манганина до 20000 кг/см^2 , с ошибкой не более чем в долю процента.

Предполагая, что показания манганинового 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 ошибка 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° сопротивление уменьшается почти на 10% при 20000 кг/см^2 ; влияние давления повторимо и обратимо, и существует резкий разрыв касательной при 3000 кг/см^2 , причём скорость уменьшения сопротивления с давлением выше 3000 кг/см^2 в десять раз меньше, чем ниже 3000 кг/см^2 . При 75° сопротивление также падает, но здесь имеются необратимые явления с медленными внутренними изменениями и крипом.

В 1935 г.¹⁸² я также определил влияние давления до 12000 кг/см^2 на те же интерметаллические соединения, 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° и положителен при 75° , тогда как для Ag_2Al он положителен при 30° и отрицателен при 75° . 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 давлением, со скоростью, увеличивающейся с давлением, и с заметными отклонениями от уравнения второй степени; увеличение при $12\,000\text{ кг/см}^2$ порядка 25%. Сопротивление сульфида серебра сильно уменьшается с увеличением давления, доходя при $12\,000\text{ кг/см}^2$ 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 $30\,000\text{ кг/см}^2$ при 30 и 75° на сопротивление следующих восемнадцати 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—Cu, Ag, Au и Fe—оказалось таким, как и можно было ожидать по экстраполяции от $12\,000\text{ кг/см}^2$. 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, применённому до $12\,000\text{ кг/см}^2$.

Для других металлов экстраполяция от $12\,000\text{ кг/см}^2$ удётся так плохо, что вряд ли она является целесообразной.

Предполагавшийся для калия минимум сопротивления был найден при $25\,400\text{ кг/см}^2$, т. е. почти на $2\,000\text{ кг/см}^2$ выше, чем это было определено экстраполяцией.

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

Сопротивление кальция, стронция и бария продолжает возрастать (кривизна обращена вверх) в новом интервале исследований, причём это возрастание для бария было прервано небольшим падением вблизи $17\,000\text{ кг/см}^2$, вследствие фазового перехода, который был обнаружен и волюметрически.

Цезий испытывает превращение около $23\,000\text{ кг/см}^2$; 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 прямо и может быть экстраполирована с большей, чем обычно, точностью. Точность экстраполяции по кривой плавления дала независимое подтверждение предположения о том, что линейная экстраполяция манганинового манометра даёт небольшую ошибку.

При высоких давлениях меняется соотношение сопротивлений в разных направлениях для монокристалла цинка, 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 перпендикуляру 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 кг/см² 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 сдвигу³⁵⁰, довести предел измерения сопротивления до $50\,000\text{ кг/см}^2$. 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 большое 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 $40\,000\text{ кг/см}^2$.

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.⁴³³ и Хонда и Хироне в 1938 г.⁴³⁴ разбирали влияние давления на сопротивление, проверив свою теорию на мнж данных.

Метод состоял в оценке эффекта давления на различные коэффициенты в уравнении Зомерфельда 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 константы, 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.

Кроль⁴³⁵, на основе теории Блоха-Пейерлса, вывел выражение для сопротивления как функции давления, содержащее параметры 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 ошибки порядка нескольких сот процентов. Франк⁴³⁶ занялся проблемой коэффициента давления для щелочных металлов, в частности, — различием между натрием и литием. Это различие он приписал различию формы кривых энергии в функции атомных расстояний для $2p$ и $2s$ электронов; для лития ΔE уменьшается с уменьшением

атомных расстояний, а для натрия оно растёт. Он вычислил увеличение сопротивления лития при $12\,000 \text{ кг/см}^2$ с погрешностью в 25% .

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.

Мотт⁴³⁷ 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 Бриллюэна, но трудно привести доказательства в пользу положительного знака для лития.

Ленсин и Мичельс⁴³⁸ 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^{439,440} 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.

Грюнейзен⁴⁴¹ рассматривает применение его теории специально к моим измерениям при низкой температуре. Остаточное сопротивление, обязанное 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. M. H. Lenssen (Amsterdam 1936). Диссертация. Влияние давления на 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. Birch, *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. Nehler, *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 кг/см^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. K. Honda, T. Nishina, a. T. Hirono, *Sci. Rep. Toboku Imp. Univ.* **21**, 851 (1932). Теория изменения электросопротивления металлов, вызываемого гидростатическим давлением.
434. K. Honda and T. Hirono, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo* **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. M. H. Lenssen a. A. Michels, Physica **2**, 1091 (1935). Влияние давления на электросопротивление металлов.
439. N. K. Saha, Ind. J. Phys **9**, 623 (1933). Влияние давления на электросопротивление металлов.
440. N. K. Saha. Trans. Nat. Inst. Sci. India **1**, 125 (1936). Исследования по электронной теории твёрдого металла.
441. E. Grüneisen, Ann. d. Physik **40**, 543 (1941). Изменение коэффициента давления сопротивления металлов с температурой.

2. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ 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 Тофуате⁴⁴² измерили сопротивление растворов шести кислот и аммиака до 3000 кг/см^2 при 0, 20 и 40° ; 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 H-и OH-ионов, когда оно понижается.

Тамман и Романи⁴⁴³ измерили до 3000 кг/см^2 при 20 и 40° электропроводность растворов различных концентраций NaOAc, KCN, BaCl₂, CeCl₃, HgCl₂, NH₄CN, NH₄OAc и HCN. Увеличение электропроводности с возрастанием давления проходит через максимум для сильных электролитов, причём максимум тем слабее выражен, чем больше концентрация и выше температура. HgCl₂ 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 Холл⁴⁴⁴ измерили до 4000 бар при 0, 25 и 30° электропроводность разбавленных и концентрированных растворов NaCl и разбавленных растворов K₂SO₄ 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. Монозон и Плесков⁴⁴⁵ измерили влияние давления на растворы в аммиаке LiNO₃, NaNO₃ и KNO₃. Статья известна только по реферату, и детали работы не указаны.

Брандер⁴⁴⁶ работал с растворами CO_2 , $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (CHCO_2H)₂, NaHCO_3 , $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{ONa}$, $(\text{CHCO}_2\text{Na})_2$, K_2SO_4 и MgSO_4 .

Для солей одновалентных ионов R_p/R_0 не зависит от концентрации. Изменение с давлением мало для K_2SO_4 и больше для MgSO_4 . Влияние давления на растворы CO_2 аномально велико. Зисман⁴⁴⁷ измерил в своей лаборатории электропроводность при 30 и 75° до 11000 кг/см^2 следующих 0,01 *N* растворов в воде: HCl , LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , NaF , NaBr , NaJ , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, CaCl_2 , ThCl_4 , BaCl_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Во многих случаях электропроводность имеет плоский максимум по давлению при низких давлениях; между 3000 и 8000 кг/см^2 электропроводность почти во всех случаях уменьшается линейно с увеличением давления и с одинаковой скоростью для всех растворов. Поведение KCl исключительно. Максимум электропроводности не может быть всецело обусловлен изменением степени диссоциации с давлением. Уравнение Дебай-Гюккеля требует большого изменения ионного диаметра с давлением. Эдлер и Зейер⁴⁴⁸ 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.

Фишер⁴⁴⁹ сделал обзор работ с пятнадцатью сносками. Иост и Нелеп⁴⁵⁰ опубликовали теоретические расчёты энергии неупорядоченности и набухания и обсудили также влияние давления на проводимость электролитов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

442. G. Tammann и W. Tofuate, *Zschr. f. anorg. Chemie* **182**, 353 (1929). Влияние давления на проводимость растворов кислот.
443. G. Tammann и A. Rohmann, *Zschr. f. anorg. allgem. Chemie* **183**, 1 (1929). Влияние давления на электропроводность растворов соли.
444. L. H. Adams и R. E. Hall, *J. Phys. Chem.* **35**, 2145 (1931). Влияние давления на электропроводность растворов хлористого натрия и других электролитов.
445. А. М. Моисови и В. А. Плесков, *Журн. физ. хим.* **3**, 236 (1932). Физико-химические свойства растворов в сжиженных газах. IV. Электропроводность растворов нитратов щелочных металлов в жидком аммиаке под 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. H. Edler и O. Zeiger, *Zschr. f. Physik* **84**, 356 (1933). Проводимость жидких диэлектриков при высоком давлении.
449. И. З. Фишер, Изд. Инст. хим. Акад. Наук СССР, **2**, 303 (1935). Влияние давления на электропроводность растворов.
450. W. Jost и G. Nehler, *Zschr. f. physik. Chemie*, **32**, 1 (1936). Теория электролитической проводимости и диффузии в кристаллах. III. 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. Мичельс⁴⁵¹ измерили диэлектрическую постоянную азота до 150 *ат* при 25, 75 и 125°, за исключением 1 и 25 *ат*, где измерения были мало точны; они нашли, что выражение Клаузиуса-Мозотти $(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)^2/d$ является постоянным. Эти же авторы⁴⁵² измерили диэлектрическую постоянную двуокиси углерода до 1000 *ат* 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, Джасперс и Сандерс⁴⁵³ измерили диэлектрическую постоянную азота до 1000 *ат* между 25 и 100°. В этом пределе выражение Клаузиуса-Мозотти весьма постоянно. Мичельс, Сандерс и Шиппер⁴⁵⁴ измерили диэлектрическую постоянную водорода до 1425 *ат* между 25 и 100°; выражение Клаузиуса-Мозотти постоянно в пределах ошибок опыта.

Мичельс и Клирекопер⁴⁵⁵ измерили диэлектрическую постоянную двуокиси углерода при 25, 50 и 100° 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 явно выраженный максимум при давлениях ниже 300 *ат*, причём общее изменение выражения порядка 2%; максимум при 50° остроконачен, а при 100° закруглён.

Кейес и Кирквуд⁴⁵⁶ 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 Кирквуд⁴⁵⁷ измерили диэлектрическую постоянную аммиака при 100, 125, 150 и 175° до 100 *ат*. 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 Кейес⁴⁵⁸ повторили и расширили предыдущие измерения с двуокисью углерода и аммиаком и дополнили их для метана, водорода и азота. Пределы расширены от 0 до 200° 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 наблюденным другими исследователями.

Кейес и Онклей⁴⁵⁹ 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. Броксон⁴⁶⁰ измерил диэлектрическую постоянную воздуха до 170 *ат*; он нашёл, что она изменяется с давлением почти линейно.

Во второй статье Броксон⁴⁶¹ приводит данные для продажного азота в тех же пределах. $\epsilon - 1$ меняется линейно с давлением со скоростью $556 \cdot 10^{-6}$ на атмосферу при 16°,5. Макнабней, Моультон и Бойшлейн⁴⁶² определили диэлектрическую постоянную воздуха и водорода при 20° 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.

Кубо⁴⁶³ 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.

Тренделенбург⁴⁶⁴ 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 *ат*. Данфорс⁴⁶⁵ в своей лаборатории измерил диэлектрическую постоянную при нескольких температурах между 0 и 75° до 12 000 *кг/см²* следующих десяти жидкостей: сероуглерода, этилового эфира, *n*-пентана, хлорбензола, бромбензола, гексилового алкоголя, этилового алкоголя, *n*-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, *i*-бутилового алкоголя и эйгенола. Это как раз те три жидкости, у которых

давление вызывает наибольшее увеличение вязкости. Очевидным объяснением ненормальной 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 ат, 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. Чанг⁴⁶⁸ 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. Скотт⁴⁶⁷ в Бюро Стандартов измерил до 700 ат диэлектрическую постоянную, коэффициент мощности и электропроводность при 1600 циклах большого числа серно-каучуковых соединений, содержащих до 32% 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 2% серы, увеличивается с давлением между 2 и 12% S и уменьшается при дальнейшем увеличении содержания серы.

В интервале от 12 до 19% серы электропроводность растёт с давлением; вне этого интервала она уменьшается с давлением.

Банкрофт⁴⁶⁸ в моей лаборатории измерил влияние давления до 10000 кг/см² на проникаемость сегнетовой соли в пределах температур от —20 до 60°. При атмосферном давлении хорошо известно, что сегнетова соль имеет нижнюю критическую температуру —18° и верхнюю критическую точку при 23°,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; верхняя поднимается на 10°,73

и нижняя на $3^{\circ},77$ на 1000 кг/см^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 Бринклей⁴⁶⁹ 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.

Беттчер⁴⁷⁰ рассмотрел влияние давления на молекулярную поляризацию в недипольных газах и жидкостях. Выведена модифицированная форма выражения Клаузиуса-Мозотти, включающая влияние молекулярной поляризации и молекулярного радиуса. Это уравнение воспроизводит данные Данфорса для CS_2 вплоть до $12\,000 \text{ кг/см}^2$.

Уравнение требует, чтобы молекулярная поляризация с увеличением давления прошла через максимум. Этому есть экспериментальное подтверждение в случае CS_2 и CO_2 .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

451. A. Michels a. C. Michels, *Phil. Mag.* **13**, 1192 (1932). Диэлектрическая постоянная азота до 150 ат при $25, 75$ и 125°C .
452. A. Michels a. C. Michels, *Phil. Trans. Roy Soc. London* **231**, 409 (1933). Влияние давления на диэлектрическую постоянную двуокиси углерода до 1000 ат между 25 и 150°C .
453. A. Michels A. Jaspers a. P. Sanders, *Physica* **1**, 627 (1934). Диэлектрическая постоянная азота до 1000 ат при температурах от 25 до 150°C .
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°C .
455. A. Michels a. L. Kleerekoper, *Physica* **6**, 586 (1939). Диэлектрическая постоянная CO_2 при $25, 50$ и 100°C до 1700 ат .
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. Keyes and J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **36**, 1570 (1930). Диэлектрическая постоянная аммиака как функция температуры и плотности.
458. H. N. Uhlig, J. G. Kirkwood a. F. G. Keyes, *J. Chem. Phys.* **1**, 155 (1933). Зависимость диэлектрической постоянной газов от температуры и плотности.
459. F. G. Keyes a. 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 постоянная воздуха при высоком давлении.
461. J. W. Broxon, *Phys. Rev.* **38**, 2049 (1931). Диэлектрическая постоянная промышленного азота при высоких давлениях.

462. R. McNabney, W. Moulton a. W. L. Beuschlein, *Phys. Rev.* **47**, 695 (1935). Диэлектрические постоянные воздуха и водорода при высоких давлениях.
463. M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan* **13**, 167 (1933). 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 постоянную, коэффициент мощности и проводимость вулканизированного каучука.
468. D. Bancroft, *Phys. Rev.* **53**, 587 (1938). Влияние гидростатического давления на проницаемость сегетовой соли.
469. B. B. Owen 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 Фултон⁴⁷¹ 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 Ричи⁴⁷², 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. Коэн 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.

Скутта⁴⁷³ 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.

Скауни и Канторович⁴⁷⁴ 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.

Беллиа⁴⁷⁵ нашёл, что коэффициент Холла растёт при повышении давления до 50 ат; это, повидимому, единственное исследование этого вопроса.

Кассель и Крумбейн⁴⁷⁶ 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 Пипенбрук⁴⁷⁷ измерили влияние давления до 1550 кг/см² на э. д. с. концентрационного элемента $\text{Te} \text{— амальгама (Te CNS — KCNS/Cl — TeCl) Tl — амальгама}$.

При атмосферном давлении э. д. с. равнялась 0,00856 вольта, а при 1500 ат возрастала до 0,01282 вольта. Теоретическое значение, вычисленное термодинамически, совпадает с этими данными с точностью до 0,75%, лучше, чем можно было бы ожидать, если учесть наличие ошибок в термических данных. Шишкин и Карнаух⁴⁷⁸ нашли, что анодный и катодный потенциалы никелевых электродов, применяемых при электролизе 0,5 N NaOH, слегка уменьшаются при давлении 100 ат. На железных электродах обнаружен подобный, но несколько меньший эффект.

Шарзвский⁴⁷⁹ исследовал влияние давления в 8000 кг/см² на свойства купроксного выпрямителя. Выпрямление улучшалось до 4000—5000 ат. Выше этого давления наступает ухудшение. Никакого изменения электропроводности Cu_2O не было обнаружено до давления 8570 ат.

Мичельс, Мичельс-Ферарт и Бийль⁴⁸⁰ обработали некоторые свои предыдущие результаты для диэлектрической постоянной CO_2 и нашли, что выражение Клаузиуса-Мозотти уменьшается с увеличением давления и приближённо является однозначной функцией давления, но не плотности. Они считают, что поляризуемость молекулы должна быть функцией давления.

За этой статьёй последовала другая теоретическая статья по этому же вопросу Мичельса, де-Бера и Бийля⁴⁸¹, в которой они используют свои экспериментальные данные до 3000 ат.

Трей⁴⁸² нашёл, что выпрямляющее действие, связанное с адсорбированным на поверхности кусочка сжатого порошка PbS слоем, исчезает, если этот кусочек подвергнуть давлению свыше 4000 кг/см². Бирч⁴⁸³ исследовал небольшие поправки, связанные с воздействием

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

Бассе⁴⁸⁴ описал эксперименты, в которых ему удалось поддерживать вольтовую дугу между графитовыми электродами в атмосфере азота или аргона при давлениях до 9000 кг/см^2 . При этом требовалось 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.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

471. T. C. Poulter, C. Ritchey, R. Wilson and J. Fulton, Proc. Yowa Acad. Sci. **36**, 304 (1929). Влияние давлений до $16\,000 \text{ ат}$ на электродвижущую силу элемента Вестона.
472. T. C. Poulter and 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 and 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 and E. Krumbein, Zschr. f. physik. Chemie, A. **171**, 70 (1934). Влияние давления на перенапряжение при электролизе воды.
477. Ernst Cohen and K. Piepenbroek, Zschr. f. physik. Chemie, A. **170**, 145 (1934). Влияние давления на сродство. IV.
478. В. Шишкин и Е. Карнаух, Zschr. f. Elektrochemie, **42**, 693 (1936). Влияние давления на электродный потенциал при электролизе воды.
479. П. В. Шаравский, Журн. техн. физики **6**, 1531 (1936). Влияние высоких 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 and A. Bijl, Physica **4**, 981 (1937). Замечания о молекулярном взаимодействии и его влиянии на поляризуемость.
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 температур в 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 Грин⁴⁸⁵ исследовали влияние давления до 3600 ат на температуру точки магнитной инверсии стали, содержащей 35% никеля, чистого железа, метеоритного железа и магнетита. При измерениях образец включался в качестве плеча трансформатора, помещенного 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.

Штейнбергер⁴⁸⁶ в своей лаборатории изучил влияние давления на плотность магнитного потока для одиннадцати 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 гистерезисный эффекты. Наложение давления при постоянном поле обычно вызывало уменьшение потока, часто сравнительно большое. Сплав с 30% никеля становился при давлении 12 000 кг/см² почти немагнитным. Из других сплавов наибольшее изменение потока дало чистое железо, а наименьшее сплав с 90% никеля.

Эберт и Кусман⁴⁸⁷ изучили влияние давления в 300 кг/см² при комнатной температуре на магнитную проницаемость 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 насыщение очень мало и меняется от 0,1 до 0,01% на 1000 кг/см².

Имеются, однако, некоторые сплавы в критической области составов, у которых этот эффект может быть значительно больше, вплоть до уменьшения на 6,5% на 1000 кг/см². Такими критическими составами являются: 70% Fe и 30% Ni, 60% Pt и 40% Fe и один из Fe-Co-Cr-составов. Здесь, повидимому, есть связь между этими большими коэффициентами и заметным температурным гистерезисом между α - и γ -фазами.

Мичельс, Джасперс, де-Бер и Стрийланд⁴⁸⁸ исследовали влияние давления до 2615 ат на температуру точки Кюри для сплава, содержащего 70% Ni и 30% Cu. При атмосферном давлении область Кюри размазана между 10 и 40° 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 ат. Эберт и Кусман⁴⁸⁹ во второй статье исследовали влияние давления до 4000 кг/см^2 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. Лейпунский⁴⁹⁰ 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 определенную 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 кг/см^2 на α — γ -превращение в железе. При атмосферном давлении оно протекает при 900°C 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 кг/см^2 . Отсюда следует, что α -фаза играет сравнительно небольшую роль в проблеме земного магнетизма, так как она исчезает при давлениях, имеющих место в земной коре.

Слетер⁴⁹² 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% никеля. Автор придерживается того мнения, что нет правдоподобного объяснения земного магнетизма с точки зрения ферромагнетизма.

Мичельс и Стрийланд⁴⁹³ определили влияние давления в 2640 кг/см^2 между 0 и 99° на электрическое сопротивление монель-металла (Ni — 68% , Cu — 29% , Fe — $1,64\%$, Mn — $1,0\%$, Si — $0,1\%$, C — $0,15\%$)

и, изучив смещение области аномалии сопротивления, пришли к выводу, что температура Кюри повышается на $0,03^\circ$ 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**, 331 (1931). Влияние гидростатического давления на критическую температуру намагничивания железа и других веществ.
486. R. L. Steinberger, Physica **4**, 150 (1933). Магнитные свойства железо-никелевых сплавов под гидростатическим давлением.
487. H. Ebert u. A. Kussmann, Physik. Zschr. **33**, 437 (1937). Изменение магнитного насыщения.
488. A. Michels, A. Jaspers J. de Boer a. J. Strijland, Physica **4**, 1007 (1937). Влияние давления на точку Кюри для $70-30\%$ Ni—Cu сплава.
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. Slater, 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 монельметалла.

-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Беннетт⁴⁸⁴ измерил интерференционным методом дисперсию и показатель преломления азота для трёх длин волн до 7 ат . При этом соблюдалось уравнение Лоренц-Лорентца, а дисперсия линейно зависела от давления. Поултер, Ричи и Бенц⁴⁸⁵ измерили показатель преломления парафинового масла до $13\,600 \text{ ат}$ и глицерина до $7\,200 \text{ ат}$. 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 Джемс⁴⁹³ описали аппаратуру, в значительной степени похожую на поултеровскую, в которой они измерили для трёх длин волн влияние давления до 1440 ат на показатель преломления воды. Выражение Лоренц-Лорентца не является постоянным, а при максимальном давлении уменьшалось от 4 до 14 частей на 2000, причём тем больше, чем короче длина волны.

Пойндекстер и Розен⁴⁹⁸ исследовали влияние давления до 1800 кг/см² на показатель преломления чистой воды, чистого этилового спирта 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.

Пойндекстер⁴⁹⁸, 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.

Джон⁴⁹⁹ 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 Хамерс⁵⁰⁰ исследовали влияние давления до 2400 ат на показатель преломления CO₂ при 25, 32, 50 и 100° 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%.

Гибсон и Кинкайд⁵⁰¹ измерили до 1250 бар и от 25 до 65° 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 $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot [1/d] = \text{const.}$ сильно отклоняется от постоянства в одном направлении, а выражение Гладстона и Даля $(n - 1)/d = \text{const.}$ 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. $n_{580} - n_{436}$ увеличивается на 7% на 1000 бар. Хайден⁵⁰² под руководством Пойндекстера и на его аппаратуре в 1938 г. измерил показатель преломления и дисперсию глицерина для трёх длин волн до 2500 ат. Дисперсия оказалась линейной функцией давления и возрастала с увеличением давления. Было подтверждено выражение Лоренц-Лорентца.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

494. С. Е. Bennett, Phys. Rev. **37**, 263 (1931). Дисперсия и показатель преломления азота как функции давления, измеренные методом интерферометрического смещения.
495. Т. С. Poultter, C. Ritchey 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). Рефрактометр высокого давления.
497. F. E. Poindexter a. J. S. Rosen, Phys. Rev. **45**, 760 (1934). Влияние давления на показатель преломления водных растворов этилового спирта.
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 диэлектрическая постоянная двуокиси углерода при высоких давлениях.
500. A. Michels a. J. Hamers, Physica **4**, 995 (1937). Влияние давления на показатель преломления CO_2 .
501. R. E. Gibson a. J. F. Kincaid, J. Am. Chem. Soc. **60**, 511 (1938). Влияние температуры и давления на объем и показатель преломления бензола.
502. С. К. 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.

Шзарц и Урбах⁵⁰³ 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 кг/см^2 даёт заметный эффект, но не приведены подробности.

Маринг⁵⁰⁴ 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 Тсен⁵⁰⁵ нашли, что давление всегда уменьшает чувствительность как в области нормальных экспозиций, так и при больших передержках. Влияние давления уменьшается с увеличением

длины волны и меняется в широком пределе в зависимости от природы плёнки. Ни и Лу⁵⁰⁶ описали аппаратуру для наложения давления на пластинку — прочную кварцевую плиту, прижимаемую к фотопластинке специальным рычагом, и метод изменения чувствительности. Рирдон⁵⁰⁷ изучала влияние давления до 1375 кг/см^2 в зависимости от метода проявления; давление уменьшает плотность изображения для всех методов проявления. Уменьшение колеблется от 13 до 68% в зависимости от метода проявления.

Пойндикстер, Рирдон и Дефо⁵⁰⁵ описали «новый» фотографический эффект, вызываемый давлением. После экспозиции и перед проявлением плёнка подвергалась гидростатическому давлению в воде при 2500 кг/см^2 от 20 до 30 минут. Плотность проявляемого изображения уменьшается на $4\text{—}5\%$ для плотности изображения около 0,7.

Ни⁵⁰⁹ 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 кг/см^2 под действием рентгеновских лучей. Влияние давления на чувствительность, если вообще оно было, не более чем $10\text{—}15\%$. Чтобы не повредить плёнку механически при приложении и снятии давления, были приняты специальные меры предосторожности. Плёнка после приложения давления вытягивается на 2% . Это приводит к необходимости применять определённые длины волн.

Рирдон⁵¹⁰ 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 Лу⁵¹¹ 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 γ -излучению. Были наложены простые сжимающие напряжения от 110 до 1180 кг/см^2 . Знак эффекта давления для рентгеновских лучей зависит от сорта пластинки. Чувствительность падает для пластинок Кодака и Агфа и увеличивается для пластинок Илфорд. Вероятно тут имеются два различных механизма — один для видимого света, другой для γ -лучей; рентгеновские лучи возбуждают обе реакции, но преобладание того или иного механизма зависит от сорта пластинки.

Лу, Чанг и Лу⁵¹² дали систематическое описание влияния давления до 140 ат . Чунг⁵¹³ давил азотом до 140 ат . Он заметил разнообразные, но неярко выраженные эффекты, одинаковые для фиолетового и жёлтого цветов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

503. G. Schwarz u. F. Urbach, Phot. Korr. 61 (1932). Фотохимия галогидов щелочных 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). Влияние давления на фотографическую чувствительность.
506. Tsi-Ze-Ny and Ta-Juan Lu, I. Opt. Soc. Am. 26, 26, (1936). Влияние давления на чувствительность фотоплёнок.
507. Anna Joyce Rearden, Phys. Rev. 49, 413 (1936). Влияние давления и физическое проявление (и уменьшение плотности скрытого изображения).
508. F. E. Poindexter, A. J. Rearden a. O. K. De Foc, Phys. Rev. 49, 414 (1936). Новый эффект давления в фотографии.
509. Tsi-Ze Ny 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-Chi a. Lu Ta-Juan, Chinese J. Phys. 4, 55 (1940). Фотографические эффекты, вызываемые давлением.
513. Choong Shin-Pia w. J. Opt. Soc. Am. 31, 186 (1941). Влияние пневматического давления на фотографическую чувствительность.

3. РАЗЛИЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Прижбрам⁵¹⁴ 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 Маккомб⁵¹⁵ 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.

Багавантам⁵¹⁶ 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 *ат* для водорода, до 5 *ат* 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, достигающих 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.

Кон⁵¹⁹ 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^{236,237}.

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^{520,523} 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 идет 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 Лефлер⁵²⁴ исследовали влияние давления до 1500 бар между 25 и 85° на оптическое поглощение растворов анилина, диметиланилина, дифениламина и трифениламина в нитробензоле 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 объеме; 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.

Дейч⁵²⁵ сдавливал порошок сегнетовой соли от 560 до 11 300 кг/см^2 и снимал затем лауэграммы. Прессованный порошок имел плотность, равную только 80% плотности монокристалла. Интерференция и астеризмы были очень слабы.

Кусс и Стюарт⁵²⁶ 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 Лейнунский⁵²⁷ нашли, что под давлением 2500 *ат* при 25° скорость мутаротации глюкозы в 3,4 раза больше, чем при атмосферном давлении. Энергия активации равна 14,5 *кал* вместо 17,5 *кал*.

Зандер⁵²⁸ исследовал влияние давления до 600 *ат* на инверсию сахарозы и мутаротацию глюкозы. Скорость инверсии не меняется с давлением, но скорость мутаротации растёт.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

514. Karl Przibram, Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wien, IIA, 138, 263 (1929). Пьезохроматизм у природных минералов.
515. T. C. Poulter a. Mc Comb, Yowa Acad. Sci. 37, 311 (1939). Изучение фосфоресцирующих экранов сульфида цинка и радиоактивности при сверхвысоких давлениях.
516. S. Bhagavantam, 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 при 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 *ат*).
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. Kuss u. H. A. Stuart, Physik Zschr. **423**, 95 (1941). Эффект Керра и состояние упорядоченности у сильно сжатых газов и жидкостей.
527. В. К. Бодолев и О. И. Лейпулский, Журн. физ. химии **15**, 1104 (1941). Мутаротация глюкозы под давлением.
528. F. V. Sander, J. Biol. Chem. **143**, 311 (1943). Влияние высокого давления на инверсию сахарозы и мутаротацию глюкозы.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Мы не пытаемся классифицировать влияние давления на различные 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 Масумото⁵²⁹ изучали каталитическое гидрирование эфиров до 100 *ат*. Коматсу и Хагивара⁵³⁰ исследовали каталитическое действие восстановленной меди на фенолы при давлениях до 122 *ат* и 220°. Гугель и Кон⁵³¹ исследовали влияние температуры до 300° и давлений до 1000 *кг/см²* на углеводороды, температура разложения которых ниже их критической температуры, а также на углеводороды, которые разлагаются при температуре выше критической. Джиллесли и Битти⁵³² 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 теплоемкости чистых газов с помощью уравнения действующих масс, которое содержит только две произвольные константы. Ньегован⁵³³ в теоретической статье прилагает уравнение ван-дер-Ваальса к процессу синтеза аммиака по Габер-Бошу до давлений 1000 *ат*, где выход NH_3 больше чем вычисленный. Ипатьев и Муромцев⁵³⁴ 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 Малиновский⁵³⁵ рассмотрели, при тех же условиях, специально вытеснение мышьяка из его солей водородом. Морган⁵³⁶ и сотрудники обсуждали промышленное применение каталитических реакций под высоким давлением, с рассмотрением новейших теорий.

Бон⁵³⁷ опубликовал обзор, посвященный газовым реакциям при высоких давлениях.

Коматсу и Митсуи⁵³⁸ изучали каталитическое гидрирование бензойной кислоты при 225° и 92 *ат*.

Танака и Аматацусу⁵³⁹ изучали каталитическую гидрогенизацию сафрола при 100 *ат*.

Льюон и Эйринг⁵⁴⁰ исследовали реакцию $N_2O_5 \rightleftharpoons N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$, растворив N_2O_5 и N_2O_4 в CCl_4 и подвергнув раствор давлению газообразного кислорода до 1000 *атм*. Реакция полностью протекает направо. Значение ΔH по данным их опытов не превышает 1600 *кал* против приведённого в литературе значения 2690 *кал*.

Адкинс, Крамер и Коннор⁵⁴¹ изучили скорость гидрогенизации пяти органических соединений на никелевом катализаторе при давлениях между 27 и 350 *атм*. Ацетоуксусный эфир гидрируется при 30 *атм*, но скорость реакции значительно увеличивается при высоком давлении, особенно между 120 и 350 *атм*. Дегидроуксусная кислота восстанавливается при 149 *атм* вдвое скорее, чем при 108 *атм*, и более чем в четыре раза скорее при 323 *атм*. Анилин совсем не реагирует при давлениях порядка 30 *атм*. При повышении давления реакция идёт, но скорость её недостаточна для промышленного использования. Восстановление фенола и бензола хорошо идёт при 30—40 *атм*, но значительно ускоряется при повышении давления до 330 *атм*.

Морган⁵⁴² опубликовал обзорную статью об органических синтезах, идущих под давлением, и привёл много ссылок на патенты.

Тамман и Пейп⁵⁴³ изучили влияние давления до 3000 $кг/см^2$ 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 Тихомиров⁵⁴⁴ изучили вытеснение водородом сурьмы из растворов её солей при давлениях до 150 *атм*. До этого давления скорость пропорциональна давлению. Это реакция первого порядка.

Ипатьев, Платонова и Малиновский⁵⁴⁵ проделали ту же работу для вытеснения водородом мышьяка из растворов его солей. До 150 *атм* количество выделившегося мышьяка пропорционально давлению, а до 250 *атм* для растворов не крепче чем 1 *N* реакция протекает по первому порядку. Ипатьев, Молкентин и Теодорович⁵⁴⁶ проделали подобное же исследование для вытеснения висмута. Скорость вытеснения изменяется заметно, в зависимости от металла. Чтобы вытеснить водородом при 100 *атм* 1% висмута из 1 *N* раствора $BiCl_3$, необходимо 37 лет; при тех же условиях 1% сурьмы из *N* раствора $SbCl_3$ будет вытеснен через 160 лет, а вытеснение 1% мышьяка из *N* раствора $AsCl_3$ потребует 1440 лет. Итоговая статья опубликована Ипатьевым и Теодорович⁵⁴⁷. Различие в потенциалах этих трёх металлов в растворе не больше 0,02 вольта.

Тамман и Руенбек⁵⁴⁸ изучили поведение нескольких углеродных соединений при нагревании их до 650° при постоянном объёме и начальном давлении 1000 $кг/см^2$. 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 Соудерс⁵⁴⁹ и Браун, Соудерс и Смит⁵⁵⁰ описали установку высокого давления для исследований свойств парафиновых углеводов. Леон и Винти⁵⁵¹ исследовали влияние давления до 150 *ат* на осахаривание целлюлозы серной кислотой до и после кипячения. На прокипяченный материал давление не действовало. Непрокипяченный материал, образующий 30,4% глюкозы при атмосферном давлении, давал 36,5% глюкозы при 150 *ат*. Уоррен⁵⁵² 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 углеводородов, но мало влияет на выход водорода, который уменьшается при более высоких давлениях. Гугель и Кон⁵⁵³ провели 22 эксперимента по изучению разложения гексадецена при 300—400° и давлениях до 1000 *кг/см²*. Гугель и Фрисс⁵⁵⁴ изучили гидрогенизацию немногих производных каменноугольного дёгтя при высоких давлениях и температурах. Результаты имели сложный характер; при более высоких температурах имел место крекинг. Конант и Петерсон⁵⁵⁵ 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, переменяя 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 Кон⁵⁵⁶ приводят более детальные результаты своих 22 экспериментов, уже отмеченных выше. Помимо гексадецена, главного объекта изучения, были исследованы несколько других углеводов. 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.

Коеи и Пипенброк⁵⁵⁷ проверили уравнение Планка для константы равновесия до давлений 1500 *ат*, измерив влияние давления на э. д. с. элемента с электродами из амальгамы таллия:

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

Экспериментальные данные, очевидно, те же самые, что в уже упомянутой статье⁴⁷⁷ 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/см^2 . Предварительно они теоретически обсудили различные типы протекания реакций. Они обнаружили, что реакции, которые протекают при атмосферном давлении, медленно ускоряются под давлением; при 3000 кг/см^2 скорость растёт в среднем в 5—10 раз.

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

Во второй статье⁵⁵⁹ эти же авторы приводят результаты исследований влияния давления до 3000 кг/см^2 на скорость образования хлорида и бромиды цетилипиридиниума.

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% . Несколько опытов при 6000 кг/см^2 дали аномальные результаты — выход был меньше, чем при 3000 кг/см^2 .

Кассель⁵⁶⁰ дал теоретическое объяснение мономолекулярному разложению при высоком давлении, в котором он приходит к заключению, противоречащему выводам Коффина и Геддеса.

Штарквезер⁵⁶¹ исследовал полимеризацию между 20 и 74° при давлениях от 2000 до 9000 кг/см^2 . Большое число ненасыщенных органических соединений, содержащих сопряжённые двойные связи, полимеризуется в этих условиях; они дают константу реакции первого порядка с ΔE , равным примерно 20000 кал . Увеличение давления от 6000 до 7000 кг/см^2 примерно удваивает скорость полимеризации. Бушмакин, Фрост и Ружков⁵⁶² исследовали влияние повышенных температур и давлений до 350 ат на окисление жёлтого и красного фосфора, фосфористой кислоты и фосфина. Вияцевич и Фролич⁵⁶³ изучали сжигание нескольких насыщенных углеводородов от CH_4 до C_7H_{14} и природного газа воздухом или кислородом при давлениях от 33 до 200 ат . Все это газы, за исключением C_7H_{14} , который представляет собой жидкость.

Коффин и Геддес⁵⁶⁴ обсудили возможность разложения сложных молекул при высоких давлениях. Они нашли, что скорость гомогенного разложения газообразного паральдегида медленно падает при увеличении давления, и предложили возможный механизм, который применим ко всем реакциям разложения сложных молекул, идущим по первому порядку.

Поултер и Фрезер⁵⁶⁵ исследовали действие серной кислоты на цинк до 30000 кг/см^2 . Скорость растворения мало меняется до 5900 кг/см^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° и 8900 ат в присутствии губчатой платины полностью протекает реакция $4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Бассе и Доде⁵⁶⁶ изучали прямое окисление иода и иодидов под давлением. Иод непосредственно соединяется с кислородом в J_2O_3 , но выход очень мал; так при 325° и 1200 кг/см² парциального давления кислорода (3600 кг/см² общего давления) за два часа получилось только 2,3%. Увеличение давления кислорода или прибавление платиновой черни не увеличивало выхода.

При окислении KJ под парциальным давлением кислорода в 1200 кг/см² и температуре 410° получается через один час около 40% KJO₃, а через 5—6 часов до 90%. При более высокой температуре реакция идёт быстрее, но остаётся больше свободного иода.

Доде и Бассе⁵⁶⁷ описали опыты, большинство из которых является повторением только что приведённых, но дают дополнительный материал об образовании KClO₃. KClO₃ не может быть окислён до KClO₄ при давлении кислорода 1200 кг/см² и температурах до 475°. При более высоких температурах начинается быстрое разложение.

Бассе⁵⁶⁸ изучил синтез аммиака при давлениях до 4500 кг/см² и температурах до 1200°С. Выход не чувствителен к ядам таким, как H₂S или CO₂. При 850° и 4500 кг/см² выход не зависит от наличия катализатора и практически реакция идёт нацело (97%). При 2000 кг/см² при этой температуре выход 40%, а при 1000 ат всего 3%.

Р. О. Гибсон, Фаусетт и Перрин⁵⁶⁹ изучали влияние давления до 3000 кг/см² на реакцию между этилатом натрия и этилиодидом в растворе, а при 8500 кг/см² между пиридином и этилиодидом. К в уравнении реакции

$$K = Ae^{-E/RT}$$

увеличивается с давлением в большей степени для медленной реакции. Изменяются с давлением и A и E . Фольбрехт и Диттрих⁵⁷⁰ изучали коррозию водородом и его смесями с H₂S двух сталей при 200—300° и давлениях до 200 ат в течение 20 000 часов. Водород без примесей действует значительно сильнее; в присутствии H₂S образуется защитная плёнка FeS.

Ипатьев и Фрейтаг⁵⁷¹ нагревали BaSO₄ и Na₂CO₃ до 320° в автоклаве; при наличии двойного, против эквивалента, количества Na₂CO₃ происходило превращение BaSO₄ в BaCO₃ на 97%.

Крафт, Джонсон и Кирпатрик⁵⁷² 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°F и давлении 140 ат , имел временное сопротивление на 116 кг/см^2 больше, чем схватившийся при атмосферном давлении при той же температуре. При схватывании цемента при 205°F соответственное увеличение временного сопротивления сжатию составляет 240 кг/см^2 .

Адамс⁵⁷³ 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.

Льюис⁵⁷⁴ опубликовал теоретическое исследование, посвящённое, главным образом, приложению термодинамических данных к газам и газовым реакциям, интересующим промышленность.

Комар и Иванов⁵⁷⁵ 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 . Джилеспи⁵⁷⁶ 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 $12\,000\text{ кг/см}^2$. Органические реакции распадаются на три главных класса: (1) Нормальные реакции — давление мало ускоряет реакции, и этот эффект снижается при увеличении давления; при $12\,000\text{ кг/см}^2$ реакции ускоряются только раз в пять. (2) «Медленные» реакции — давление ускоряет реакции в гораздо большей степени. При $5\,000\text{ кг/см}^2$ в десять раз, а при $8\,500\text{ кг/см}^2$ в сорок пять раз. (3) Мономолекулярное разложение; результаты находятся в соответствии с вычислениями, выполненными по методу переходного состояния.

Гоффман⁵⁷⁸ нашёл, что давление в $2\,000\text{ кг/см}^2$ изменяет цвет Pb_2O до серосинего, а $3\,000\text{ кг/см}^2$ до серого. При $12\,000\text{ кг/см}^2$ 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 Розенберг⁵⁷⁹ 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 Ньютт⁵⁸⁰ описали сосуд высокого давления для изучения реакций до $5\,000\text{ ат}$ и использовали его для изучения взрывных реакций в системе $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{O}_2$ при высоком давлении и медленного окисления углеводородов.

Ньюитт⁵⁸¹ 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 Бурман⁵⁸² описали конструкцию и изготовление аппаратуры, которую они должны были применить для исследований жидко-фазных реакций до давлений 5000 и 20 000 *ат*. Описаны предварительные эксперименты по гидролизу эфиров и реакции Кновенагеля. Шапиро, Линстед и Ньюитт⁵⁸³ 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 Вильямс⁵⁸⁴ в той же лаборатории Imperial Chemical Ind, в которой были выполнены три вышеуказанные работы, изучили реакцию между аминами и алкилгалоидами в растворах ацетона. Большая часть экспериментов была проделана при давлениях до 3000 *кг/см²*, но реакция триэтиламина с диметиланилином в растворе ацетона — до 12 000 *кг/см²*. 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 *кг/см²* и в пятьсот раз при 12 000 *кг/см²*.

Пайзе⁵⁸⁵ опубликовал теоретическую работу, в которой вычислил по спектроскопическим данным константы диссоциации для следующих реакций при давлениях до 100 *ат* и температурах от 1000 до 3000° С: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$; $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$; $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Видергольт⁵⁸⁶ 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.

Везер⁵⁸⁷ опубликовал итоговую статью по аппаратуре и реакциям при очень высоких давлениях, посвящённую, главным образом, работам Бассе и синтезу аммиака.

Пьенг, Шапиро, Линстед и Ньюитт⁵⁸⁸ из лаборатории I. C. I. провели изучение этерификации уксусной кислоты между 50 и 80° и до 4000 *ат*. Приведено общее рассуждение о влиянии давления на энергию активации в уравнении Аррениуса. Она увеличивается с давлением по разному для различных веществ; наибольшее наблюдаемое увеличение составляет 40% при 4000 *ат*.

Шапиро и Пьенг⁵⁸⁹ изучили влияние давления в 5000 *ат* на автоконденсацию циклогексана и его конденсацию с анилином. Наблюдаемые эффекты были малы. Перрин⁵⁹⁰ из той же лаборатории доложил фарадеевскому обществу результаты исследований двенадцати типичных реакций в шести различных растворителях при давлениях до 12 000 *кг/см²*. 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 *кг/см²* примерно в два раза; (2) «нормальные {медленные}» реакции, скорость которых растёт в десять раз при 3000 *кг/см²* и (3) мономолекулярные реакции, скорость которых с давлением падает.

Като⁵⁹¹ изучил термическое разложение отходов каучука в присутствии тяжёлой нефти до давлений в 200 *ат*. Максимум выхода наблюдался при 180 *ат*, и продукт имеет свойства авиационного топлива.

Пальфрей и Сабсэй⁵⁹² опубликовали заметку о каталитическом восстановлении при высоком давлении. Динцес, Коридорф, Лачинов и Лельчук⁵⁹³ 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, полимеризации и гидролиза. Приведены обширные таблицы результатов.

Мишель-Леви и Виарт⁵⁹⁴⁻⁵⁹⁷ 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 12 000 *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, анорите и сфалерите.

Трифонов и Тошев⁵⁹⁸ 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. Морган⁵⁹⁹ сообщает, что ему удалось синтезировать под давлением из метанола и окиси углерода уксусную кислоту, а также некоторые более высокие алифатические кислоты и спирты.

Райстрик, Шапиро и Ньюитт из I. C. I. изучили полимеризацию циклопентадиена и α -дициклопентадиена между 0 и 40° и до 5000 *ат*. 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.

Ступоченко⁶⁰¹ 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 Бассе⁶⁰² подвергали различные твёрдые взрывчатые вещества газовому давлению в 12 000 *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.

Гольтерманн⁶⁰³ изучил окисление газообразным кислородом при 300 *ат* стронция, бария, свинца, марганца и кобальта. Гиебер и Лагалли⁶⁰⁴ исследовали карбонилы различных металлов при 760 *ат*. Лачинов⁶⁰⁵ подробно обсуждает промышленное применение высоких давлений в области газификации топлива и производства спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, карбониллов металлов, мочевины и пр.

Юэл⁶⁰⁶ опубликовал теоретическую работу о расчёте химических равновесий в газах при высоких давлениях. Андреев⁶⁰⁷ изучал горение взрывчатых веществ под давлением до 700 *кг/см²*. Давление не могло превысить этого максимума из-за разрыва свинцовых дисков или трубок.

Лейпунский и Рейнов⁶⁰⁸ описали микрометодику изучения реакций до 450° и 12 000 *ат*. Шатенштейн⁶⁰⁹ 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 Ясуда⁶¹⁰ исследовали окисление метана при давлении в 100 *ат*.

Адамс⁶¹¹ из геофизической лаборатории опубликовал обзорную статью, в которой он подвёл итоги теоретической и экспериментальной работы при давлениях до нескольких тысяч атмосфер и 1000°. Обсуждаются возможности применения результатов к производству огнеупоров, петрологии и вулканологии.

Гибсон и Лефлер⁶¹² из той же лаборатории изучили влияние давления до 12 000 *кг/см²* на кислотность водных растворов. Константа диссоциации слабых оснований и слабых кислот увеличивается при возрастании давления. В качестве индикаторов применялись крезолрот и бромифенолблау. Влияние давления на константу диссоциации индикаторов не определялось. Результаты не отличаются от полученных Брандером по методу электропроводности.

Оуэн и Бринклей⁶¹³ опубликовали теоретическую статью о влиянии давления на ионное равновесие в чистой воде и растворах солей на

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

Джиллесли⁶¹⁴ написал обзорную теоретическую работу о термодинамических методах расчета 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 Филиппов⁶¹⁵ давили шесть сортов болгарских бурых углей до $10\,000\text{ кг/см}^2$ 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 Большаков⁶¹⁶ изучили гетерогенные равновесия в системе азот-аммиак между 90 и 125° и до 5000 ат . Критическая кривая имеет температурный минимум между 85 и 90° , и наблюдаются баротропные явления.

Казарновский и Карапетьянц⁶¹⁷ вычислили теплоту образования аммиака между 250 и 500° 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% больше, чем при атмосферном давлении.

Фукс⁶¹⁸ теоретически рассчитал влияние давления на константу равновесия аммиака по уравнению состояния со вторым вириальным членом. Указывается, что дипольный характер NH_3 не влияет серьёзно на вычисления. Получено хорошее совпадение с экспериментом до 300 ат , откуда начинаются отклонения, приписываемые увеличению вириального коэффициента.

Воларович и Леонтьева⁶¹⁹ изучили влияние давления до 500 кг/см^2 на линейную скорость кристаллизации плава, содержащего $73,3\%$ SiO_2 и $26,7\%$ Na_2O . Скорость кристаллизации увеличивается в восемь раз при этом давлении, а температура, соответствующая максимуму скорости линейной кристаллизации, меняется от 260 до 740° .

Дикей⁶²⁰ 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 ат .

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. Nagiawara, J. Chem. Soc. Japan **51**, 552 (1930). Каталитическое действие при высоких давлениях и температурах. II. Каталитическое действие восстановленной меди на фенолы.

531. G. Hugue et Colin, *Chim. Ind. Spec.* № 201 (Mars 1930). Реакции, вызываемые в чистых насыщеннх углеводородах под влиянием тепла и высокого давления.
532. L. J. Gillespie a. J. A. Beattie, *Phys. Rev.* **36**, 743 (1930). Термодинамическая обработка химических равновесий в системах реальных газов. I. Приближённое уравнение для константы равновесия, применённое к существующим данным для габеровского равновесия.
533. V. Njevogan, *Arch. Chem. Farm.* **4**, 49 (1930). Термодинамика высокого давления.
534. В. Н. Ипатьев и Б. Муромцев, *Ber.* **63B**, 160 (1930). Вытеснение металлов и их окислов из растворов их солей водородом при высоких температурах и давлениях. Действие водорода на нитраты металлов.
535. В. Н. Ипатьев, Г. А. Разуваев и В. Малиновский, *Ber.* **63B**, 166 (1930). Вытеснение металлов и их окислов из растворов их солей водородом при высоких температурах и давлениях. Вытеснение мышьяка из его солей водородом.
536. G. T. Morgan et al., *Proc. Roy. Soc.* **127**, 240 (1930). Обсуждение каталитических реакций при высоких давлениях.
537. W. A. Bone, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **8**, 98 (1930). Реакции при высоких давлениях.
538. S. Komatsu a. K. Mitsui, *Mem. Coll. Sci. Kyto. Imp. Univ.* **A14**, 297 (1931). Каталитическое действие высоких температур и высоких давлений. I. 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 сафрала.
540. L. Lewon a. H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2801 (1931). Стабильность пятиоксида азота при 1000 *at* в атмосфере кислорода в присутствии четырёхоксида азота.
541. H. Adkins, H. I. Cramer a. R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1402 (1931). Скорость гидрогенизации ацетоуксусного эфира, дигидроуксусной кислоты, бензола, фенола и анилина над никелем при давлениях от 27 до 350 *at*.
542. G. T. Morgan, *Chem. Ind.* **50**, 104 (1931). Органические синтезы, ускоренные давлением.
543. G. Tammann and A. Pape, *Zschr. f. anorg. allg. Chemie* **200**, 113 (1931). Влияние давления на скорость полимеризации.
544. В. В. Ипатьев (мл.) и В. И. Тихомиров, *Ber.* **64B**, 1951 (1931). Вытеснение сурьмы из растворов её солей водородом под давлением.
545. В. В. Ипатьев, М. Н. Платонова и Б. С. Малиновский, *Ber.* **64B**, 1959 (1931). Вытеснение мышьяка из растворов его солей водородом под давлением.
546. В. В. Ипатьев, И. Р. Молкентин и В. П. Теодорович, *Ber.* **64B**, 1964 (1931). Вытеснение висмута из растворов его солей водородом под давлением.
547. В. В. Ипатьев (мл.) и В. П. Теодорович, *Журн. общ. хим.* **I**, 779 (1931). Теория замещения металлов водородом под давлением. II. Разделение металлов пятой группы в растворах их хлоридов под давлением.
548. G. Tammann a. A. Ruenbeck, *Zschr. f. anorg. allg. Chemie* **207**, 368 (1932). Поведение некоторых углеродных соединений при нагревании их до 650° при начальном давлении до 1000 *at*.
549. G. G. Brown a. M. Souders Jr., *Oil a. Gas J.* **31**, 41 (1932). Свойства 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 аппаратуры высокого да-

- вления для парафиновых углеводородов. I. Зависимость P - V - T для парафиновых углеводородов.
551. P. Leone и. 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 и. W. R. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **54**, 628 (1932). Реакции полимеризации при высоких давлениях. II. Механизм реакций.
556. G. Hugel et Kohn, Ann. Comb. Liquides **7**, 239 (1932). Влияние высоких температур и давлений на чистые ненасыщенные углеводороды.
557. E. Cohen и. K. Piepenbrock, Zschr. f. Physik. Chemie **A167**, 365 (1933). Влияние давления на химические равновесия в конденсированных системах.
558. E. W. Fawcett и. R. O. Gibson, J. Chem. Soc. **386** (1934). Влияние давления на ряд органических реакций в жидкой фазе.
559. E. W. Fawcett и. 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 разложение при высоком давлении.
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. Wieszewich и. P. K. Frolich, Ind. Eng. Chem. **26**, 267 (1934). Прямое окисление насыщенных углеводородов под давлением.
564. C. C. Coffin и. A. L. Geddes, J. Chem. Phys. **2**, 47 (1934). Разложение сложных молекул при высоких давлениях.
565. T. C. Poulter и. G. E. Fraser, J. Phys. Chem. **38**, 1131 (1934). Действие кислот на цинк при давлениях от одной до тридцати тысяч атмосфер.
566. James Basset et Maurice Dodé, Comptes 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 и. 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/см². II. Пирадин и этил-иодид до 8500 кг/см².
570. H. Vollbrecht и. E. Dittich, Chem. Fabrik **193** (1935). Действие водорода и сероводорода на стали при высоких давлениях и температурах.
571. V. N. Ipatieff и. C. Freitag, Ind. Eng. Chem. **27**, 342 (1935). Обменное разложение и окисление неорганических соединений под давлением. Превращение тяжёлого шпата в карбонат бария.
572. B. C. Craft, T. J. Johnson и. H. L. Kirkpatrick, 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**, 1 (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 $12\,000\text{ кг/см}^2$ 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. I. Гидролиз эфиров и реакция Кивенатгеля.
583. R. H. Shapiro, R. P. Linstead a. D. M. Newitt, J. Chem. Soc. 1784 (1937). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. II. Полимеризация олефинов.
584. M. W. Perrin a. E. G. Williams, Proc. Roy. Soc. **159**, 162 (1937). Влияние давления до $12\,000\text{ кг/см}^2$ на реакции между аминами и алкилгалондами в растворе ацетона.
585. H. Zeise, Zschr. f. Elektrochemie **43**, 704 (1937). Зависимость некоторых технически важных газовых равновесий от температуры и давления.
586. W. Wiederholt, Zschr. b. Ver. d. Ing. **81**, 324 (1937). Коррозия металла водой и углекислотой при повышенном давлении.
587. Bruno Waeser, Chem. Zeitung **534** (1937). Реакции при высоком давлении и необходимая аппаратура.
588. P'eng Shu-Lin, Я. H. 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). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. IV. Автоконденсация циклогексанона 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). Термическое разложение каучука при высоком давлении. IV и V. Качество газолита, полученного крекингом отбросной резины в присутствии тяжелой 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 химии **7**, 1173 (1938). Химические реакции при сверхвысоких давлениях.
594. A. Michel—Lévy et Jean Wyart, Comptes rendus **206**, 261 (1938). Производство минералов при высоких температурах и давлениях, получаемых при детонации взрывчатых веществ.

595. A. Michel—Lévy et J. Wyart, *Comptes rendus* **208**, 1594, (1939). Синтез кварца пневматолитом при помощи бризантных взрывчатых веществ. Образование жидких включений.
596. A. Michel—Lévy et J. Wyart, *Comptes rendus* **208**, 1030 (1939). Синтез анортита пневматолитом 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. Newjitt, *J. Chem. Soc.* 1761 (1939). Жидкофазные реакции при высоких давлениях. У. Полимеризация циклопентадиена и α -дициклопентадиена.
601. Е. В. Ступоченко, *Acta URSS* **11**, 555 (1939). Возможный механизм влияния давления на кинетику цепных газовых реакций.
602. H. Muraour et J. Basset, *Comptes rendus* **208** (1939). Влияние высоких давлений на распространение реакций в твердых взрывчатых веществах.
603. С. В. Holfermann, *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 химического равновесия 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. Рейног, *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). Равновесия 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. B. B. Owen a. S. R. Brinkley, Jr., *Chem. Rev.* **29**, 3 (1941). Вычисление влияния давления на ионные равновесия в чистой воде и растворах солей.
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 равновесия 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. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. **179**, 433 (1942). Зависимость константы аммиачного равновесия от давления.
619. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева, Журн. физ. хим. **17**, 45 (1943). Влияние давления на линейную скорость кристаллизации силикатов.
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 Машбеф⁶²¹ нашли, что давление в 6000 кг/см^2 убивает *bacillus prodigiosus*, *staphylococcus aureus* и бациллы Коха.

Споры *bacillus subtilis* не погибают при $17\,500 \text{ кг/см}^2$ в течение сорока пяти минут. Различные диастазы чувствительны к давлению; их активность уменьшается приблизительно на одну треть при 9000 кг/см^2 и полностью исчезает при $15\,000 \text{ кг/см}^2$.

Токсин столбняка разрушается давлением в $13\,500 \text{ кг/см}^2$, активность токсина дифтерии снижается до 10% после 45-минутной выдержки при давлении $17\,500 \text{ кг/см}^2$.

Яд кобры и туберкулин не разлагаются давлением в $17\,500 \text{ кг/см}^2$ в течение сорока пяти минут.

Бассе и Машбеф⁶²² в следующей статье сообщили, что токсин столбняка, инактивированный давлением, не вырабатывает антитоксина. Антитоксин из лошадиной сыворотки, иммунизированной против столбняка, сохраняет заметную антитоксическую активность после 45-минутной выдержки под давлением $13\,500 \text{ ат}$.

Бассе, Вольман, Машбеф и Бардан⁶²³ нашли, что различные бактериофаги значительно более чувствительны к давлению, чем соответствующие бактерии. Давление в 3000 кг/см^2 обычно уничтожает активность бактериофага. В присутствии соответствующей бактерии сопротивление бактериофага усиливается.

Бассе, Лисбонн и Машбеф⁶²⁴ нашли, что давление полностью уничтожает активность поджелудочного сока собаки к ацидификации, но не уничтожает прокиназы и не влияет на активацию кальцием. При $15\,000 \text{ кг/см}^2$ экспозиции доходили до сорока пяти минут. Поджелудочная липаза полностью разрушается в этих условиях; актив-

ность амилазы уменьшается до $2/3$, а трипсиногена на половину. Бассе и Машбеф⁶²⁵ подытожили результаты упомянутых работ на немецком языке.

Бассе, Машбеф и Сандор⁶²⁶ нашли, что кровяная сыворотка полностью коагулирует при давлении 6000 кг/см^2 в течение тридцати минут при 18°C . Чистые глобулин, эндоглобулин и псевдоглобулин коагулируют при $15\,000 \text{ кг/см}^2$. Коагуляция, повидимому, не сопровождается заметными химическими изменениями. Машбеф, Бассе и Леви⁶²⁷ 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 Перец⁶²⁸ нашли, что анафилактическая специфичность сыворотки полностью уничтожается давлениями, большими, чем 4000 кг/см^2 , и что обработанная таким образом сыворотка приобретает новую антигенную специфичность.

Бассе, Эжен Вольман, Елизавета Вольман и Машбеф⁶²⁹ нашли, что споры *bacterium subtilis*, заражённые соответствующим бактериофагом, переносят давление до $13\,500 \text{ кг/см}^2$, тогда как бактериофаг, смешанный с простой культурой, а не со спорами, полностью инактивируется при 7500 кг/см^2 . Бактериофаг *bacterium megatherium* инактивируется при 6500 кг/см^2 ; лизоген из культуры спор тех же бактерий переносит 9500 кг/см^2 .

Бассе, Вольман, Машбеф и Бардаш⁶³⁰ нашли, что активное начало многих опухолей чрезвычайно чувствительно и инактивируется при 1800 кг/см^2 . Активное начало саркомы Ру имеет сопротивляемость того же порядка, что и бактериофаги.

Бассе, Николау и Машбеф⁶³¹ экспериментировали с пятью различными вирусами; все они выдерживают 2000 кг/см^2 и инактивируются при давлениях от 300 до 7000 кг/см^2 . Лепин, Бассе и Машбеф нашли, что вирус птичьей чумы разрушается при 30-минутной экспозиции при 4000 кг/см^2 . Таким образом, инактивированный вирус имеет слабую иммунизующую способность.

На основе разного отношения к давлению можно сделать вывод о различии в природе вирусов и диастаз. Машбеф и Бассе⁶³² написали статью, суммирующую их биологические работы.

Вольман, Машбеф, Бардаш и Бассе⁶³⁴ нашли, что действующее начало папилломы Цюпа выдерживает давление до 4000 ат и разрушается при 6000 кг/см^2 . Действующее начало раковой опухоли Броун-Пирса ведёт себя подобно некоторым мышинным опухолям, изученным ранее; оно выдерживает 1000 кг/см^2 и разрушается при 1300 кг/см^2 ; это наиболее чувствительное из всех найденных веществ.

Бассе, Машбеф и Вольман⁶³⁵ 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, имму-

низирующая способность вирусов инактивированных давлением, и работы с бактериофагами и неоплазмами.

Бассе, Гратиа Машбеф и Маниль⁶³⁶ описали в американском журнале эксперименты, которые показывают, что имеется заметное влияние давления порядка 2000 кг/см^2 на вирус табака; при 6000 кг/см^2 он сохраняет только 58% своей вирулентности, а при 8000 только 2%.

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/см^2 . 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 Доу⁶³⁷ 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.

Доу⁶³⁸ описал влияние давления между 3000 и 7000 *ат* 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 Метьюс⁶³⁹ сжимали кровь до 13000 кг/см^2 и получили полную коагуляцию крови и разрушение всех эритроцитов и лейкоцитов при давлении в 3500 кг/см^2 в течение шести часов или 13000 кг/см^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.

Доу⁶⁴⁰ в популярной статье описал некоторые детали кооперирования между физическими и биологическими отделами в этих биологических исследованиях.

Доу, Метьюс и Торп⁶⁴¹ нашли, что физиологическая активность инсулина не уменьшается при длительной выдержке при 10000 кг/см^2 , хотя он и коагулируется. Метьюс, Доу и Андерсон⁶⁴² нашли, что активность ренина и пепсина уменьшается при повышении давления и совсем исчезает при давлениях от 5000 до 6000 кг/см^2 . Эффект сильно зависит от температуры. До 10000 *ат* не происходит ни-

каких изменений в содержании amino-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 Франкс⁶⁴³ растворили 20 граммов порошкообразного яичного альбумина (Фирмы Мерк) в 500 см³ воды и сдавливали от 1000 до 7500 кг/см². При всех давлениях происходила коагуляция, причём тем больше, чем выше давление. Лоффлер и Доу⁶⁴⁴ нашли, что вирус табака почти полностью инактивируется при 7500 кг/см². Образуется также коагулят, больше всего между 6000 и 8000 ат. Коагуляция при 7500 кг/см², повидимому, протекает по реакции первого 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.⁶⁴⁵, касающейся влияния быстрых изменений гидростатического давления на сокращение скелетной мускулатуры.

Первая статья Марсланда⁶⁴⁶ в 1935 г. была посвящена влиянию давления на деление клеток яйца *arbacia*. Давление между 1 и 333 ат уменьшало скорость появления борозд деления по оси клетки. При давлениях до 450 ат уже образовавшиеся бороздки исчезают. Эффект обратим, если давление не продолжалось более пятнадцати минут. Здесь, повидимому, тесная связь с влиянием давления на вязкость.

Марсланд⁶⁴⁷ нашёл, что под давлением в 600 ат гель, который образуется в клетке в нормальных условиях, подвергается усиливающемуся с давлением разжижению.

Марсланд⁶⁴⁸ нашёл, что под давлением до 600 ат скорость течения протоплазмы в *Elodea canadensis* правильно уменьшалась при увеличении давления. Броун, Джонсон и Марсланд⁶⁴⁹ изучили влияние давления до 500 кг/см² на люминесценцию трёх штаммов бактерий. Бактерии эти имели температурный оптимум люминесценции от 21 до 32°. Ниже оптимальной температуры давление уменьшает люминесценцию, выше оптимума увеличивает 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 Марсланд⁶⁵⁰ в следующей работе дополнили их концепцию о механизме, объясняющем влияние давления на люминесценцию, включением энзимного равновесия, сдвигаемого давлением.

Джонсон, Эйринг и Вильямс⁶⁵¹ разбирали природу подавления энзимов при люминесценции бактерий, производимого сульфаниламидом и уретаном, и попутно обсудили влияние давления.

Джонсон, Броун и Марсланд⁶⁵² нашли, что люминесценция *photobacterium phosphoreum*, которая в нормальных условиях подавляется действием некоторых наркотиков, восстанавливается давлением в 500 *at*. 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 Броун⁶⁵³ описали работающую под давлением аппаратуру с окошками, через которые можно отмечать время падения парика в различных гелях протоплазмы. Миозин и метилцеллюлоза показывают увеличенную степень разжижения с увеличением давления; желатин становится значительно более густым.

Эббеке⁶⁵⁴ нашёл, что *paramecia* может быть подвергнута давлению в 800 *at*, не испытывая необратимого повреждения. Эббеке и Хазенбринг⁶⁵⁵ давили различные морские организмы и обнаружили различные возбуждающие и парализующие явления.

Хаубрих⁶⁵⁶ изучил влияние времени экспозиции, температуры и времени года на необратимые повреждения, вызываемые давлением в эритроцитах лягушки. Дойтике и Эббеке⁶⁵⁷ нашли, что сокращение мускулов, производимое гидростатическим давлением в 500 *at*, сопровождается теми же химическими изменениями, что и при нормальной работе мускула.

Эббеке и Хаубрих⁶⁵⁸ нашли, что если способность крови к коагуляции понижается прибавлением некоторых веществ, то коагуляция может быть совсем подавлена давлением от 200 до 800 *at*.

Хаубрих⁶⁵⁹ нашёл, что до давлений в 800 *at* задерживающие влияния давления на сокращение и коагуляцию протекают параллельно одно другому.

Эббеке⁶⁶⁰ в статье, посвящённой главным образом другим вопросам, обсуждает механизм влияния давления на коагуляцию; предполагается, что давление действует стабилизирующе на коагулирующую систему. Эббеке и Ципф⁶⁶¹ нашли, что коагуляция крови, сжатой до 1000 или 2000 *at*, замедляется 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 *at* необходимы, чтобы убить некоторые бактерии. Чем сложнее бактерия, тем меньше требуемое давление. *Hydra* и *planaria* продолжают существовать и при 1300 *at*.

Предполагается, что давление осаждает некоторые коллоидальные 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 синю даже 17 000 кг/см^2 действуют очень мало.

Ллойд и Моран⁶⁶³ изучали изоэлектрические гели до 3200 *атм*. Чистая вода вытесняется из геля давлением; концентрация остающегося геля является функцией давления. Термодинамическое уравнение Каца для набухания применено к этим данным.

Моран⁶⁶⁴ исследовал влияние давления до 2500 *атм* на состав различных желатино-NaCl гелей, содержащих до 15⁰/₁₀ желатина и от 1 до 15⁰/₁₀ NaCl. Количество NaCl, остающегося в геле после приложения давления, является линейной функцией первоначальной концентрации. Увеличение давления уменьшает количество воды, остающейся в геле.

Каттель⁶⁶⁵ опубликовал обзорную статью об известных биологических эффектах давления. Грундфест⁶⁶⁶ нашёл, что чувствительность нерва лягушки увеличивается до 400 *атм*, а затем до 700 *атм* уменьшается.

Бантаус⁶⁶⁷ обнаружил, что рост культур тканей подавляется при давлениях свыше 1000 *атм*, рост фибробластов в культурах сердца зародыша цыплёнка полностью приостанавливается выше 1850 *атм*. Дейтике и Гаррен⁶⁶⁸ изучали реакции энзимов в мускулах до 800 *атм*. Метаболические процессы в мускулах ускоряются, но имеется подавление в отношении некоторых энзимов. Эффект зависит от продолжительности приложения давления.

Гликолиз в крови задерживается при 2000 *атм*, но давление в 800 *атм* не влияет на него.

Дейтике и Хазенбринг⁶⁶⁹ изучили химические процессы при изотоническом и изометрическом сокращении мускулов, производимом под давлением до 500 *атм*. Некоторые явления, протекающие под давлением, меняют знак с течением времени.

Лейпунский⁶⁷⁰ излучал коагуляцию желатинны. Переход золя в гель ускоряется давлением. Измерения вязкости показали, что при 2000 *атм* коагуляция ускоряется от 2 до 2,5 раз.

Китчинг и Мозер⁶⁷¹ нашли, что давление в 340 *атм* останавливает все движения в амёбе; по снятию давления движение полностью восстанавливается. Постоянные нарушения не наблюдаются при экспозициях в несколько минут даже при 680 *атм*.

Наказима и Икеда⁶⁷² изучили гидролиз белка казеиногена и желатина *сow* при температурах между 140 и 195° и давлениях от 38 до 185 *атм* в течение 4—5 часов. Сложные продукты были проанализированы. Не было обнаружено образования каких-либо необычных соединений.

Пиз и Регнери⁶⁷³ подвергли гидростатическому давлению в 1000 *ат* слюнные хромозомы дрозофилы и не нашли явных изменений ни в форме, ни в хромозомной связи. Бентаус⁶⁷⁴ нашёл, что гидролиз крахмала различными диастазами ускоряется при 1500 *ат*. Активность поджелудочной липазы, протениназы 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. Wollman, M. A. Macheboeuf et M. Bardach, *Comptes rendus* **196**, 1138 (1933). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления; действие очень высокого давления на бактериофаги и невидимые 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 влияния сверхвысоких давлений на микроорганизмы и ферменты.
626. J. Basset M. A. Macheboeuf et G. Sandor, *Comptes rendus* **197**, 796 (1933). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления. Действие очень высокого давления на белки.
627. M. A. Macheboeuf, J. Basset u. G. Levy, *Ann. Physiol. Physicochim. Biol.* **9**, 713 (1933). Действие очень высокого давления на энзимы.
628. J. Basset, M. Macheboeuf et J. Perez, *Comptes rendus* **200**, 496 (1935). Опыты по биологическому действию сверхвысокого давления; изменение антигенной специфичности сыворотки 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 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 птичьей чумы. Антигенная способность вируса, подвергнутого действию сверхвысокого давления.
633. M. A. Macheboeuf 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. Bardach et 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. Macheboeuf a. 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. Physiol.* **131**, 382 (1940). Влияние высокого давления на физиологическую активность инсулина.
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 ренина.
643. E. A. Grant, R. B. Dow a. W. R. Franks, *Science* **24**, 616 (1941). Денатурация яичного альбумина давлением.
644. M. A. Lauffer a. R. B. Dow, *J. Biol. Chem.* **140**, 509 (1941). Денатурация вируса табачной мозаики при высоких давлениях.
645. Dugald E. S. Brown, *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.
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 ингибирования бактериальной люминесценции: сульфаниламид, 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). Действие высокого давления на морские организмы.

656. R. Haubrich, Arch. Ges. Physiol. **239**, 304 (1937). Сопротивление эритроцитов 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 fa. T. C. Poulter, Yowa Acad. Sci. **36**, 295 (1929). Биологическое действие высокого давления и влияние на коллоиды. (Моё наименование П. В.)
663. D. J. Lloyd a. T. Morau, Proc. Roy. Soc. **147**, 382 (1934). Давление и поведение воды в белках. I. Изoeлектрические 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 давления.
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. Benthau s. 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 желатины 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. Benthau s, Biochem. Zschr. **311**, 108 (1942). Влияние высокого давления на активность пищеварительных энзимов.
-