

П. В. Бриджмен — физика высоких давлений

П. В. БРИДЖМЕН

Ф И З И К А
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

ОНТИ
1933



P. BRIDGMAN

THE PHYSICS
OF HIGH PRESSURE

LONDON
G. BELL AND SONS, LTD
1931

П. БРИДЖМЕН

ФИЗИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
ПРОФ. М. П. ВОЛАРОВИЧА

ОБЪЕДИНЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР
Главная редакция общетехнических дисциплин и номографии
МОСКВА 1935 ЛЕНИНГРАД



T 44-5-4

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

Исследования П. Бриджмена в области высоких давлений можно уже в настоящее время причислить к классическим работам экспериментальной физики. И если сам Бриджмен отмечает два выдающихся периода в истории развития физики высоких давлений, а именно: период Кантона—Перкинса и период Кальете—Амага, то несомненно последние тридцать лет нашего столетия, считая с 1906 г., можно назвать периодом Бриджмена. Действительно работы П. Бриджмена превосходят труды его предшественников в этой области и шириной интервала давлений, и разнообразием изученных им явлений, и в то же время точностью полученных им результатов. Систематические точные наблюдения различных эффектов давления Бриджмен производил до $12\,000\text{ кг/см}^2$, а в отдельных случаях даже до $20\,000\text{ кг/см}^2$ и выше.

Успехами в этой области он обязан в значительной степени своим техническим усовершенствованиям аппаратуры для высоких давлений. Изобретенный им новый тип прокладки, основанный на принципе „некомпенсированной площади“ (unsupported area), вполне исключающий возможность утечки из аппаратуры, позволил расширить интервал давлений теоретически беспрельдно. Только прочность материалов, из которых приготавливаются цилиндры (сталь), обуславливает практически предельное давление в опытах Бриджмена.

I глава данной книги посвящена историческому обзору, в котором дана почти исчерпывающая сводка предшествующих работ в области высоких давлений и приведен подробный список литературы; следует отметить, что отсутствуют ссылки на работы Гос. ин-та высоких давлений в Ленинграде и Ин-та азота в Москве. В последней главе, описывая различные эффекты давления, Бриджмен рассматривает влияние давления на химические реакции и упоминает о работах различных авторов при не слишком высоких давлениях порядка нескольких сот кг/см^2 , а эти вопросы, как известно, получили весьма широкое развитие в работах акад. В. Н. Ипатьева в Гос. ин-те высоких давлений в Ленинграде.

Помимо огромного теоретического интереса исследования в области физики высоких давлений имеют и большое практическое значение, например при изучении сопротивления материалов, а также многих технологических процессов, связанных с химическими реакциями под давлением. Далее, эти вопросы представляют большой интерес для геологии и геофизики, открывая возможность изучения явлений, протекающих во внутренних слоях земного шара. Для минералогии и петрографии в связи с этим обнаруживаются широкие возможности для синтеза минералов и горных пород.

При переводе настоящей книги не сделано никаких добавлений, за исключением нескольких примечаний о новых работах в области высоких давлений, появившихся после опубликования этой книги. Большая часть этих работ выполнена самим Бриджменом, почему список его статей, помещенный отдельно в конце книги, пришлось несколько дополнить.

При выполнении настоящего перевода я получил ряд советов и указаний от акад. П. П. Лазарева, за что приношу ему свою глубокую благодарность. Выражаю также свою искреннюю признательность С. С. Толстому и Д. М. Толстому за перевод ряда глав из этой книги.

М. П. Волярович.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основной задачей данной книги является дать сводку моих исследований в области высоких давлений за последние двадцать пять лет. Кроме того, я также стремился дать более или менее полный обзор вообще всех главнейших работ, произведенных в данной области, и ввиду этого первая глава моей книги посвящена исключительно исторической части, а в большинстве последующих глав дано историческое введение, освещающее до некоторой степени прежние работы в области высоких давлений. В последней главе разбираются многие работы других авторов по ряду различных вопросов, связанных с исследованиями, которых мне еще не приходилось касаться в моих предыдущих работах. Ссылки, приложенные в каждой главе, позволят читателю разобраться во всей литературе по вопросам высоких давлений.

По данному вопросу существует сравнительно очень немного книг; среди них необходимо отметить книгу Когена и Шута „Пьезохимия конденсированных систем“ (Cohen a. Schut: *Piezochemie Kondensierter Systeme*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1919). Она была написана в 1914 г. и опубликована в 1919 г. Целью этого труда является дать полную сводку работ в области физики и химии высоких давлений, сделанных до 1914 г. Работы, проведенные за период времени 1914—1919 гг., указаны в приложениях, но за последующий промежуток времени в данной области было сделано столько нового, что желание объединить все полученные данные в одну новую книгу является, как мне кажется, вполне закономерным. Необходимо упомянуть, что кроме основной книги Когена и Шута мне удалось почерпнуть много ценных сведений из второй части лекций Когена, прочитанных в университете Корнелля: „Физико-химические превращения и проблемы пьезохимии“ (Cohen's Cornell lectures, *Physico-Chemical Metamorphosis. Problems in Piezo-Chemistry*, New York 1926), относящихся к его работам с высоким давлением в Утрехте. По существу единственной другой книгой в данной области является монография Таммана „Кристаллизация и плавление“ (Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, 1903), вышедшая вторым изданием с некоторыми

изменениями под заглавием „Aggregatzustände“. Этот труд касается специальных тем, указанных в заглавиях этих книг. Труд Таммана связан главным образом с его собственной исследовательской работой. Читателю, интересующемуся деталями более ранних работ и исследований, следует обратиться к вышеупомянутым книгам; кроме того, в „Handbuch der Experimental Physik“, т. 8, помещена моя статья, в которой затронут вопрос о влиянии давления на различные термические свойства вещества. Данные, содержащиеся в этой статье, соответствуют отдельным главам настоящей книги; однако общий подход к вопросу и метод обработки материала совершенно различны.

Заглавия других моих работ даны в приложениях к данной книге, в тексте же, в том месте, где возникает необходимость сделать на них ссылку, стоит буква „B“ и соответствующий номер. Ссылки на работы других авторов последовательно пронумерованы в пределах каждой главы, и названия соответствующих трудов объединены в особом списке, приложенном в конце данной главы. В конце первой главы все ссылки на другие работы даны в виде подробных заглавий, но в последующих главах это оказалось не столь необходимым ввиду того, что рассматриваемый вопрос указывается в тексте более подробно, и поэтому мы в некоторых случаях ограничиваемся лишь ссылкой на соответствующий журнал. Многие ссылки, данные в различных главах книги, являются повторением ссылок, уже данных в первой главе, вследствие чего при чтении к ней можно обращаться за подробными заглавиями. Ввиду ограниченности места дать все числовые величины оказалось невозможным, хотя все же была сделана попытка по возможности расширить цифровой материал. Так, дается целый ряд таблиц, показывающих наиболее характерные особенности влияния давления и температуры на наиболее важные вещества, главным образом элементы, и я полагаю, что приведенные здесь данные могут служить известной базой для выполнения тех теоретических исследований, к которым нам предстоит приступить в настоящее время.

Если встретится необходимость воспользоваться более подробными данными или если встанет вопрос о более сложных веществах, то рекомендуется обратиться к моим оригинальным статьям. Многие результаты моих исследований опубликованы в *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. В тех библиотеках, где нет этого журнала, могут оказаться „Записки физической лаборатории Джефферсона“ (*Contributions from the Jefferson Physical Laboratory*), в которых собраны все мои доклады по данному вопросу.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие переводчика	5
Предисловие	7
Г л а в а I. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР	11
Г л а в а II. АППАРАТУРА ДЛЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	36
Прокладки (36). Трубки (45). Различные вопросы, связанные с конструкцией аппаратуры (46). Насос для низких давлений (53). Клапаны (54). Техника изоляции (55). Усилитель (60). Смотровые отверстия (61).	
Г л а в а III. ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	64
Абсолютные манометры (64). Относительные манометры (71).	
Г л а в а IV. ОСОБЫЕ ВИДЫ РАЗРУШЕНИЙ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	81
Г л а в а V. ЗАВИСИМОСТЬ p - v - t В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ	103
Введение (103). Сжимаемость газов (109). Сжимаемость жидкостей (121). Результаты опытов с жидкостями (131). Двухкомпонентные системы (150).	
Г л а в а VI. СЖИМАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	153
Рассмотрение коэффициента всестороннего сжатия твердых тел (169).	
Г л а в а VII. ЯВЛЕНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	194
Особые явления, сопровождающие плавление (211). Различия между термодинамическими свойствами вещества в твердом и жидком состоянии (217). Плавление двухкомпонентных систем (221).	
Г л а в а VIII. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	227

Глава IX. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ	260
Сопrotивление химически чистых элементов (263). Кристаллы (267). Жидкие металлы (289).	
Глава X. ДЕЙСТВИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕ- СКИЕ СВОЙСТВА	299
Глава XI. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	311
Результаты, полученные для жидкостей (316). Теорети- ческие соображения относительно теплопроводности жидко- стей (320). Теплопроводность твердых тел (325).	
Глава XII. ВЯЗКОСТЬ	335
Глава XIII. РАЗЛИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДАВЛЕНИЯ	361
Влияние давления на растворимость (361). Электропровод- ность растворов (364). Влияние давления на диэлектрическую постоянную (369). Влияние давления на показатель преломле- ния (372). Влияние давления на вращение плоскости поляри- зации растворов (374). Влияние давления на диэлектрическую прочность (375). Влияние давления на электрoлвижущую силу (376). Влияние давления на магнитную проницаемость (378). Влияние давления на скорость реакции и связанные с этим явления (379). Оптическая абсорбция под давлением (384). Влияние давления на поверхностное натяжение (386). Влияние давления на радиоактивный распад (387). Черный фосфор (387). Влияние давления на упругость (389).	
Приложение	394
Указатель	398

ГЛАВА I

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В настоящем историческом обзоре рассмотрены лишь те работы, которые имеют непосредственное отношение к опытам с высокими давлениями. Многие экспериментальные работы с давлениями не требуют применения особенно высоких давлений; в качестве примера можно привести определение критических точек. Такие работы упоминаются здесь лишь весьма кратко.

Вероятно, самые ранние эксперименты — это известные попытки Флорентинской академии обнаружить сжимаемость воды. Вода помещалась внутри свинцового шара, который затем сдвигался между зажимами пресса до тех пор, пока вода не начала просачиваться сквозь свинцовые стенки. Измерение размеров свинцового шара не показало заметного уменьшения объема полости, содержащей воду. Очевидно, слесарь, который спаивал свинцовые полушария, был настолько же уверен в качестве своей работы, как и современные мастера, так что результат опыта был объяснен проникновением воды сквозь поры однородного свинца, и на основании этого считали воду несжимаемой, поскольку она не обнаруживала заметного уменьшения объема под таким большим давлением, которое заставляло ее просачиваться через поры твердого свинца. Однако ввиду весьма малой прочности свинца невероятно, чтобы давление в этих опытах превосходило небольшую долю 100 кг/см^2 , так что изменение объема, очевидно, было менее 1% и, следовательно, не могло быть обнаружено таким грубым способом измерений.

Следующие эксперименты относятся к 1762 и 1764 гг., когда Кантон (Canton)¹ опубликовал в „Transactions of the Royal Society“ свои опыты, доказавшие сжимаемость воды. Эти опыты часто цитировались неправильно, ввиду опечатки в указателе, где сказано, что вода оказалась несжимаемой. Кантон помещал жидкость в трубку, похожую на термометр с большим резервуаром и тонким капилляром. Вследствие этого можно было получить заметное изменение объема воды и других жидкостей

под небольшим давлением от обычного воздушного насоса. Явление изменения объема жидкости в течение долгого времени оставалось основным вопросом в области исследований при высоких давлениях; эта эра достигла своего кульминационного пункта в классических работах Амага (Amagat) в 1893 г.

Далее следует имя Перкинса (Perkins)². В первых своих экспериментах он достигал давления 100 кг/см^2 , причем в качестве резервуара для давления употреблял пушку. Он получал высокое давление, погружая прибор в море на определенную глубину, впервые воспользовавшись таким способом получения давления. Позднее Перкинс достиг давлений до 2000 кг/см^2 , причем точные эксперименты с такими давлениями после него не были воспроизведены до опытов Амага. Его приборы были выполнены с такою тщательностью, что даже не требовалось прокладки в плунжере, при помощи которого получалось давление. Давление измерялось посредством приспособления типа предохранительного клапана, предшественника манометра со свободным поршнем. Перкинс наблюдал уменьшение сжимаемости воды с увеличением давления, однако абсолютные значения сжимаемости по его измерениям в четыре раза меньше действительных. Он также наблюдал повышение точки плавления уксусной кислоты под давлением — открытие, которое было позабыто до тех пор, пока Томсон не возбудил известную дискуссию по термодинамике, однако и тогда этот вопрос не связывали с именем Перкинса.

После Перкинса следует ряд экспериментов, связанных с определением значения сжимаемости жидкостей. В этих опытах нет ничего интересного для техники высоких давлений, так как в большинстве случаев ограничивались небольшим интервалом давлений, получаемых посредством воздушных насосов, причем места соединений в приборах часто склеивались просто сургучом. Камнем преткновения всех этих исследований была необходимость учесть изменение объема сосуда, в котором помещалась жидкость, что могло составлять значительную часть всего получаемого эффекта. Все прежние попытки найти поправку на изменение объема сосуда были косвенные, основанные на расчетах теории упругости при помощи данных, полученных при деформациях, вызывавшихся напряжениями другого рода, чем гидростатическое давление. В те времена, когда теория упругости была еще недостаточно обоснована, это обстоятельство служило источником многих разногласий и серьезных ошибок, которых не избегли такие выдающиеся ученые, как Жамен. Наиболее известные имена, связанные с экспери-

ментами такого рода, следующие: Эрстед (Oersted)³ — 1823 и 1828 гг.; Колладон и Штурм (Colladon et Sturm)⁴ — 1838 г.; Эме (Aimé)⁵ — 1843 г., который, следуя Перкинсу, пользовался океаном в качестве источника давлений, но получил очень плохие цифровые данные; Грасси (Grassi)⁶ — 1851 г.; Жамен, Амори и Дескамп (Jamin, Amory et Descamps)⁷ — 1868—1869 г.; Дюпре и Паж (Duprè et Page)⁸ — 1868 г.

Период в пятьдесят лет, с 1819 г. — даты появления первой работы Перкинса — до 1869 г., когда были опубликованы первые исследования Амага, является в истории высоких давлений переходным периодом, в течение которого было накоплено много опыта, однако получено очень мало окончательных результатов или удовлетворительных числовых данных. Кроме работ по сжимаемости жидкостей, о которых кратко упомянуто выше, к этому периоду относятся также следующие исследования. В 1833 г. Паррот и Ленц (Parrot et Lenz)⁹ в Петербурге наблюдали различные явления при давлениях до 100 кг/см^2 ; например, они показали, что стекло сжимаемо, и проверяли закон Бойля-Мариотта для воздуха, причем впервые измеряли давление посредством манометра со свободным поршнем. Наттерер (Natterer)¹⁰ в 1850, 1851 и 1854 гг. опубликовал три статьи, в которых излагаются попытки сжижения газов при помощи высоких давлений. Будучи не в состоянии приобрести аппарат, способный давать желаемое постоянное давление без утечки, он сам сконструировал прибор, могущий давать давление до 3600 кг/см^2 . Он ввел в технику много нововведений и между прочим способ непроницаемого соединения посредством конуса, скрепленного особым образом; это приспособление и до настоящего времени часто употребляется. С таким прибором Наттерер все же не смог добиться сжижения азота, окиси углерода, водорода, воздуха и светильного газа при обычных температурах, употребляя давление до 3600 кг/см^2 , откуда он и вывел заключение, что невозможно превратить в жидкость эти газы при таких температурах, какие бы ни применять давления. Он попытался достичь сжижения при $t = -8^\circ$, однако здесь в его установке получилась утечка вследствие замерзания масла. Далее он измерял приближенно объем газов при этих давлениях и наблюдал очень большие отклонения от закона Бойля-Мариотта. В 1857 и в 1858 гг. Жамен¹¹ при помощи своего интерферометра наблюдал изменение показателя преломления воды под давлением в несколько атмосфер; вероятно, это были первые опыты по исследованию оптических свойств под давлением. Вортман (Wartmann)¹² в 1859 г. наблюдал изменения электри-

ческого сопротивления металлов под давлением. Эти опыты были весьма грубые, металл заключался в резиновую оболочку, которая славливалась между зажимами пресса. Давление достигало 400 кг/см^2 , однако весьма сомнительно, что его можно считать гидростатическим. Джоуль^{12а} в 1859 г. количественно измерял адиабатическое изменение температуры для воды и стеарина, сопровождающее внезапное сжатие приблизительно до 25 кг/см^2 , и получил согласие с теоретическими значениями с точностью до 5%. Этот опыт ранее предполагал осуществить Реньо, но безуспешно.

Эндрюс (Andrews)¹³ в 1861 г. обнаружил критическое состояние газа*), и немедленно внимание исследователей было привлечено к этому вопросу. Хотя эти явления не связаны с нашей непосредственной задачей, но все же следует заметить, что работы Эндрюса оказали большое влияние на исследования при высоких давлениях. Слов нет, техника Эндрюса получения высоких давлений являлась шагом назад в этой области, ибо давления, которые он получал, измерялись лишь сотнями атмосфер и были несравнимо ниже давлений, достигнутых Перкинсом и Наттерером, однако дальнейшие перспективы, связанные с открытием критических точек, имели непосредственное отношение к рассматриваемому нами вопросу (как например поведение газов под давлениями, много превышающими критические), и толчок, данный открытиями Эндрюса, сказывался в течение многих лет.

Следующий важный период, длящийся примерно двадцать пять лет, заканчивается классической работой Амага, появившейся в 1893 г., посвященной вопросу о сжимаемости газов и жидкостей в интервале давлений до 3000 кг/см^2 при температурах до 200° . В течение этого времени доминируют исследования двух французов; более ранняя часть периода связана с именем Кальете (Cailletet)¹⁴, а позднейшая — с именем Амага¹⁵. Направление этих работ связано с открытиями Эндрюса. Кальете интересовался главным образом сжижением газов, хотя его исследования включают и сжимаемость жидкостей. Он расширил интервал давлений Эндрюса приблизительно до 1000 кг/см^2 и сконструировал удобный насос для получения таких давлений, который и до сих пор употребляется почти без всяких измене-

..*) Перевод на русский язык двух более поздних статей Эндрюса появился в 1933 г. в издании ГТИ под заглавием „О непрерывности газообразного и жидкого состояния вещества“. Перевод выполнен Е. Сиротиним под редакцией и с примечаниями проф. А. Бачинского. Прим. перевод.

ний и носит имя Кальете. При своих исследованиях Кальете также разработал ряд точных методов измерения давлений, например посредством манометра со сжатым воздухом, а также посредством прибора особой формы со свободным поршнем, предшествуя в этом смысле Амага, однако главным образом он употреблял установку с длинным столбом ртути в открытой стальной трубке, позволявшую измерять давления до $300\text{—}400\text{ кг/см}^2$.

В первой работе 1864 г. Амага изучал отклонения газов от закона Бойля-Мариотта; его исследования продолжались с возрастающим размахом и достигли числом до тридцати, пока не дошли до кульминационного пункта в последней работе 1893 г., содержание которой указано выше и которая представляет конспект всех предшествующих работ. Амага разработал особые технические приемы, посредством которых можно последовательно достигать давлений до 3000 кг/см^2 и более. Он изобрел специальный метод измерения сжимаемости, пользуясь установкой со стеклянным окошком, которую можно было применять до давлений в 1000 кг/см^2 , а также приспособлением с рядом электрических контактов (следуя в этом направлении Тэту) для работ с давлениями до 3000 кг/см^2 . Далее он разработал ряд способов измерения высоких давлений, усовершенствовав открытый воздушный манометр, и изобрел для максимальных давлений свой знаменитый поршневой манометр с большим и малым поршнями. Зтруднительный вопрос о вычислении поправки на изменение объема сосуда в то время, наконец, получил правильное истолкование с теоретической стороны, и Амага подвел под него экспериментальную базу, которая могла бы привести к практическому разрешению этого вопроса, но он не довел до конца эту работу.

Экспериментальные исследования Амага заканчиваются в 1893 г., после чего появилась только одна работа о плавлении льда в момент, когда включалось давление, которому лед подвергался; после указанной выше даты он занимался лишь теоретическими расчетами и обработкой собранного им огромного экспериментального материала.

„Период Кальете и Амага“ отличается также интенсивной деятельностью других экспериментаторов, так что за это время появилось большое число статей. Реньо¹⁶ в 1871 г. опубликовал работу о газовом манометре для измерения высоких давлений, имея в виду огромное значение исследований при высоких давлениях. Маскар (Mascart)¹⁷ выполнил в 1874 г. две работы по изучению показателя преломления воды под давлением и в 1876 г. работу по изучению показателя преломления сжатых газов.

Бьюкенен (Buchanan)¹⁸ в 1880 г. поставил первые опыты по определению линейной сжимаемости твердых тел, наблюдая в микроскоп через толстостенную стеклянную трубку изменение длины металлического стержня, подвергнутого гидростатическому давлению. Цифровые значения, полученные им, ошибочны, вероятно, вследствие неправильностей преломления в стеклянной трубке. В 1880 г. Спринг (Spring)¹⁹ опубликовал первую работу из ряда своих опытов, посвященных главным образом изучению эффекта молекулярного сцепления и ходу химических реакций, когда сухой порошок различных твердых веществ подвергнут высокому давлению. Спринга не беспокоил вопрос об утечке жидкости, так что он мог достигать давлений значительно больших, чем предыдущие наблюдатели, а именно до 6000 и даже 7000 $\text{кг}/\text{см}^2$. По поводу оценки результатов Спринга развернулась большая полемика; многие из его данных были весьма сомнительны, и в настоящее время ясно, что его результаты обуславливались не одним эффектом давления, но включали также и явление трения частиц друг о друга при движении их под действием огромного напряжения сдвига. В том же 1880 г. Дьюар (Dewar)²⁰ наблюдал понижение точки плавления льда под давлением до 700 $\text{кг}/\text{см}^2$. В 1881 г. Тэт (Tait)²¹ опубликовал работу относительно влияния давления на показания термометра, что наблюдалось им во время экспедиции „Челленджера“. Во время этой знаменитой экспедиции измерялась температура океанской воды на различных глубинах при помощи ртутных термометров, непосредственно подвергавшихся действию океанской воды. Вполне ясно, что при огромных давлениях в глубине океана такой термометр даст ошибочное показание, и через несколько лет после возвращения из экспедиции Тэт занялся воспроизведением в лаборатории условий, имеющихся на дне океана. Он получал давления до 600 $\text{кг}/\text{см}^2$ и измерял сжимаемость чистой воды, морской воды и ряда растворов. Он предполагал, что влияние давления на внутреннюю часть термометра можно использовать как метод для измерения давлений, и впоследствии при некоторых исследованиях употреблялись так называемые манометры Тэта, в которых давление отсчитывалось по уменьшению внутреннего объема цилиндра, подвергнутого внешнему гидростатическому давлению.

В 1881 г. Рентген и Шнейдер (Schneider)²² определили сжимаемость разбавленного раствора и твердого хлористого натрия; эту работу они продолжили в 1886 г., причем предполагали установить связь между сжимаемостью и поверхностным натяжением ряда жидкостей. Хвольсон²³ в 1881 г. наблюдал, повиди-

горных пород и решать другие аналогичные проблемы в лаборатории, воспроизводя по возможности естественные условия давления и температуры. Он применял давления до 2000 кг/см^2 и температуры до 400° и вывел ряд важных заключений. Затем он наблюдал ненормально большую растворяющую способность воды при высоких давлениях и температурах, измерял электропроводность некоторых растворов электролитов, подробно изучал гистерезис особой формы в приборах для измерения давлений, указал несколько интересных технических приложений, наблюдал ненормальное увеличение вязкости веществ типа морского клея под давлением, произвел ряд наблюдений плавления под давлением, интерпретация которых, однако, к сожалению, затруднительна вследствие того, что исходные материалы не были безукоризненно чисты.

Дамиен (Damien)³⁴ в 1889 г. выпустил первую работу относительно плавления твердых тел при давлениях до 2000 кг/см^2 и в 1891 г. вторую работу, Де-Метц (De-Metz)³⁵ в 1890 г. изучал сжимаемость масел и коллоидов и в 1892 г. более трудный вопрос о сжимаемости ртути. Затруднения возникали вследствие того, что сжимаемость ртути одинакового порядка со сжимаемостью сосудов, в которых она испытывается, и необходимо точное определение поправки на изменение объема сосуда. Цифровые данные, полученные Де-Метцом, не слишком отличаются от современных. Рентген и Цендер³⁶ в 1891 г. измеряли влияние давления на показатель преломления воды, сероуглерода и других жидкостей. В 1892 г. Рентген³⁷ продолжил эту работу, причем им был также исследован ряд других явлений при давлениях до нескольких сот кг/см^2 , а именно электропроводность растворов электролитов, скорость инверсии сахара в растворах кислот, скорость диффузии жидкостей и увеличение вязкости клея (последнее являлось продолжением измерений Баруса). В 1891 г. Де-Кудр (Des Coudres)³⁸ впервые наблюдал влияние давления в две атмосферы на термоэлектрические свойства ртути. Галопин (Galopin)³⁹ в 1892 г. повторил один из опытов Крильмана и Крокета, наблюдая адиабатическое изменение температуры воды при давлениях до 500 кг/см^2 . В 1893 г. Фойгт (Voigt)⁴⁰ пытался обнаружить влияние гидростатического давления в 60 кг/см^2 на предел прочности кристаллов NaCl. Никакого влияния, однако, обнаружить не удалось при различных напряжениях, вызывающих разрушение, откуда можно заключить, что если стержень растягивается при подвешивании груза, то разрушение будет происходить при том же самом грузе, вне зависимости от того, находится ли стержень с нагрузкой при атмосферном

давлении или при повышенном. Это вопрос весьма важный, и эти эксперименты необходимо повторить при более высоких давлениях, чтобы посмотреть, нельзя ли в этом случае обнаружить эффект.

После окончания „периода Амага“ в 1893 г. появилось большое число работ, посвященных исследованиям при высоких давлениях, выполненным отдельными учеными. Эти работы не составляли главный предмет их деятельности; они будут подробнее рассмотрены далее. Существовало, однако, несколько центров в лице отдельных исследователей и институтов, которые посвятили большую часть своей энергии работам с высокими давлениями.

Без сомнения, наиболее важные работы, выполненные в течение времени, непосредственно следующего за периодом Амага, — это работы Таммана и его учеников⁴¹; первая работа Таммана в этом направлении появилась в 1893 г. и касается вопроса о внутреннем давлении растворов. Его предположение состоит в том, что разбавленные растворы при обычных условиях ведут себя так же, как чистая вода, подвергнутая внешнему давлению, равному той доле внутреннего давления, которая обусловлена наличием растворенного вещества. В подтверждение своих взглядов Тамман опубликовал в течение нескольких следующих лет ряд работ, посвященных таким вопросам, как сжимаемость и расширение растворов, удельная теплота, теплота нейтрализации и влияние давления на электропроводность электролитов. Ему удалось обнаружить много интересных соотношений, которые впоследствии были количественно подтверждены на большом числе явлений. Однако эти идеи следует применять с осторожностью, ибо известен ряд процессов в разбавленных спиртовых растворах, которые протекают в направлении, противоположном тому, что можно было бы ожидать. Далее Тамман разрабатывал вопросы отвердевания, как например скорость отвердевания; а отсюда естественно было сделать дальнейший шаг — к исследованию влияния давления на температуру плавления и на температуру превращения вещества из одной твердой фазы в другую. Его работы в этом направлении являются и до сих пор наиболее обширными и систематическими.

Он пользовался интервалом давлений до 3000 кг/см^2 , т. е. таким же, как и Амага. Тамман сделал не так много технических усовершенствований, как это можно было ожидать, судя по тому вниманию, которое он уделял вопросам высоких давлений; это, несомненно, объясняется тем фактом, что его механические приспособления были весьма ограничены; он удовлетворялся более или менее обычной аппаратурой, которую можно приоб-

давлении или при повышенном. Это вопрос весьма важный, и эти эксперименты необходимо повторить при более высоких давлениях, чтобы посмотреть, нельзя ли в этом случае обнаружить эффект.

После окончания „периода Амага“ в 1893 г. появилось большое число работ, посвященных исследованиям при высоких давлениях, выполненным отдельными учеными. Эти работы не составляли главный предмет их деятельности; они будут подробнее рассмотрены далее. Существовало, однако, несколько центров в лице отдельных исследователей и институтов, которые посвятили большую часть своей энергии работам с высокими давлениями.

Без сомнения, наиболее важные работы, выполненные в течение времени, непосредственно следующего за периодом Амага, — это работы Таммана и его учеников⁴¹; первая работа Таммана в этом направлении появилась в 1893 г. и касается вопроса о внутреннем давлении растворов. Его предположение состоит в том, что разбавленные растворы при обычных условиях ведут себя так же, как чистая вода, подвергнутая внешнему давлению, равному той доле внутреннего давления, которая обусловлена наличием растворенного вещества. В подтверждение своих взглядов Тамман опубликовал в течение нескольких следующих лет ряд работ, посвященных таким вопросам, как сжимаемость и расширение растворов, удельная теплота, теплота нейтрализации и влияние давления на электропроводность электролитов. Ему удалось обнаружить много интересных соотношений, которые впоследствии были количественно подтверждены на большом числе явлений. Однако эти идеи следует применять с осторожностью, ибо известен ряд процессов в разбавленных спиртовых растворах, которые протекают в направлении, противоположном тому, что можно было бы ожидать. Далее Тамман разрабатывал вопросы отвердевания, как например скорость отвердевания; а отсюда естественно было сделать дальнейший шаг — к исследованию влияния давления на температуру плавления и на температуру превращения вещества из одной твердой фазы в другую. Его работы в этом направлении являются и до сих пор наиболее обширными и систематическими.

Он пользовался интервалом давлений до 3000 кг/см^2 , т. е. таким же, как и Амага. Тамман сделал не так много технических усовершенствований, как это можно было ожидать, судя по тому вниманию, которое он уделял вопросам высоких давлений; это, несомненно, объясняется тем фактом, что его механические приспособления были весьма ограничены; он удовлетворялся более или менее обычной аппаратурой, которую можно приобре-

рести у фирм, изготовляющих приборы. Тамман впервые с успехом применил метод наблюдения прерывного изменения объема для определения температуры плавления или точки превращения. Он определил общее направление кривизны кривой плавления, которое оказалось таким же, как и у кривой давления паров жидкости. Он исследовал изменение объема при высоких давлениях вдоль кривой плавления, вычислял из этих данных скрытую теплоту и отсюда вывел определенные заключения относительно общего характера кривых плавления. Эти вопросы более подробно будут разобраны ниже. Он наблюдал ряд новых превращений в твердых телах, возможных только под давлением, из которых наиболее интересны две разновидности льда, так называемые лед II и лед III. Руководящая роль Таммана в этом направлении закончилась с выходом в свет его книги „Kristallisieren und Schmelzen“ в 1903 г., которая вышла вторым изданием в 1922 г. под названием „Aggregatzustände“. В этой книге можно найти более подробные сведения относительно его работ, чем это изложено здесь. Тамман все же и до сих пор периодически публикует работы на эти темы.

Следом, по времени, за Тамманом идет Люссана (Lussana) ⁴², первая работа которого появилась в 1895 г. и который опубликовал с тех пор около двадцати работ. Эти работы, несомненно, не имеют того значения, которое было бы естественной наградой за изобретательное их выполнение. Очевидно, многие из них проводились в тяжелых условиях, что часто заставляло прибегать к методам, не могущим дать большой точности, и поэтому иногда обнаруженный эффект не подтверждался количественно другими авторами. Наибольший интервал давлений в последней работе Люссаны составляет 3000 кг/см^2 , т. е. такой же, какой применял Амага. Исследования Люссаны начинаются в 1895 г. появлением трех статей: одна — о сопротивлении растворов электролитов при различных давлениях и температурах, вторая — о влиянии давления на температуру максимальной плотности воды, и третья — о влиянии давления на превращения NH_4NO_3 и HgJ_2 . В 1897 г. появилась его весьма обширная работа относительно сопротивления электролитов. В 1899 и 1903 гг. появились работы о сопротивлении металлов под давлением, причем, кроме обыкновенного постоянного эффекта, был обнаружен временный, появляющийся немедленно вслед за приложением давления, существование которого другие исследователи не могли подтвердить. В 1903, 1904 и 1910 гг. появилось несколько работ, озаглавленных „Термические свойства твердых и жидких тел“, посвященных сжимаемости, термическому расши-

рению и плавлению металлов, сплавов и некоторых жидкостей. В 1908, 1912 и 1914 гг. были опубликованы исследования о влиянии давления на удельную теплоту жидкостей. В них изложены попытки непосредственно измерить этот эффект, что представляется весьма затруднительным; это одна из немногих и, может быть, даже единственная попытка прямого разрешения этой проблемы. В 1918 и 1923 гг. появились работы о влиянии давления на теплопроводность металлов в связи с законом Видеманна-Франца. Это опять-таки труднейшая задача, и Люссана, повидимому, первый, кто пытался ее разрешить.

Далее следует отметить работы Ричардса (T. W. Richards)⁴³. Его первые работы относятся к 1903 г. и продолжаются, в сотрудничестве с рядом учеников, до его смерти в 1928 г. Исследования Ричардса являются особенно важными, хотя он и не пользовался большим интервалом температур и давлений (почти во всех его работах давление не превышало 500 кг/см^2 , а температура была комнатная). Эти работы интересны вследствие обширности и разнообразия изученного материала и тех теоретических соображений, которые были выведены Ричардсом на основании полученных результатов. Он первый систематически исследовал сжимаемость различных элементов и связал это свойство с периодической системой. Его измерения обнимают также огромное число растворов и органических жидкостей. Он осуществил особый, очень удобный метод измерения сжимаемости, употреблявшийся впоследствии многими исследователями, с помощью которого весьма точно определяется разница между сжимаемостью испытуемого вещества и какого-либо определенного вещества, например ртути. Его попытки пересчитать дифференциальную сжимаемость в абсолютную не имели, однако, большого успеха. В то время, когда Ричардс начинал свои исследования, существовало общее мнение, что атомы представляют упругие шары, наподобие билиардных. Ричардс с большой интуицией на основании многих физических и химических свойств высказывал противоположный взгляд, и большое значение его экспериментов и теоретических соображений состоит в том, что они доказали „сжимаемость“ атомов. К сожалению, к этому представлению физики уже подходили с других точек зрения, так что исторически работы Ричардса не имели такого большого влияния на понимание свойств атома, как это могло бы быть при более благоприятных условиях.

Коген (Cohen)⁴⁴ с своими сотрудниками в Утрехте начал заниматься исследованиями явлений при высоких давлениях с 1894 г. Их интервал давлений достигал 1500 кг/см^2 и даже

2000 кг/см^2 . Их внимание привлекало много различных вопросов, чаще всего вопросы химического характера, но сравнительно мало работ посвящено такому физическому свойству, как сжимаемость. Результаты их исследований публиковались главным образом в „Zeitschrift für Physikalische Chemie“, в ряде статей, озаглавленных „Piezo-Chemische Studien“. Исследовалось влияние давления на электродвижущую силу различных обратимых элементов, причем первые удовлетворительные испытания показали, что эффект действительно таков, как можно было ожидать теоретически из термодинамических соображений. Были выполнены исчерпывающие исследования для подтверждения справедливости закона Фарадея при электролизе под давлением. Измерялась скорость химических реакций, а также влияние давления на химическое равновесие. Были поставлены обширные исследования о влиянии давления на растворимость, причем был экспериментально подтвержден закон Брауна, приложимый к этим явлениям. Наконец, измерялась скорость диффузии кадмия в ртути под давлением, а также влияние давления на вязкость ртути. Коген издал интересную книгу под заглавием „Piezochemie“ относительно исследований при высоких давлениях до 1914 г., ряд своих более новых работ он обсуждал в прочитанных лекциях в университете Корнелля. Подробное изложение работ Когена можно найти в этих двух книгах*).

Геофизическая лаборатория в Вашингтоне⁴⁵, в Североамериканских соединенных штатах, систематически занималась вопросами высоких давлений со времени основания лаборатории в начале текущего столетия. Исследования преимущественно сосредоточивались на проблемах, представляющих геофизический интерес, как например определение сжимаемости минералов и горных пород. В действительности в геофизических условиях высокие давления часто сопровождаются высокими температурами, и поэтому лаборатория большую часть внимания обращала на разработку методики точных исследований при давлениях до нескольких тысяч кг/см^2 и температур около 1000°; эта проблема, само собою разумеется, представляет огромнейшие трудности. Лабораторией были построены бомбы, в которых большое число реакций образования минералов можно воспроизвести в естественных условиях давлений и температур.

*) Кроме работ школы Когена ряд весьма интересных исследований выполнен в Государственном институте высоких давлений в Ленинграде акад. Ипатьевым и его сотрудниками⁷⁸. Эти исследования относятся главным образом к наблюдению хода химических реакций при давлениях, достигающих нескольких сот кг/см^2 . П р и м. п е р е в.

Кроме этих основных центров по исследованию высоких давлений, в настоящее время в Амстердаме Мичельс (A. Michels)⁴⁶ разрабатывает установку для высоких давлений, с которой он уже выполнил несколько интересных работ, в которых особое внимание обращено на точность измерений В „Jowa Westleyan College“ Паультер (Poulter)⁴⁷ занимается конструированием аппаратуры, в которой предел давления ограничивается только прочностью стали. Он уже начал опубликование результатов и выпустил несколько статей с описанием технической части исследований *).

Наконец, идут мои собственные работы, выполненные в Гарвардском университете, начиная с 1906 г.⁴⁸ Большая часть этой книги посвящена их описанию, так что здесь нет необходимости останавливаться на них; мы отметим лишь, что все эти работы стали возможны после разработки техники изготовления прокладки, когда можно было получить без утечки желаемое давление, ограниченное только механической прочностью стенок сосуда, заключающего в себе испытываемое вещество.

Возвращаясь теперь к некоторым спорадическим исследованиям в области высоких давлений, выполненным после 1893 г., укажем на работы Фанюнга (Fanjung)⁴⁹ и Пиша (Piesch)⁵⁰ относительно электропроводности и поляризации в растворах электролитов под давлением, выполненные в 1894 г. В том же году Рентген⁵¹, повидимому, впервые, измерял диэлектрическую постоянную под давлением. При давлениях до 500 кг/см^2 Рентген нашел изменение диэлектрической постоянной не более чем в $10/6$, хотя по формуле Лоренц-Лорентца (Lorenz-Lorentz) можно было ожидать значительно большего увеличения. В следующем году Ратц (Ratz)⁵² пробовал измерять влияние давления до 250 кг/см^2 на диэлектрическую постоянную ряда органических жидкостей и нашел эффект примерно в 10 раз меньший, чем можно было ожидать по формуле.

В 1796 и 1897 гг. Демерлиак (Demerliac)⁵³ опубликовал две статьи о влиянии давления до 300 кг/см^2 на точку плавления некоторых органических жидкостей. При малых давлениях результаты согласуются с уравнением Клапейрона, но при больших давлениях получаются большие расхождения. Эти разногласия играют значительную роль в развитии теории кривых

*) В конце 1933 г. Рамзауэр опубликовал статью, в которой он сообщает, что ему удалось достигнуть давлений порядка 10^6 — 10 кг/см^2 и температур порядка 10^5 градусов⁵⁴. В своих работах он применял методику, использующую адиабатическое сжатие, получающееся за счет энергии выстрела. П р и м е р е в,

плавления; впоследствии Тамман показал, что это происходит вследствие резкого увеличения растворимости воздуха, посредством которого передается давление. В 1896 г. Фон-Штакельберг (Von Stackelberg) ⁵⁴ опубликовал работу о влиянии давления на растворимость, Ротмунд (Rothmund) ⁵⁵ — о влиянии давления на скорость реакции и Жильбо (Gilbaut) ⁵⁶ — относительно сжимаемости растворов солей. В 1898 г. Мак (Mask) ⁵⁷ проследил кривую плавления нафталина до 2100 кг/см^2 , измеряя давления манометром со свободным поршнем и определяя точку плавления по изменению объема при движении поршня в манометре, превосходя тем самым метод, который впоследствии многократно применялся Тамманом и затем мною. Мак вначале наблюдал плавление в толстом стеклянном капилляре, доводя давление до 900 кг/см^2 ; все его опыты обнаружили изгиб на кривой плавления того же направления, что и на кривой давления паров, однако не было замечено следа эффекта Дамьена и Демерлиака. Гейдвеллер (Heydweiller) ⁵⁸ также в 1898 г. наблюдал процесс плавления в толстых стеклянных трубках, доходя до давлений примерно в 3000 кг/см^2 ; повидимому, это самые высокие давления, которые удавалось получить в стеклянных капиллярах. Он также не мог обнаружить явление Дамьена и Демерлиака и не наблюдал критической точки между жидкостью и твердым телом. Точно так же не было замечено связи между процессами плавления и явлениями непрерывного перехода жидкости в пар. Гулет (Hulett) ⁵⁹ в 1899 г. измерял зависимость (до 300 кг/см^2) точки плавления ряда жидких кристаллов от давления, учитывая, что если существует критическая точка между жидким и твердым состояниями, то ее можно проще всего наблюдать у этих веществ; однако он не смог заметить никакой разницы между поведением жидких кристаллов и обычных веществ.

Майорана (Majorana) ⁶⁰ в 1900 г. пробовал разрешить проблему получения алмазов, применяя высокие давления и температуры, причем получил обычный результат, и в 1907 г. предпринял вторую попытку. В 1901 г. Гаузер (Hauser) ⁶¹ измерял влияние давления до 500 кг/см^2 на вязкость воды в интервале температур до 100° ; он нашел изменение знака у коэффициента давления; ниже 32° коэффициент отрицателен, а выше положителен. В 1902 г. Лампа (Lampa) ⁶² опубликовал исследование двухкомпонентных систем; он определял влияние давления до 200 кг/см^2 на понижение точки плавления для ряда различных растворов солей. В 1902 г. Агрикола (Agricola) ⁶³ продолжал исследования Де-Кудра относительно термоэлектрических явлений в ртути и амальгамах в интервале

давлений от 2 до 100 кг/см^2 . Влияние давления на термоэлектрические свойства изучал вновь в 1908 г. Вагнер (Wagner)⁶⁴, который измерил влияние давления до 300 кг/см^2 на ряд твердых металлов, далее Зигель (Siegel)⁶⁵ в 1912 г. изучал то же самое для расплавленных металлов при температуре до 400°, и, наконец, Гериг (Hörig)⁶⁶ в 1909 г. исследовал это явление для ртути и эвтектики Na — K, применяя давления до 1400 кг/см^2 .

Карнаци (Carnazzi)⁶⁷ в 1903 г. тщательно измерил объем ртути в интервале температур от 0 до 200° при давлениях до 3000 кг/см^2 . Он указывает, что с его установкой можно достигать давлений до 5000 кг/см^2 , но ввиду того, что его измерения давлений базировались на результатах Амага, количественные данные можно было получить только в пределах давлений, полученных Амага. В 1905 г. Карнаци продолжал эти работы, изучая сжимаемость ряда органических жидких смесей под давлением до 1000 кг/см^2 .

В 1907 г. Ив и Адамс (Eve a. Adams)⁶⁸ пытались обнаружить влияние давления на радиоактивный распад. Радиоактивное вещество помещалось в свинец, который подвергался непосредственному (без промежуточной жидкости) давлению до 30 000 кг/см^2 , что является пределом для стальных сосудов. Никакого эффекта обнаружено не было. Поскольку теоретически здесь нельзя ожидать значительного эффекта и поскольку нет возможности превысить на много это давление, повторение этих экспериментов не представляет интереса.

Далее в 1907 г. Ладенбург (Ladenburg)⁶⁹ измерял влияние давления на вязкость весьма вязких жидкостей, например вендианского терпентина. Он нашел увеличение более чем на 100 % при давлении в 100 кг/см^2 , в согласии с предшествующими исследованиями Баруса и Рентгена. Вильямс (Williams)⁷⁰ наблюдал в том же году аномальное увеличение сопротивления висмута под давлением.

Монтен (Montén)⁷¹ в 1909 г. наблюдал очень большое, но нерегулярное влияние давления на электрическое сопротивление селена и сернистого серебра. Лафай (Lafay)⁷² измерял влияние давления на сопротивление некоторых металлов, включая жидкую ртуть, при давлениях до 4500 кг/см^2 и в частности обсуждал результаты с точки зрения возможности пользоваться эффектом изменения сопротивления в качестве метода измерения давлений.

В 1911 г. Парсонс и Кук (Parsons a. Cook)⁷³ определили сжимаемость ряда жидкостей при давлениях до 4500 кг/см^2 ,

измеряя перемещение плунжера, который служил для получения давления. Бекман и Камерлинг-Оннес (Beckman а. Onnes)⁷⁴ в 1913 г., наблюдая изменение сопротивления свинца под давлением при температуре жидкого воздуха, нашли коэффициент давления много выше, чем при комнатной температуре. Это увеличение коэффициента было подтверждено впоследствии в 1929 г. измерениями Зеемана (Seemann)⁷⁵ при температуре жидкого воздуха.

Исключительно важные современные исследования при высоких давлениях (несколько сот кг/см^2) в комбинации с низкими температурами — это получение твердого гелия Кезомом (Keesom)⁷⁶, а также работа Симона (Simon) с сотрудниками⁷⁷, которые изучали отщепление некоторых „постоянных“ газов под давлением и в частности проследили кривую плавления гелия примерно до 6000 кг/см^2 *).

Этот исторический обзор ни в коем случае нельзя считать полным, однако он охватывает важнейшие исследования в этой области. Отдельные ссылки будут в случае необходимости приведены в дальнейшем тексте.

ЛИТЕРАТУРА

1. JOHN CANTON Experiments to Prove that Water is not Incompressible, „Tr. ns Roy. Soc.“, pp. 640—643 (1702).
Experiments and Observations on the Compressibility of Water and some other Fluids ibid., pp. 261—262 (1762).
2. JACOB PERKINS, On the Compressibility of Water, ibid., pp. 324—329 (1819—1820).
On the Progressive Compression of Water by High Degrees of Force, with some Trials of its Effect on other Fluids, ibid., pp. 541—547 (1826).
3. OERSTED, Sur la compressibilité de l'eau, „Ann. Chim. Phys.“, 22, 192—198 (1825).
Sur la compression de l'eau dans des vases de matières différentes“, ibid., 38, 326—330 (1828).
4. D. COLLADON et C. STURM, Mémoire sur la compression des liquides, „Mém. Soc. Etr. Inst. France“, 5, 267—347 (1838).
5. C. AIVÉ, Mémoire sur la compression des liquides, „Ann. Chim. Phys.“, 8, 257—280 (1843).
6. GRASSI, Recherches sur la compressibilité des liquides, ibid., 31, 437—478 (1851).
7. JAMIN, AMAURY et DESCAMPS, Sur la compressibilité des liquides, C. R., 63, 1104—1106 (1868).
AMAURY et DESCAMPS, Sur la compressibilité des liquides, ibid., 68, 1564—1535 (1869).

*) Исследования реакций в газах при высоких давлениях (до нескольких сот кг/см^2) и при низких температурах ведутся в настоящее время в Институте азота в Москве. Прим. перев.

8. A. DUPRE et E. J. M. PAGE, On the Specific Heat and other Physical Properties of Mixtures of Ethylic Alcohol and Water, „Trans. Roy. Soc.“, 159, 591—614 (1869); Section VI, p. 610, deals with compressibility.
9. PARKOT et LENZ, Experiences de fortes compressions sur divers corps, „Mém. St. Pet. Acad.“, 2, 295—50 (1833).
10. NATTFREY, Gas Verdichtungs Versuche, Wien, Ber., 5, 351—358 (1850); 6 557—570 (1851); 12, 199—630 (1854).
11. J. JAMIN, Recherches sur les indices de réfraction, C. R., 45, 892—894 (1857).
Mémoire sur la mesure des indices de réfraction des gaz, „Ann. Chim. Phys.“, 49, 282—303 (1877); Mémoire sur les variations de l'indice de réfraction de l'eau à diverses pressions, ibid., 52, 163—171 (1858).
12. F. WARTMANN, On the Effect of Pressure on Electric Conductibility in Metallic Wires, „Phil. Mag.“, 17, 441—442 (1859).
- 12a. J. R. JOULE, On the „Thermal Effects of Compressing Fluids“, „Trans. Roy. Soc.“, 149, 133 (1855).
13. ANDRÉWS, On the Effect of Great Pressure Combined with Cold on the Six Non-Condensable Gases, B. A. Rep., p. 76 (1861).
14. CAILLETET, Compressibilité des gaz à hautes pressions, C. R., 70, 1131—1134 (1870).
Compressibilité des liquides sous des hautes pressions, ibid., 75, 77—78 (1872).
Sur la résistance des tubes de verre à la rupture, ibid., 78, 411—413 (1874).
Manomètre destiné à mesurer les hautes pressions, ibid., 83, 1211—1213 (1876).
Nouveau manomètre destiné à mesurer les hautes pressions, „Jour. de Phys.“, 5, 179—181 (1876).
Sur la construction des manomètres à air libre, destiné à mesurer les hautes pressions, C. R., 84, 82—83 (1877).
Recherches sur la liquéfaction des gaz, „Ann. Chim. Phys.“, (5), 15, 132—144 (1873).
Recherches sur la compressibilité des gaz, C. R., 88, 61—65 (1879).
Recherches sur la compressibilité des gaz, „Jour. Phys.“, 8, 267—274 (1879).
Sur la mesure des hautes pressions, „Ann. Chim. Phys.“, (5), 19, 386 (1880).
15. E. H. AMAGAT, De l'influence de la température sur les écarts de la loi de Mariotte C. R., 68, 1170—1173 (1869).
Sur la compressibilité et la dilatation des gaz, ibid., 73, 183—186 (1871).
Mémoire sur la compressibilité des liquides, „Ann. Chim. Phys.“, (5), 11, 520—549 (1877).
Recherches sur la compressibilité des liquides, C. R., 85, 27—29, 139—142 (1877).
Sur la compressibilité de gaz à des pressions élevées, ibid., 87, 432—434 (1878).
Recherches sur la compressibilité des gaz à des pressions élevées, ibid., 88, 336—338 (1879).
Sur la compressibilité de l'oxygène et l'action de ce gaz sur la mercure dans les expériences où ces corps sont mis en contact, C. R., 91, 81—815 (1880). Sur la déformation des tubes de verre sous de fortes pressions, ibid., 90, 863—864 (1880).
Influence de la température sur la compressibilité des gaz sous de fortes pressions, ibid., 90, 992—997 (1880).

- Sur la dilatation et la compressibilité des gaz sous de fortes pressions, *ibid.*, 91, 428—431 (1880).
- Sur la compressibilité des gaz sous de fortes pressions, „Ann. Chim. Phys.“, 22, 353—398 (1881).
- Sur les expériences faites pour déterminer la compressibilité du gaz azote, C. R., 95, 638—641 (1882).
- Recherches sur la compressibilité des gaz, „Ann. Chim. Phys.“, 28, 456—464 (1883).
- Résultats pour servir aux calculs des manomètres à gaz comprimés, C. R., 99, 1017—1019, 1153—1154 (1884).
- Sur la densité et le volume atomique des gaz, et en particulier de l'oxygène et de l'hydrogène, *ibid.*, 100, 633—635 (1885).
- Sur la mesure des très fortes pressions et la compressibilité des liquides, *ibid.*, 103, 429—432 (1886).
- Sur la dilatation des liquides comprimés, et en particulier sur la dilatation de l'eau, *ibid.*, 105, 1120—1122 (1887).
- Dilatation et compressibilité de l'eau et déplacement du maximum de densité par la pression, *ibid.*, 104, 1159—1161 (1887).
- Compressibilité des gaz: oxygène, hydrogène, azote et air jusqu'à 3000 atm. *ibid.*, 107, 522—524 (1888).
- Recherches sur l'élasticité du cristal, *ibid.*, 107, 618—620 (1888).
- Compressibilité du mercure et élasticité du verre, *ibid.*, 108, 228—231 (1889).
- Détermination directe (c'est-à-dire sans faire usage d'aucune formule) de la compressibilité du verre, du cristal, et des métaux, jusqu'à 2000 atm., *ibid.*, 108, 727—730 (1889).
- Recherches sur l'élasticité des solides, *ibid.*, 108, 1199—1202 (1898).
- Variation de l'élasticité du verre et du cristal avec la température, *ibid.*, 110, 1246—1249 (1890).
- Nouvelle méthode pour l'étude de la compressibilité et de la dilatation des liquides et des gaz. Résultats pour les gaz: oxygène, hydrogène, azote et air, *ibid.*, 111, 871—875 (1890).
- Mémoire sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions, „Ann. Chim. Phys.“, 29, 68—136 (1893).
- Dilatation et compressibilité de l'eau, C. R., 116, 41—44 (1893).
- Sur la cristallisation de l'eau par décompression au-dessous de zéro, *ibid.*, 117, 507—509 (1894).
15. V. REGNAULT, Sur un nouveau manomètre pour mesurer les hautes pressions de gaz, „Ann. Chim. Phys.“, 24, 258 (1871).
17. M. E. MASCART, Über die Brechung des zusammengedrückten Wassers, „Pogg. Ann.“, 153, 154—158 (1874).
- Sur la réfraction de l'eau comprimée, C. R., 78, 801—805 (1874).
- Sur la réfraction des gaz, „Ann. de l'Ecole Norm. Sup.“, 6, 9—78 (1877).
18. J. Y. BUCHANAN, Preliminary Note on the Compressibility of Glass, „Trans. Roy. Soc. Edin.“, 29, 589—598 (1880).
19. W. SPRING, Recherches sur la propriété, que possèdent corps solides de se souder par l'action de la pression, „Bull. Roy. Acad. Belg.“, 49, 323—379 (1880).
- Sur les quantités de chaleur dégagées pendant la compression des corps solides, „Bull. Soc. Chem. Paris“, 41, 488—492 (1884).
- Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte compression et sur la raison probable de ce phénomène, „Jour. Chim. Phys.“, 1, 53—606 (1903).
- Über einen Fall durch druckbewirkter chemischer Zersetzung, „Zs. Phys. Chem.“, 1, 227—230 (1887).

- Über die Kompression von feuchtem Pulver fester Körper und die Formbildung des Gesteine *ibid.*, 2, 532—535 (1888).
- Über die chemische Einwirkung der Körper im festen Zustande, *ibid.*, 2, 536—538 (1888).
- The Compression of Powdered Solids. A Note, „Amer. Jour.“, 36, 286—289 (1888).
20. J. DEWAR, On the Lowering of the Freezing Point of Water by Pressure, „Proc. Roy. Soc.“, 30, 533—538 (1880).
21. P. G. TAIT, The Pressure Errors of the *Challenger* Thermometers: Report of the Voyage of H. M. S. *Challenger*, Narrative 2, Appendix A, 42 (1881).
- Report on some of the Physical Properties of Fresh Water and Sea Water: Report of the Voyage of H. M. S. *Challenger*, „Pnys. and Chem.“, 2, 1—76 (1889).
22. W. C. ROENTGEN und J. SCHNEIDER, Über die Compressibilität von verdünnten S. lzlösungen und die des festen Chlornatriums, „Wied. Ann.“ 31, 1000—1005 (1881).
- Über Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten *ibid.*, 29, 165—213 (1886).
23. O. CHWOLSON, Über den Einfluss des Druckes auf den elektrischen Leitungswiderstand von Metall-Drähten, „Bull. St. Pet. Acad.“, 27—28, 187—212 (1881—1882).
24. D. H. MARSHALL, C. M. SMITH and R. T. ORMUND, Experiments to Determine the Lowering of the Maximum Density Point of Water by Pressure, „Proc. Roy. Soc. Edin.“, 11, 626—629, 809—815 (1882).
25. S. PAGLIANI et VICENTINI, Sur la compressibilité des liquides, „Jour. Phys.“, 2, 461—462 (1883).
26. S. PAGLIANI et L. PALAZZO, Sulla compressibilità dei liquidi, „Mem. R. Acc. Lin.“, 19, 273—300 (1883—1884).
27. G. QUINCKE, Über die Änderung des Volumens und des Brechungs-exponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck, „Wied. Ann.“, 19, 401—438 (1883).
28. CHAPPUS et RIVIERE, Sur les indices de réfraction des gaz à des pressions élevées, „C. R.“, 96, 699—701 (1883).
29. H. TOMLINSON, The Influence of Stress and Strain on the Action of Physical Forces, „Trans. Roy. Soc. Lond.“, 174, 1—172 (1883).
30. H. C. CREELMAN and J. CROCKETT, On the Thermal Effects Produced in Solids and in Liquids by Sudden Large Changes of Pressure, „Proc. Roy. Soc. Edin.“, 13, 311—319 (1885).
31. C. A. PARSONS, Experiments on Carbon at High Temperatures and under Great Pressures, and in Contact with other Substances, „Proc. Roy. Soc.“, 44, 320—323 (1888).
- Some Notes on Carbon at High Temperatures and Pressures, „Proc. Roy. Soc.“, 79, A, 532—535 (1907).
32. W. HALLOCK, The Flow of Solids. A Note, „Amer. Jour.“, 36, 59—60 (1888).
33. C. BARUS, A Method of Obtaining and of Measuring Very High Pressures, „Proc. Amer. Acad.“, 25, 93—109 (1889—1890).
- The Effect of Pressure on the Electrical Conductivity of Liquids, „Amer. Jour. Sci.“, 140, 219—222 (1890).
- Note on the Relation of Volume, Pressure and Temperature in the Case of Liquids, „Amer. Jour.“, 38, 407—408 (1883).
- The Compressibility of Liquids, „Bull. U. S. Geol. Sur.“, № 92., (1892).
- The Volume Thermodynamics of Liquids, *ibid.*, № 96 (1892).

34. B. C. DAMIEN, Sur la variation du point de fusion avec la pression, C. R., 112, 785—788 (1891).
Appareil pour la détermination du point de fusion dans les conditions ordinaires et sous des pressions variables, *ibid.*, 108, 1159—1161 (1889).
35. G. de METZ, Über die Compressibilität der Öle und Colloide, „Wied. Ann.“, 41, 663—674 (1890).
Über die absolute Compressibilität des Quicksilbers, *ibid.*, 47, 706—742 (1892).
36. ROENTGEN und S. ZEHNDER, Über den Einfluss des Druckes auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthyläther und einigen Alkoholen, *ibid.*, 44, 24—51 (1891).
37. ROENTGEN, Kurze Mittheilung von Versuchen über den Einfluss des Druckes auf die physikalischen Erscheinungen, *ibid.*, 45, 98 (1892).
38. T. DES COUDRES, Über thermoelectrische Eigenschaften des Quicksilbers und der sehr verdünnten Amalgame, *ibid.*, 43, 673—699 (1891).
39. P. GALOPIN, Sur les variations de température de l'eau comprimée subitement à 500 atm. entre 0° et 10°, C. R., 114, 1525—1528 (1892).
40. W. VOIGT, Beobachtungen über die Festigkeit bei homogener Deformation, „Gött. Nachr.“, 521—533 (1893).
41. C. TAMMANN, Über die Binnendrucke in Lösungen, „Zs. Phys. Chem.“, 11, 676—692 (1893).
Über die Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Lösungen, *ibid.*, 13, 174—187 (1894).
Korrespondierende Lösungen, *ibid.*, 14, 163—173 (1894).
Über den Einfluss des Druckes auf die Eigenschaften von Lösungen, *ibid.*, 14, 286—300 (1894).
Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen von Druck, *ibid.*, 17, 620—637 (1894—1895).
Über die spezifischen Wärmen der Lösungen, *ibid.*, 18, 625—644 (1895).
Über den Einfluss des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, *ibid.*, 17, 725—736 (1895).
Über die Volumenänderungen bei der Neutralisation verdünnter Lösungen, *ibid.*, 16, 91—96 (1895).
Über die Lage der thermodynamischen Flächen eines Stoffes im festen und flüssigen Zustande, *ibid.*, 21, 17—34 (1896).
— with J. FRIEDLAENDER, Über die Krystallisationsgeschwindigkeit, *ibid.*, 24, 152—159 (1897).
Über die Erstarrungsgeschwindigkeit, *ibid.*, 23, 326—328 (1897).
— with A. BOGOJAWLENSKY, Über den Einfluss des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, *ibid.*, 27, 457—474 (1898).
Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck, „Wied. Ann.“, 69, 767—780 (1899).
Über den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts, „Zs. Anorg. Chem.“, 40, 54—60 (1904).
— with A. D. COOPER, Über die Änderung der Kompressibilität bei der Erweichung eines amorphen Stoffes, „Zs. Phys. Chem.“, 68, 281—288 (1909).
Das Eis III, „Zs. Anorg. Chem.“, 63, 285—305 (1909).
Über das Verhalten des Wassers bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen, „Zs. Phys. Chem.“, 72, 603—631 (1910).
Die Stabilitätsbedingungen der beiden Kristallarten des Phenols, *ibid.*, 75, 75—80 (1910—1911).
Das Zustanddiagramm des Iodsilbers, *ibid.*, 75, 733—762 (1910—1911).

- Über Zustandsgleichungen im Gebiete kleiner Volumen, „Ann. Phys.“, 37, 75—1013 (1912).
- Das Zustandsdiagramm der Kohlensäure, „Zs. Phys. Chem.“, 80, 737—742 (1912).
- Die Bestimmung der Schmelzkurven einiger bei tiefen Temperaturen schmelzender Stoffes, *ibid.*, 81, 187—203 (1912).
- Die Methode der Bestimmung von p — T -Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen, *ibid.*, 80, 743—754 (1912).
- Über das Zustandsdiagramm des Wassers, „Gött. Nachr. Math.-phys. Klasse“, 38 pp. (1913).
- Über das Zustandsdiagramm des Wassers, „Zs. Phys. Chem.“, 84, 257—292 (1913).
- Die Beziehungen der Volumfläche zum Polymorphismus des Wassers, *ibid.*, 84, 293—312 (1913).
- Die Änderung der Temperatur des Volumenminimums von Wasser in Abhängigkeit vom Druck, „Zs. Anorg. Chem.“, 174, 216—224 (1928).
- Die Volumenisobaren des Wassers bis zur Schmelzkurve, *ibid.*, 174, 225—230 (1928).
- Über die Abhängigkeit des inneren Druckes in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes, *ibid.*, 174, 231—243 (1928).
42. S. LUSSANA, Contributo allo studio della resistenza elettrica delle soluzioni considerata come funzione della pressione e della temperatura, „Nuov. Cim.“, 2, 263—271 (1895).
- Influenza della pressione sulla temperatura del massimo di densità dell'acqua e delle soluzioni acquose, *ibid.*, 2, 233—252 (1895).
- Influenza della pressione sulla temperatura di trasformazione, *ibid.*, 1, 97—108 (1895).
- Contributo allo studio della resistenza elettrica delle soluzioni considerata come funzione della pressione e della temperatura (Memoria I), *ibid.*, 5, 49 (1897).
- Influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli, *ibid.*, 10, 14 (1899).
- Influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli, *ibid.*, 5, 12 (1903).
- Proprietà termiche dei solidi e dei liquidi, *ibid.*, 5, 23 (1903).
- Proprietà termiche dei solidi e dei liquidi, Memoria II, Parte 1, *ibid.*, 7, 22 (1904).
- Sul calore specifico dei liquidi a pressione costante sotto varie pressioni, *ibid.*, 16, 4, (1908).
- Sull'influenza della pressione e della temperatura sulla resistenza elettrolitica, *ibid.*, 18, 170—172 (1909).
- Proprietà termiche dei solidi e dei liquidi, Memoria II, Parte 11.
- Compressibilità, coefficiente di dilatazione e calori specifici dei metalli e delle leghe, *ibid.*, 19, 182 (1910).
- Sul calore specifico dei liquidi a pressione costante per pressioni e temperature diverse, *ibid.*, 4, 28 (1912).
- La termodinamica dei gas e dei liquidi in rapporto alle applicazioni pratiche, „Atti Soc. Ital. Progresso Sci.“, VII Riunione (1913), 25 pp. (Оубликован в 1914.)
- Sul calore specifico dei liquidi a pressione costante per pressioni e temperature diverse, „Nuov. Cim.“, 7, 11 (1914).
- Variation de la chaleur spécifique des gaz avec la pression, „Ann. de Phys.“, 6, 344—356 (1910).
- Influenza della pressione sulla conducibilità calorifica ed elettrica dei

- metalli e la legge de Wiedmann-Franz, „Nuov. Cim.“, 15, 130—170 (1918).
Influenza della pressio e sulli conducibilità calorifica ed elettrica dei metalli e la legge Wiedmann-Franz. *ibid.*, 25, 115—10 (1923).
43. T. W. RICHARDS, with W. N. STULL, New Method for Determination of Compressibility, „Carnegie Inst.“, Washington № 7, 45 (1903).
— with W. N. STULL, F. N. BRINK and F. BONNET, jun., The Compressibilities of the Elements and their Periodic Relations, *ibid.*, № 76, 67 (1907).
— with G. JONES, The Compressibilities of the Chlorides, Bromides and Iodides of Sodium, Potassium, Silver and Thallium, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, 31, 159—191 (1909).
The Fundamental Properties of the Elements, „Faraday Lecture“, 18 (1911).
— with W. N. STULL, J. H. MATTHEWS and C. L. SPEYERS, Compressibility of certain Hydrocarbons, Alcohols, Esters, Amines and Organic Halides, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, 34, 971—993 (1912).
The Critical Point, and the Significance of the Quantity b in the Equation of Van der Waals, *ibid.*, 36, 617—634 (1914).
— with C. L. SPEYERS, The Compressibility of Ice, *ibid.*, 36, 491—494 (1914).
— with E. P. BARTLETT, Compressibilities of Mercury, Copper, Lead, Molybdenum, Tantalum, Tungsten, and Silver Bromide, *ibid.*, 37, 470—481 (1915).
Concerning the Compressibilities of the Elements, and their Relations to Other Properties, *ibid.*, 37, 1643—1656 (1915).
— with J. W. SHIPLEY, The Compressibility of certain Typical Hydrocarbons, Alcohols and Ketones, *ibid.*, 38, 989—999 (1916).
— with SVEN PALITZSCH, Compressibility of Aqueous Solutions, Especially of Urethane, and the Polymerization of Water, *ibid.*, 41, 59—69 (1919).
— with J. SAMESHIMA, The Compressibility of Indium, *ibid.*, 42, 49—54 (1920).
The Magnitudes of Atoms, *ibid.*, 43, 1584—1591 (1921).
— with E. P. BARTLETT and J. H. HODGES, The Compressibility of Benzene, Liquid, and Solid, *ibid.*, 43, 1538—1544 (1921).
Compressibility, Internal Pressure, and Atomic Magnitudes, *ibid.*, 45, 422—437 (1925).
— with E. P. R. SAERENS, The Compressibilities of the Chlorides, Bromides, and Iodides of Lithium, Rubidium, and Caesium, *ibid.*, 46, 934—952 (1924).
Compressibility, Internal Pressure, and Change of Atomic Volume, „Jour. of the Frank. Inst.“, pp. 1—27 (July 1924).
The Internal Pressures of Solids, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, 46, 1419—1436 (1924).
Internal Pressures Produced by Chemical Affinity, *ibid.*, 47, 731—742 (1925).
— with H. M. CHADWELL, The Densities and Compressibilities of Several Organic Liquids and Solutions, and the Polymerisation of Water, *ibid.*, 47, 2283—2302 (1925).
A Brief History of the Investigations of Internal Pressures, „Chem. Rev.“, 2, 315—348 (1925).
Further Evidence Concerning the Magnitude of Internal Pressures, especially that of Mercury, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, 48, 3063—3080 (1926).

- T. W. RICHARDS with L. P. HALL and B. J. MAIR, The Compressibility of Sodium, Barium and Beryllium, *ibid.*, 50, 3304—3310 (1923).
- A Brief Review of a Study of Cohesion and Chemical Attraction, „*Trans. Faraday Soc.*“, No. 81; 24, Pt. 2, 111—120 (1928).
- with J. D. WHITE, The Compressibility of Thallium, Indium and Lead, „*Jour. Amer. Chem. Soc.*“, 50, 3290—3308 (1928).
- Affinité chimique, cohésion, compressibilité et volume atomique. Étude des effets des pressions internes, „*Jour. Chim. Phys.*“, 25, 83—119 (1928).
44. E. COHEN, Piezochemie Kondensierter Systeme, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1919).
- Physico-Chemical Metamorphosis and Problems in Piezo-Chemistry, McGraw Hill Book Co., New York (1926).
45. J. JOHNSTON and L. H. ADAMS, The Influence of Pressure on the Melting Points of Certain Metals, „*Amer. Jour. Sci.*“, 31, 501—517 (1911).
- J. JOHNSTON, A Correlation of the Elastic Behaviour of Metals with certain of their Physical Constants, „*Jour. Amer. Chem. Soc.*“, 34, 788—802 (1912).
- J. JOHNSTON and L. H. ADAMS, On the Density of Solid Substances with Especial Reference to Permanent Changes Produced by High Pressures, *ibid.*, 34, 565—584 (1912).
- J. JOHNSTON and L. H. ADAMS, On the Effect of High Pressures on the Physical and Chemical Behaviour of Solids, „*Amer. Jour. Sci.*“, 35, 205—253 (1913).
- J. JOHNSTON, Some Aspects of Recent High Pressure Investigation, „*Jour. Frank. Inst.*“, 32 (January 1917).
- G. W. MOREY, Solubility and Fusion Relations at High Temperatures and Pressures, „*Jour. Engineers' Club of Phila.*“, стр. 11 (Nov. 1918).
- L. H. ADAMS and E. D. WILLIAMSON, Some Physical Constants of Mustard Gas, „*Jour. Wash. Acad. Sci.*“, 9 (19 th Jan. 1919).
- L. H. ADAMS, E. D. WILLIAMSON and J. JOHNSTON, The Determination of the Compressibility of Solids at High Pressures, „*Jour. Amer. Chem. Soc.*“, 41, 12—42 (1919).
- L. H. ADAMS, The Compressibility of Diamond, „*Jour. Wash. Acad. Sci.*“, 11, 45—50 (1921).
- E. D. WILLIAMSON, Change of the Physical Properties of Materials with Pressure, „*Jour. Frank. Inst.*“, 193, 491—513 (1922).
- L. H. ADAMS and E. D. WILLIAMSON, The Compressibility of Minerals and Rocks at High Pressures, *ibid.*, 195, 475—529 (1923).
- G. W. MOREY, The Development of Pressure of Magmas as a Result of Crystallization, „*Jour. Wash. Acad. Sci.*“, 12, 219—230 (1922).
- L. H. ADAMS and E. E. GIBSON, The Compressibilities of Dunite and of Basalt Glass, and their bearing on the Composition of the Earth, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, 12, 275—283 (1926).
- L. H. ADAMS, A Note on the Change of Compressibility with Pressure, „*Jour. Wash. Acad. Sci.*“, 17, 529—533 (1927).
- G. W. MOREY and N. L. BOWEN, The Decomposition of Glass by Water at High Temperatures and Pressures, „*Trans. Soc. of Glass Technology*“, 11, 97—106 (1927).
- R. E. GIBSON, The Influence of Pressure on the High-Low Inversion of Quartz, „*Jour. Phys. Chem.*“, 32, 1197—1205, 1206—1210 (1928).
- L. H. ADAMS and R. E. GIBSON, The Elastic Properties of Certain Basic Rocks and of their Constituent Minerals, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, 15, 713—724 (1929).

46. A. MICHELS, Einfluss der Rotation auf die Empfindlichkeit einer absoluten Druckwage, „Ann. Phys.“, 72, 285—320 (1923).
Genauigkeit und Empfindlichkeit einer Druckwage mit einem sogenannten Amagatzylinder, *ibid.*, 73, 577—623 (1921).
Mechanische Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen, *ibid.*, 85, 770—780 (1928).
The Behaviour of Thick Walled Cylinders under High Pressures, „Proc. Roy. Acad. Amst.“, 31, 552, 8 (1928).
Isothermenmessungen bei höheren Drücken, „Ann. Phys.“, 87, 850—876 (1928).
The Use of the Effect of Pressure on the Electrical Resistance of Manganin as a Method of Measuring Pressure, „Proc. Roy. Acad. Amst.“, 32, 1379, 7 (1929).
47. T. C. POULTER, A Glass Window Mounting for Withstanding Pressures of 30 000 Atmospheres, „Phys. Rev.“, 35, 297 (1930).
48. Полный список статей см. в приложении.
49. I. FANJUNG, Über den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten, „Zs. Phys. Chem.“, 14, 673—701 (1894).
50. B. PIESECH, Änderungen des elektrischen Widerstandes wässriger Lösungen und der galvanischen Polarisation mit dem Drucke, „Sitzber. Wien. Akad.“, 103, 2a, 784—808 (1894).
51. W. C. ROENTGEN, Über den Einfluss des Druckes auf die Dielektrizitätskonstante des Wassers und des Äthylalkohols, „Wied. Ann.“, 52, 593 (1894).
52. F. RATZ, Über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck, „Zs. Phys. Chem.“, 19, 94—113 (1895).
53. R. DEMERLIAC, Sur l'application de la formule de Clapeyron à la température de fusion de la benzine, C. B., 122, 1117—1118 (1896).
Sur la variation de la température de fusion avec la pression, *ibid.*, 124, 75—76 (1897).
54. E. F. v. STACKELBERG, Über die Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck, „Zs. Phys. Chem.“, 20, 337—358 (1896).
55. V. ROTHMUND, Über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, „Öfver. af Kong. Akad. Förhand. Stock.“, 53, 25—40 (1896).
56. H. GILBAUT, Untersuchungen über die Kompressibilität der Salzlösungen, „Zs. Phys. Chem.“, 24, 385—441 (1897).
57. E. MACK, Températures de fusion de quelques corps à des pressions élevées, C. R., 127, 361—364 (1898).
58. A. HEYDWEILLER, Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand, „Wied. Ann.“, 64, 725—734 (1898).
Erwiderung auf Herrn. G. Tammann's Bemerkung, *ibid.*, 66, 1194—1195 (1898).
59. G. A. HULETT, Der stetige Übergang fest-flüssig, „Zs. Phys. Chem.“, 28, 629—672 (1899).
60. Q. MAJORANA, Comportamento del carbone sotto alte pressione e temperature, „Rend. R. Acc. Lin.“, 9, 2 Sem., 224—232 (1900).
61. L. HAUSER, Über den Einfluss des Druckes auf die Viscosität des Wassers, „Ann. d. Phys.“, 5, 597—633 (1901).
62. A. LAMPA, Der Gefrierpunkt von Wasser und einigen wasserigen Lösungen unter Druck, „Wien. Ber.“, 111, 2 A., 316—332 (1902).

63. H. AGRICOLA, Die thermoelektromotorische Kraft des Quecksilbers und einiger sehr verdünnter Amalgame in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, Diss., Erlangen, 27 (1902); Beibl., 27, 277 (1903).
64. E. WAGNER, Über den Einfluss des hydrostatischen Druckes auf die Stellung den Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe, „Ann. d. Phys.“, 27, 95—1001 (1908).
65. E. SIEGEL, Über den Einfluss des Druckes auf die Stellung flüssiger Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe, „Ann. Phys.“, 38, 588—636 (1912).
66. H. HORIG, Über den Einfluss des Druckes auf die thermoelektrische Stellung des Quecksilbers und der eutektischen Kalium-Natrium Legierung, *ibid.*, 28, 371—412 (1909).
67. P. CARNAZZI, Influenza della pressione e della temperatura sul coefficiente di compressibilità del mercurio, „Nuov. Cim.“, 5, 180—189 (1903).
68. A. S. EVE and F. D. ADAMS, Effect of Pressure on the Radiation from Radium, „Nature“, 76, 269 (1907).
69. R. LADENBURG, Über die innere Reibung zäher Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von Druck, „Ann. d. Phys.“, 27, 287—309 (1907).
70. F. MONTEN, Om Tryckets Inflytande på det Elektriska Ledningsmotståndet hos Selen och Svavelsilver, Upsala (1909), Almqvist & Wiksells Boktryckeri.
71. W. E. WILLIAMS, On the influence of Stress on the Electrical Conductivity of Metals, „Phil. Mag.“, 13, 635—643 (1907).
72. A. LAFAY, Sur la mesure des pressions élevées déduite des variations de résistance des conducteurs soumis à leur action, C. R., 149, 566—569 (1909).
73. C. A. PARSONS and S. S. COOK, Experiments on the Compression of Liquids at High Pressures, „Proc. Roy. Soc.“, 85, 332—349 (1911).
74. H. K. ONNES and B. BECKMAN, On the Change induced by Pressure in Electrical Resistance at Low Temperatures: I. Lead., „Proc. Amst. Acad.“, 152, 947—952 (1913).
75. H. J. SEEMANN, Der Einfluss allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur (Kupfer), „Phys. Zs.“, 30, 256—258 (1929).
76. W. H. KEESOM, Solid Helium, „Comm. Phys. Lab. Leiden“, 184, 9—20 (1923).
77. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums, „Zs. Phys. Chem.“, 2, 340—344 (1929); 6, 62—77 (1930).
Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon, *ibid.*, 6, 331—342 (1930).
78. Сборник к 15-й годовщине Октября, научно-исследовательские работы Г. И. В. Д., Госхимтехиздат, Л. 1932.
79. C. RAMSAUER, Über eine neue Methode zur Erzeugung höchste Drucke und Temperaturen, „Phys. Zs.“, 34, 24, 890 (1933).

ГЛАВА II

АППАРАТУРА ДЛЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Аппаратура для высоких давлений может быть разделена на две группы: общая аппаратура, предназначенная для работы с высоким давлением, как то: прокладки или приборы для измерения высоких давлений вообще, и особая аппаратура для различных специальных исследований. Специальную аппаратуру мы рассмотрим в дальнейшем, в главах, знакомящих нас с некоторыми специальными вопросами. Здесь же мы разберем

только общую аппаратуру. Нашей основной задачей является указать наиболее необходимые приспособления в современной лабораторной практике, дающие возможность достигать высоких давлений. История развития этой аппаратуры представляется нам лишь второстепенным вопросом.

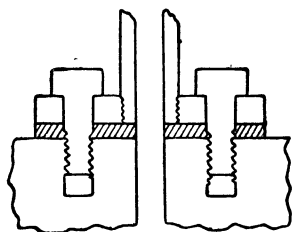


Рис. 1. Наиболее примитивная форма прокладки, могущая быть прижатой либо давлением, либо нажимом болтов.

Прокладки. Совершенно очевидно, что наиболее важной задачей, с которой приходится встречаться в том или ином виде при практическом применении высоких

давлений, является предупреждение утечки, что заставляет почти в каждом случае прибегать к тому или иному виду прокладки. Прокладка может быть очень разнообразной. Рассмотрим для начала прокладку, употребляемую при соединении трубок. Следует отметить три различные стадии в развитии этой прокладки. Рис. 1 показывает нам наиболее примитивный способ. Здесь большой фланец прикреплен к концу трубки, и между фланцем и сосудом зажата при помощи тяжелых болтов гибкая прокладка.

Прокладка такого рода часто употребляется в паропроводах. Очевидным недостатком этого метода является тот факт, что, стремясь сделать прокладку непроницаемой в отношении высоких

давлений, ее подвергают слишком сильному сжатию, и тогда она отходит вбок, попадая либо внутрь трубы, либо выскakiвая наружу. Область применения такой прокладки может быть увеличена, если устранить ее податливость присоединением к ней более прочных материалов, как например металлической сетки или бумажной ткани. Далее можно изменить конструкцию, удлинив конец трубки за фланец настолько, чтобы она вошла в отверстие. В этом случае мы избежим выжимания прокладки внутрь отверстия, но совершенно очевидно, что если даже прокладка не будет выжата наружу первоначальным давлением болтов, то все же она будет выжата самым сколько-нибудь значительно высоким давлением.

Вторая стадия усовершенствования прокладки, показанная на рис. 2, является логическим продолжением идеи удлинения трубки в отверстие (рис. 1). На рис. 2 мы по существу имеем фланец на конце трубки, но он до такой степени входит в углубление, что мягкая прокладка является всецело окруженной твердыми металлическими стенками и не может быть удалена или выжата ни первоначальным давлением винта, ни высоким давлением. Это являлось основным положением для большинства прокладок Амага и дало ему возможность достигнуть значительно больших давлений, чем это было до тех пор, а именно до максимума 3000 или даже 4000 кг/см². Наивысший предел применения этой прокладки обуславливается сжимающим действием данного давления на прокладку. Когда гидростатическое давление достигнет значения, равного первоначальному давлению на прокладку от сжатия винта, то установится равновесие, и прокладка будет как раз заполнять собою окружающее пространство, но при более высоком давлении прокладка усаживается, отходит от задерживающих стенок, и происходит утечка.

Утечка может происходить ниже теоретически установленного высшего предела, если будет допущена какая-либо геометрическая неточность; предел, достигнутый Амага, является максимально возможным при практическом применении. Прокладку, изображенную на рис. 1, можно улучшить, окружая фланец с наружной стороны металлическим кольцом, что удерживает прокладку снаружи.

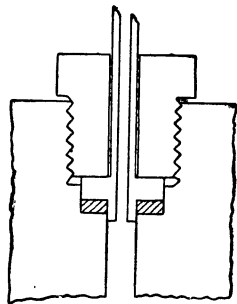


Рис. 2. Абсолютно замкнутая прокладка типа Амага, дающая утечку только в том случае, если давление достигает силы первоначального давления, оказываемого винтом.

давлений, ее подвергают слишком сильному сжатию, и тогда она отходит вбок, попадая либо внутрь трубы, либо выскakiвая наружу. Область применения такой прокладки может быть увеличена, если устранить ее податливость присоединением к ней более прочных материалов, как например металлической сетки или бумажной ткани. Далее можно изменить конструкцию, удлинив конец трубки за фланец настолько, чтобы она вошла в отверстие. В этом случае мы избежим выжимания прокладки внутрь отверстия, но совершенно очевидно, что если даже прокладка не будет выжата наружу первоначальным давлением болтов, то все же она будет выжата самым сколько-нибудь значительно высоким давлением.

Вторая стадия усовершенствования прокладки, показанная на рис. 2, является логическим продолжением идеи удлинения трубки в отверстие (рис. 1). На рис. 2 мы по существу имеем фланец на конце трубки, но он до такой степени входит в углубление, что мягкая прокладка является всецело окруженной твердыми металлическими стенками и не может быть удалена или выжата ни первоначальным давлением винта, ни высоким давлением. Это являлось основным положением для большинства прокладок Амага и дало ему возможность достигнуть значительно больших давлений, чем это было до тех пор, а именно до максимума 3000 или даже 4000 кг/см². Наивысший предел применения этой прокладки обуславливается сжимающим действием данного давления на прокладку. Когда гидростатическое давление достигнет значения, равного первоначальному давлению на прокладку от сжатия винта, то установится равновесие, и прокладка будет как раз заполнять собою окружающее пространство, но при более высоком давлении прокладка усаживается, отходит от задерживающих стенок, и происходит утечка.

Утечка может происходить ниже теоретически установленного высшего предела, если будет допущена какая-либо геометрическая неточность; предел, достигнутый Амага, является максимально возможным при практическом применении. Прокладку, изображенную на рис. 1, можно улучшить, окружая фланец с наружной стороны металлическим кольцом, что удерживает прокладку снаружи.

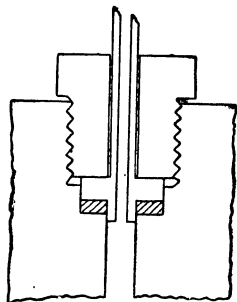


Рис. 2. Абсолютно замкнутая прокладка типа Амага, дающая утечку только в том случае, если давление достигает силы первоначального давления, оказываемого винтом.

Третья стадия улучшения показана на рис. 3. (Б. 12). На первый взгляд это кажется только видоизменением рис. 2, т. е. изменено местоположение прокладки, а именно она перенесена с передней части фланца на заднюю, но это изменение, кажущееся незначительным, имеет громадное принципиальное значение. Тенденция давления вытолкнуть трубку из отверстия передается винту через прокладку. Сила, стремящаяся выбросить трубку, есть сила давления на кольцевидную площадь прокладки плюс сила, действующая на поперечное сечение трубки. Вся сила противодействия прокладки должна быть равна и противоположна по направлению вышеуказанной силе, но она

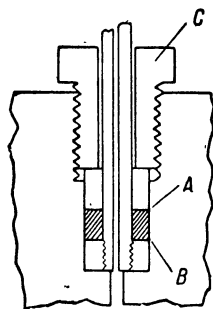


Рис. 3. Прокладка, использующая принцип „некомпенсированной площади“ — принцип, при котором давление в прокладке автоматически удерживается на установленной процентной норме выше давления в жидкости.

действует только на кольцевидную площадь фланца, которая меньше площади, на которую направлено гидростатическое давление по поперечному сечению трубки. Отсюда следует, что интенсивность давления в прокладке, выраженная в кг/см^2 , должна быть больше интенсивности давления жидкости и пропорциональна отношению площади фланца плюс площадь трубки к площади одного только фланца. Другими словами, геометрическая конструкция такова, что гидростатическое давление в прокладке автоматически остается на определенный процент выше давления жидкости, и утечка жидкости не может произойти, пока прокладка остается мягкой, или до тех пор, пока выдерживают стенки.

Далее стоит вопрос о предохранении прокладки от выжимания наружу мимо наружной шайбы в точке, указанной стрелкой А, или внутрь против давления жидкости, как указано в точке В. Последнее представляет собой интересную парадоксальную возможность, которая может, однако, осуществиться на практике, так как ясно, что фактические условия давления в прокладке могут быть на 5000 кг/см^2 выше давления в жидкости, так что избыток давления на прокладку намного превышает силу давления жидкости. Однако, как будет объяснено ниже, вполне возможно избежать выхода прокладки в этих двух местах, и предел давления, достижимый при данном типе прокладки, при обыкновенных температурах зависит только от прочности металлических частей. Существует определенный предел сопротивления металлических частей, зависящий от причин, еще не вполне выясненных ко времени начала моих опытов и которые я назвал

„пинч-эффектом“ („pinching — off“ effect). К этому вопросу мы еще вернемся в следующей главе. Что пинч-эффект действительно существует, видно из следующих простых соображений. Совершенно ясно, что если задерживающий винт С на рис. 3 завинчивается все плотнее и плотнее, то податливая прокладка прижимается к стенкам трубки, стремясь разрушить их, и если будет проявлена достаточная сила, то произойдет разрушение, и трубка будет смята с разрывом, причем выступающая часть трубки будет выброшена давлением прокладки. Приблизительно то же самое получается, если прокладку сжать действием высокого гидростатического давления, т. е. трубка разрывается и выбрасывается. Значительное утолщение стенок трубки нисколько не помогает делу; толстый прут, заменяющий трубку на рис. 3, разрывается таким же самым образом. Максимальное давление, которое может выдерживать прочный прут без того, чтобы был вызван пинч-эффект, по числовому значению близко к максимальному сопротивлению на разрыв стали, измеренному обычными способами. Это также является приблизительно максимальным давлением, которое трубка в спокойном состоянии может выдержать, не разрываясь, но на практике получается, что предел пинч-эффекта всегда стоит несколько ниже предела разрыва. При конструировании прибора рекомендуется не превышать предполагаемого верхнего предела, так как существуют значительные опасения, что когда произойдет разрушение, то выбрасываемые части будут вылетать со скоростью пуль.

В той части моей работы, где разбираются давления, приближающиеся к сопротивлению на разрыв стали, речь будет идти о совершенно иных соединениях; эти соединения будут описаны в дальнейшем. На практике я всегда употреблял тип прокладки, показанный на рис. 3, с толстостенными медными трубками (с внешним диаметром в 6 мм и внутренним в 1,5 мм), выдерживающими давление в 1000 кг/см^2 , а также с трубками из твердотянутой углеродистой стали, содержащей примерно 0,50% углерода, с внешним диаметром примерно в 5 раз большим внутреннего, выдерживающими давления от 3000 до 4000 кг/см^2 . Теперь существуют трубки из легированной стали примерно такого же размера, оказывающие большее сопротивление на разрыв, но я не думаю, чтобы их можно было безопасно употреблять при давлениях, превышающих 12000 кг/см^2 .

В обыкновенных условиях наиболее подходящим материалом для прокладки является мягкая резина. Свинец гораздо более постоянен, но сначала его следует плотно сжать во избежание

утечки. Употребление резины возможно только при средних температурах, так как при низких температурах она становится слишком твердой и растрескивается, а при высоких она начинает разлагаться.

Вернемся теперь к вопросу о предупреждении выжимания самой прокладки, чего можно избежать различными способами. Кажется парадоксальным, что предупредить выжимание резиновой прокладки значительно легче, чем свинцовой. Если давление не слишком велико, то достаточно только хорошо пригнать соответствующие металлические части, что является вполне возможным при давлении до 2000 кг/см^2 . При более высоких давлениях края металлических шайб иногда заостряются. Этот способ указан в моей статье об аппаратуре (Б. 12). Позднее я нашел более удобным применение колец из мягкой стали (рис. 4).

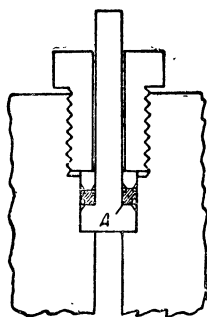


Рис. 4. Иллюстрация способа удержания прокладки с помощью металлических колец.

Этот способ является очень удобным при закрывании отверстий. В этом случае трубка с винченным на конце фланцем заменяется целым куском легированной стали, как показано на рис. 4; сталь должна быть подвергнута термической обработке для получения высокого сопротивления на разрыв при значительном удлинении. Угол в точке А должен быть закруглен, иначе в этом месте может начаться пинч-эффект.

Основной принцип прокладки, иллюстрированный рис. 3, я назвал принципом „некомпенсированной площади“ (uncompensated area). Площадь сечения трубки, проходящей через винт, и является некомпенсированной площадью. В случае такой некомпенсированной площади давление в прокладке больше давления в жидкости, и утечка не может произойти. Мы увидим из дальнейшего, что этот принцип имеет целый ряд приложений. Я полагаю, что в той или иной форме он может оказать существенную помощь при достижении абсолютно высоких давлений. По крайней мере для меня этот принцип явился единственной возможностью осуществить мои работы с высоким давлением.

Если нет необходимости в особо высоких давлениях, то можно применить целый ряд самых разнообразных соединений. Обыкновенная водопроводная нарезка при осторожном употреблении может выдерживать давление до нескольких тысяч кг/см^2 . Такие соединения требуют, однако, значительного внимания, так как они могут легко выйти из строя. Барус¹ избрал инте

ресный вариант этой идеи, названный им принципом „луженого винта“. Тщательно сделанный стальной винт покрывается мягким припоем. Если винт заворачивается с большой силой, то припой вгоняется в трещины между нарезками, таким образом прибор в течение долгого времени может выдерживать давление до 2000 кг/см^2 .

Здесь не мешает вставить несколько замечаний относительно употребления припоев. Сваренные или припаянные серебром или твердым припоем соединения применяются лишь в ограниченном масштабе, потому что при красном накале, связанном с таким паянием, неизбежно происходит размягчение стали. Поэтому такие соединения можно употреблять лишь при давлениях в $3000\text{—}4000 \text{ кг/см}^2$. Соединения с мягким припоем имеют большее применение в аппаратах с низким давлением. Прочность мягкого припоя очень невелика, вследствие чего части прибора должны быть сконструированы таким образом, чтобы припой содержался в небольших углублениях, окруженных более прочным металлом. При устройстве таких соединений трубка и части, в которые она ввинчивается, сначала тщательно лудятся и затем свинчиваются еще в горячем состоянии, так что припой заполняет все пустоты.

Такое соединение все же в конце концов окажется негодным (правда, это может случиться после долголетнего его употребления), так как припой выйдет из углублений подобно вязкой жидкости. Срок употребления таких соединений при давлении в 1000 кг/см^2 , однако, весьма продолжителен, а соединение возобновляется так легко, что я постоянно употребляю его при низких давлениях с латунными и медными частями. Если довести давление до 2000 кг/см^2 , то шансы на неудачу будут значительно больше, так что в этом случае рекомендуются более постоянные типы соединений. Например, в Америке встречается манометр Бурдона, прокалиброванный и сконструированный для давлений до 2000 кг/см^2 ; в нем соединения с пружиной манометра сделаны при помощи мягкого припоя, и манометр, даже пройдя испытания, все же после нескольких недель употребления неизменно приходил в негодность, почему мне всегда приходилось заменять припой прокладкой, сделанной по принципу „некомпенсированной площади“.

Вернемся теперь к вопросу об удобном типе соединения трубок. Чаще всего употребляется соединение в виде конуса, сжимающееся винтом с право- и левосторонней нарезками (рис. 5), предназначенное для давления в 1000 кг/см^2 для соединений, которые довольно часто приходится разбирать.

Двухстороннее конусное устройство, показанное на рис. 6, является одним из наиболее удобных способов соединения стальных трубок. Двухсторонний конус из закаленной стали *A* крепко зажат в концах трубки при помощи хорошо пригнанного винтового устройства. Трубка не нуждается ни в какой другой обработке, кроме шлифовки напильником и нарезки для фланца. Отверстие конуса должно быть значительно меньше отверстия в трубке для того, чтобы конус мог свободно входить в трубку. Давление, производимое стягиванием трубок винтом, достаточно велико для того, чтобы вызвать значительные деформации вокруг конца конуса, в результате чего возникают большие местные напряжения. Это ограничивает применение данного способа в стальных трубках. Небольшие площади соприкосновения являются определенным преимуществом, так как, в противоположность другим конструкциям, винты могут быть сравнительно невелики. Теоретически эти соединения имеют тот недостаток, что чем больше давление, тем больше тенденция к утечке, но тем не менее благодаря небольшим размерам несущих поверхностей их применение при целом ряде различных давлений вполне возможно. Происхождение этого прибора я не помню. По всей вероятности, он возник в Лаборатории связанного азота (Fixed Nitrogen Laboratory) после войны; по крайней мере он широко применялся там для газов при давлениях до 2000 кг/см^2 .

Рис. 5. Соединение трубок для быстрой сборки, рассчитанное на низкое давление.

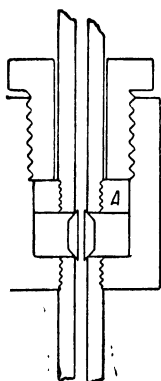


Рис. 6. Простое соединение для стальных трубок.

Другое соединение, с которым я лично не экспериментировал, но которое, повидимому, применимо при многих условиях, представляет собою сочетание устройств, показанных на рис. 5 и 6; оно описано в статье Джонстона и Адамса (Johnston and Adams)² из Геофизической лаборатории.

Способ соединения труб, который, по моему, может иметь наибольшее применение и который я неоднократно употреблял для давлений, превышающих 6000 кг/см^2 , основан на принципе некомпенсированной площади в несколько видоизмененном виде. Такое соединение показано

на рис. 7. Цельнотянутые трубы для него не годятся; трубки должны быть высверлены из сплошного стержня и обработаны на станке до требуемого размера. При таких условиях можно делать трубки только из высокосортной легированной стали и подвергать их требуемой термообработке. Прокладка состоит из трех колец: двух стальных — *A* и *C* и одного свинцового — *B*. Кольцо *C* упирается в коническое плечо *D*. Кольцевидное пространство треугольного сечения *E* ничем не заполнено; „некомпенсированной площадью“ в этом случае является площадь сечения кольца *C*. Кольцо прижимается давлением к *D* и к окружающим стенкам: в этом случае сила давления в местах соединения больше, чем сила давления в жидкости. Это связано, очевидно, с некоторой пластической деформацией стального кольца; и в самом деле, эта часть прокладки начинает действовать лишь при давлениях в 5000 или в 6000 кг/см². Задачей свинцового кольца *B* является обеспечение непроницаемости до тех пор, пока не достигнут предел течения стали. В дальнейшем кольцо *C* постепенно вдавливается в пространство *E*, до тех пор, пока не заполнит его целиком. Тогда деформация достигнет высшего предела, и некомпенсированной площади не останется; прокладка теперь может дать утечку, и кольца должны быть возобновлены. Совершенно очевидно, что кольца должны быть сделаны из более мягкой стали, чем трубка, коническая поверхность должна быть гладкой, и кольца должны быть хорошо пригнаны, так, чтобы свинцовая шайба получала в начале достаточно сильное сжатие. Все эти условия легко достижимы, и я нахожу этот способ очень удобным на практике. Для простоты удаления колец они прижимаются к краю стальной чашки *F*, которая снабжена нарезкой для облегчения ее удаления вместе с кольцами.

До сих пор мы останавливались только на прокладке неподвижных частей, но в аппаратах высокого давления всегда бывают подвижные части, которые тоже в свою очередь должны снабжаться прокладкой. Если давление вызвано действием гидравлического усилителя, то прежде всего имеется плунжер, который приводит в действие сторону низкого давления усилителя

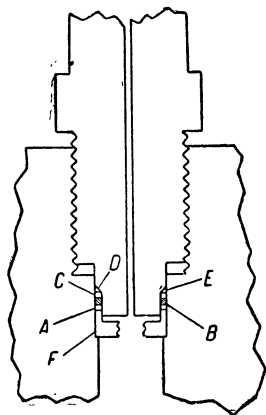


Рис. 7. Соединение труб для самых высоких давлений.

Этот плунжер иногда лучше всего прокладывать обычного типа сальником, в котором набивочное вещество представляет собой кожаные шайбы, плотно пригнанные к отверстию и к плунжеру и сдерживаемые со всех сторон металлическими частями по способу Амага.

Такие шайбы должны быть первоначально пропитаны жирным веществом, как например бараньим салом, до тех пор, пока они не станут мягкими и гибкими. При работе сало постепенно выжимается, и в конце концов шайбы становятся очень жесткими и должны быть заменены новыми. Срок службы такой прокладки во многом зависит от условий употребления. Если нагнетаемая жидкость представляет собой смесь воды и глицерина,

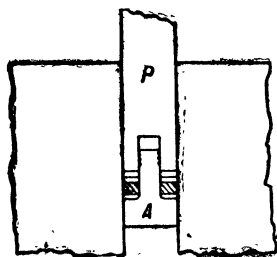


Рис. 8. Способ прокладки движущегося поршня.

которая не разъедает смазки кожи, и если давление ниже 1000 кг/см^2 , то такая прокладка может служить в течение многих лет. Если жидкостью является, например, керосин, разъедающий смазку, и если давление достигает 2000 кг/см^2 , то прокладку приходится часто возобновлять. С плунжером, проложенным таким образом, я достигал при трудных условиях давления в 4000 кг/см^2 . Само собою разумеется, что такая прокладка при некоторых положениях всегда дает утечку, и части аппарата, содержащие такой плунжер, должны быть отделены от других частей аппарата посредством клапанов так, чтобы они подвергались давлению только во время процесса изменения давления.

Для достижения наибольшего давления применяется и здесь принцип „некомпенсированной площади“. Рис. 8 изображает устройство, которое я нашел очень удобным. Основной конструктивной особенностью тут является грибовидная пробка А, которая вдвигается в прибор для высоких давлений плунжером Р, сделанным из закаленной стали. Стержень грибовидной пробки свободно входит в полое пространство конца поршня и представляет собою некомпенсированную площадь. Очевидно, что давление в мягкой прокладке, обозначенной на рис. 8 штриховкой, больше, чем давление в жидкости, во столько раз, во сколько площадь головки пробки больше площади кольцевидного пространства, находящегося под действием прокладки. Мягкая прокладка из резины предохраняется от выжимания посредством дисков из мягкой стали и меди. Трение в прокладке весьма значительно, и поэтому она не должна быть очень

толстой. При диаметре в 1,25 см я обычно применяю резину общей толщиной в 0,3 см. Если прокладка сделана из двух слоев резины, каждый в 0,15 см, то между двумя резиновыми шайбами вводится смазывающее вещество из графита и вазелина, что значительно уменьшает трение. Такая прокладка настолько легко возобновляется, что нет смысла пользоваться ею более двух-трех ходов поршня. Она абсолютно не подвержена утечке и применяется при измерении коэффициента всестороннего сжатия, причем можно достичь точности отсчета до 0,00025 см. При потере давления в сосуде и застревании пробки удаление пробки облегчается нарезкой на ее стержне. Этот способ удаления застрявшей пробки намного лучше всех других способов, описанных мною в предыдущих работах по аппаратуре высокого давления. Предел применения пробки устанавливается пинч-эффектом, поэтому термообработка должна быть очень тщательной, и плечо основания стержня не должно быть слишком острым. При подходящих марках легированной стали пинч-эффект не имеет особого значения до давлений в 20 000 кг/см². Для самых высоких давлений я употреблял на конце поршня вариант кольцевой прокладки, который показан на рис. 7. Однако этот способ находится еще в состоянии разработки, а пока еще ощущается большое неудобство от того, что ход поршня может происходить без утечки только в одном направлении.

Трубки. Большую часть данных о трубках мы уже дали в связи с вопросами о прокладках. Однако я считаю, что все эти сведения необходимо теперь сконцентрировать в одном месте.

При давлениях до 1000 кг/см², т. е. таких, какие употребляются в усилителях со стороны низкого давления для высоких давлений, наиболее удобными вследствие их гибкости являются медные трубки с внешним диаметром в 6 мм и внутренним в 1,5 мм или какими-либо другими диаметрами, взятыми примерно в том же соотношении. При давлениях от 1000 до 4000 кг/см² употребляются трубки из твердотянутой углеродистой стали, содержащей примерно около 0,50% углерода. Отношение внешнего диаметра к внутреннему должно быть равно 5 к 1. Тип соединения, применяемого в этом случае, изображен на рис. 3. При давлениях, доходящих до 6000 кг/см² и даже до 7000 кг/см², применяются те же трубки, но с соединениями, указанными на рис. 6.

Более высокие давления, несомненно, могут быть достигнуты при употреблении трубок, тянутых из легированной стали, но

я имел очень мало дела с такими трубками. Для значительно более высокого давления трубки из легированной стали должны быть высверлены из цельного стержня и подвергнуты термической обработке, причем для большей прочности отношение внешнего диаметра к внутреннему должно быть возможно большим. Я лично больше всего употреблял трубки с отношением диаметров 10:1, внешний диаметр у меня был равен 3,13 см, а внутренний — 0,313 см. Высверливание таких длинных отверстий, какие требуются в трубке, не так трудно, как это кажется сначала. Стержень, предназначенный для сверления, вращается в станке против неподвижного сверла; скорость вращения должна быть значительной; сверло, конечно, необходимо очень аккуратно центрировать. После того как сверло проникнет достаточно глубоко и станет возможным обходиться без направляющего шаблона, оно направляется дальше вручную с помощью подходящей рукоятки, ибо только при таком способе сверло можно вынимать достаточно часто для того, чтобы высверливаемое отверстие не засорялось стружками. Если сверло достаточно хорошо смазано и отверстие свободно от стружек, то отверстие в 0,3 см высверливается со скоростью 15—18 см в час, а отверстие диаметром в 0,1 см — со скоростью 7,5 см в час.

Стеклянные трубки часто употребляются при измерениях сравнительно низких давлений. В толстых стеклянных трубках легко можно достичь давлений в несколько сот кг/см². Рекордное для таких трубок давление, примерно в 3000 кг/см², было достигнуто Гейдвиллером. Однако стекло имеет большой недостаток — оно ненадежно и часто ломается без видимых причин при низких давлениях, после того как выдерживало, и вполне успешно, гораздо более высокие; поэтому нужно избегать, насколько возможно, его применения. В тех случаях, когда это необходимо, стеклянные трубки соединяются, например, при помощи сургуча или морского клея. Желательно, чтобы на трубке было некоторое вздутие для того, чтобы частично противостоять тенденции давления выбросить трубку из сосуда, к которому она прикреплена.

Различные вопросы, связанные с конструкцией аппаратуры. Для того чтобы возможно лучше систематизировать оставшиеся невыясненными вопросы о конструкции аппаратуры, мы опишем здесь наиболее типичный прибор для высоких давлений, детально останавливаясь на всех его частях.

Разрез главнейших частей такого аппарата показан на рис. 9, а фотография типичной установки для высоких давлений вместе с ванной термостата и различными приборами дана на рис. 9а.

Части прибора, подверженные высокому давлению, состоят из трех основных элементов: верхнего цилиндра *A*, в котором давление производится при помощи опускания плунжера *P*, соединительной трубки *B* и нижнего цилиндра *C*, в котором производится данный опыт. Нижний цилиндр меняется при каждом опыте, остальные же части остаются постоянными. К верхнему цилиндру недалеко от верхнего конца присоединен вспомогательный генератор давления, при помощи которого в приборе создается первоначальное давление в 2000 или 3000 кг/см^2 , прежде чем начнет опускаться поршень высокого давления. Назначение первоначального давления заключается в том, чтобы достигнуть наибольшего давления за один ход поршня с большею емкостью нижнего цилиндра. Аппарат ограничивается возможностью одного хода, а сжимаемость передающей жидкости ставит очень определенный предел возможным емкостям. При этом уменьшение объема передающей жидкости при давлении в 12 000 кг/см^2 колеблется от 25 до 30 %. Первоначальное давление в верхней части подается через очень узкое отверстие, представляющее собою либо очень маленькое высверленное окошко в винтовой пробке *D*, либо продольную тонкую щель, проходящую через нарезку пробки. После того как первоначальное давление создано, приводится в действие основной плунжер, который движется мимо отверстия, отключая его.

Кроме источника вспомогательного давления к верхнему цилиндру в точке *E* присоединен манометр, который детально будет описан впоследствии.

Верхний цилиндр перед длительным применением для высоких давлений подвергается специальной

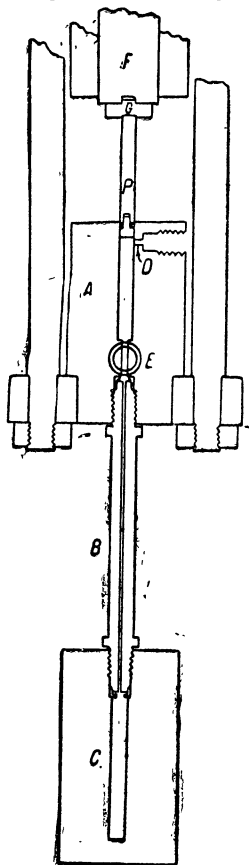


Рис. 9. Схема прибора. Наверху цилиндр, в котором давление производится опусканием поршня под действием гидравлического пресса. Соединяющая трубка и нижний цилиндр приспособлены для определенного опыта.

обработке. Масштаб достаточно ясен из рис. 9. Внешний диаметр примерно в девять раз больше внутреннего. Размер, с которым я чаще всего работал — 1,25 см для внутреннего и 11,25 см для внешнего диаметра. Для определения способности цилиндра выдерживать давления он подвергается предварительно давлению более высокому, чем те, при которых он будет применяться впоследствии. Для этого внутренний диаметр делается несколько меньше своего окончательного размера. Цилиндр обычно делается из отожженного куска подходящей легированной стали. Я в данном случае употреблял хромо-ванадиевую сталь, известную в Америке под маркой D. Ее обычный состав следующий: Cr—0,93, Mn—0,68, C—0,51, Si—0,23, V—0,18, S—0,010, P—0,008. Наиболее удачной оказывалась сталь, полученная электроплавкой. Это делает ее несколько более дорогой, но зато склонность металла к образованию внутренних трещин уменьшается настолько, что разница в цене не играет роли. На самом деле, ничто не приводит к большему отчаянию, как если при большой затрате времени и труда на обработку частей аппарата для высоких давлений прибор затем оказывается негодным для употребления вследствие ничтожных трещин, не могущих даже быть обнаруженными обыкновенным путем. Первая стадия обработки оставляет внутренний диаметр немного недоведенным до окончательного размера, например при окончательном размере в 1,25 см его обрабатывают только до 1,22 см. Затем сталь подвергается закалке и отпуску до нужной температуры, с тем, чтобы она имела достаточно высокое сопротивление на разрыв и вместе с тем обладала достаточным удлинением. Употребляемая мною сталь подвергается отпуску до твердости, равной 400 по Бринелю. После отпуска верхняя полость цилиндра подвергается „упрочняющему“ действию давления для „старения“, для чего ее заполняют свинцом и затем подвергают воздействию давления до тех пор, пока внутренний диаметр не растянется до необходимой величины. Задача предварительного растяжения цилиндра заключается в том, чтобы увеличить предел упругости при помощи надлежащего распределения внутреннего давления; об этом более подробно будет сказано в следующей главе. Степень необходимого растяжения определяется отчасти опытом, отчасти высотой давления, с которым придется иметь дело в дальнейшем. Если намеченное давление должно быть 12 000 кг/см², то нет необходимости превышать 20 000 кг/см², причем внутренний диаметр все еще не достигнет желаемого размера в 1,25 см. Если цилиндр будет употребляться при более высоких давлениях, то должно применяться и большее

первоначальное давление. Цилиндры, предназначенные мною для давлений в $20\,000\text{ кг/см}^2$, растягивались при давлениях до $30\,000\text{ кг/см}^2$, но при таких высоких давлениях не может существовать уверенности в достижении желаемых результатов, вследствие чего всегда нужно быть готовым к разочарованию. Такое предварительное высокое давление легко вызывает необъяснимые пороки в стали, но если даже таких пороков и не получается, то все же повышение предела упругости является более или менее временным. После обработки немедленно должны быть произведены окончательные опыты, и нужно быть всегда готовым к тому, что выяснится непрочность данного цилиндра, а ввиду этого и невозможность долгого его употребления. После растягивания отверстие увеличивается до $1,25\text{ см}$ для сравнительно низких давлений или вообще до такого минимального размера, чтобы отверстие оставалось абсолютно цилиндрическим даже в случае, если цилиндр будет подвергнут значительному растягиванию при высоком давлении. Даже при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ не следует рассчитывать на то, что процесс растягивания будет абсолютно постоянным: так, при долгом употреблении цилиндр очень медленно расширяется, и ввиду этого необходимо время от времени расширять и самое отверстие. Я для этой цели употребляю набор разверток с увеличением калибра каждой на $0,025\text{ см}$.

Иногда после растягивания верхних частей цилиндра, которые во время процесса растягивания отключаются от других частей цилиндра пробкой, вставляемой в нижний конец полости, является желательным также подвергнуть растягиванию два нижних отверстия для манометра и для нижнего трубчатого соединения. Но в этом случае лучше употреблять не свинец, а какую-либо жидкую смесь, как например смесь воды и глицерина. Кроме того, при этом на поршне должна быть применена настоящая прокладка, в то время как для основного растягивания со свинцом достаточно простой сальниковой прокладки, которая в полной мере предохраняет свинец от утечки. Растягивание двух нижних отверстий является, однако, не всегда необходимым, так как очевидно, что точность в полости цилиндра, содержащей движущийся плунжер, требуется гораздо большая, чем для полости, заключающей в себе неподвижные части. Если нижние отверстия будут растягиваться при употреблении, то нетрудно их немного увеличить. Единственным существенным затруднением, возникающим при растягивании отверстий неподвижных частей, является то обстоятельство, что если растяжение заходит слишком далеко, то соединяющая трубка недоста-

точно плотно пригоняется, и стальные прокладочные кольца могут быть выжаты через кольцевидное пространство. Однако нужно сказать, что все же здесь не требуется особой точности. Я имел цилиндр, в котором втулка сальника для трубки постепенно растянулась до 2 см, в то время как конец соответствующей ей трубки был равен 1,825 см, образуя зазор шириной в 0,063 см. Прокладочное кольцо из обыкновенной мягкой стали было бы, несомненно, выброшено через зазор такого размера, но когда я взял кольца из легированной стали, подвергшейся отпуску при температуре, превышающей отпуск цилиндра и трубки, я смог без особого труда получить давление в $12\,000\text{ кг/см}^2$. Но это уже является пределом применения таких закаленных прокладочных колец, вообще же, очевидно, кольца должны быть значительно мягче трубки, с которой они употребляются. Нижний цилиндр и соединяющая трубка не всегда подлежат предварительному растягиванию, которое является иногда желательным для нижнего цилиндра. Соединяющую трубку мы уже рассматривали и поэтому не будем на ней останавливаться. Конструкция нижнего цилиндра зависит от особенностей каждого отдельного опыта, и поэтому мы и будем его рассматривать позднее, вместе со специальной аппаратурой.

Плунжер для высоких давлений должен быть из стали другой марки, чем остальные части прибора, так как он подвергается напряжению другого рода. Лучше всего делать плунжер из стали особо твердых сортов, например из стали, имеющей твердость стекла и идущей обычно на шарикоподшипники. Такая сталь может противостоять огромному сжимающему напряжению, если она помещена так, что давление приложено совершенно равномерно, не вызывая изгиба. Мне удалось с одной маркой стали достичь сжимающих напряжений до $52\,000\text{ кг/см}^2$. Для того чтобы сила, направленная на плунжер, не давала бокового напряжения, необходимо, чтобы пресс, соединенный с плунжером, был сделан с наивозможной точностью и чтобы центровые линии всех частей были абсолютно верны. Если случится, что плунжер сломается, то разрыв произойдет с большою внезапностью, и части, по всей вероятности, будут выброшены с большою силою. Однажды небольшой кусок отлетел от плунжера с такою силою, что пробил в стекле отверстие без трещин вокруг него, т. е. совершенно так, как это сделала бы пуля. Вследствие этого всегда является желательным окружать закаленный поршень листовым металлом достаточной толщины для предохранения от таких вылетающих частиц.

Приспособление, при помощи которого плунжер вталкивается в камеру для высоких давлений, может быть сделано так, чтобы удовлетворять индивидуальным требованиям экспериментатора. В первоначальный период работы с высокими давлениями плунжер почти всегда вгонялся при помощи особого винта, и в прежней литературе можно найти изображения огромного, похожего на кабестан устройства, могущего приводиться в действие лишь посредством мускульной силы двух-трех человек. Однако такое устройство очень громоздко и, кроме того, совершенно не эффективно, если винт употребляется при давлениях, приближающихся к предельной норме для стали. В моих ранних работах я употреблял плунжер, приводившийся в действие винтом, и при предельном давлении в аппарате, равном 6000 кг/см^2 , винт давал плунжеру только 50% применяемой энергии.

Совершенно ясно, что в настоящее время такому примитивному устройству следует со всех точек зрения предпочесть гидравлический пресс. На рис. 9 изображено соответствующее устройство. Диаметр основного поршня F равен $6,25 \text{ см}$; поршень, действуя на плунжер высоких давлений P , имеющий $1,25 \text{ см}$ в диаметре, дает увеличение в 25 раз. Первый поршень приводится в действие ручным насосом типа Кальете, дающим давление в 1000 кг/см^2 ; таким образом без допуска на трение максимальное высокое давление будет $25\,000 \text{ кг/см}^2$. На практике при прокладке, изображенной на рис. 14, трение снижает это максимальное давление примерно до $23\,000 \text{ кг/см}^2$. Поршень диаметром $6,25 \text{ см}$ прокладывается такую же „грибовидной“ прокладкой, как и поршень для высоких давлений.

Единственным усовершенствованием наших дней в отношении большого поршня является то, что он снабжен нарезкой по всей его длине и гайкой, достаточно прочной для того, чтобы противостоять максимальному давлению. Для упрощения чертежа эта гайка не показана на рис. 9. Она может наворачиваться в момент, когда поршень достиг любой желаемой точки, и таким образом высокое давление удерживается даже при утрате низкого. Несколько парадоксальным является тот факт, что удержать низкое давление без утечки гораздо труднее, чем высокое. Причина этого заключается в том, что части аппарата для низких давлений должны всегда иметь для удобства опыта некоторое количество клапанов, к которым трудно применить принцип некомпенсированной площади, и в этих местах почти всегда происходит небольшая утечка.

Вследствие наличия нарезки оказывается необходимым дать поршню низких давлений направляющую, во избежание боко-

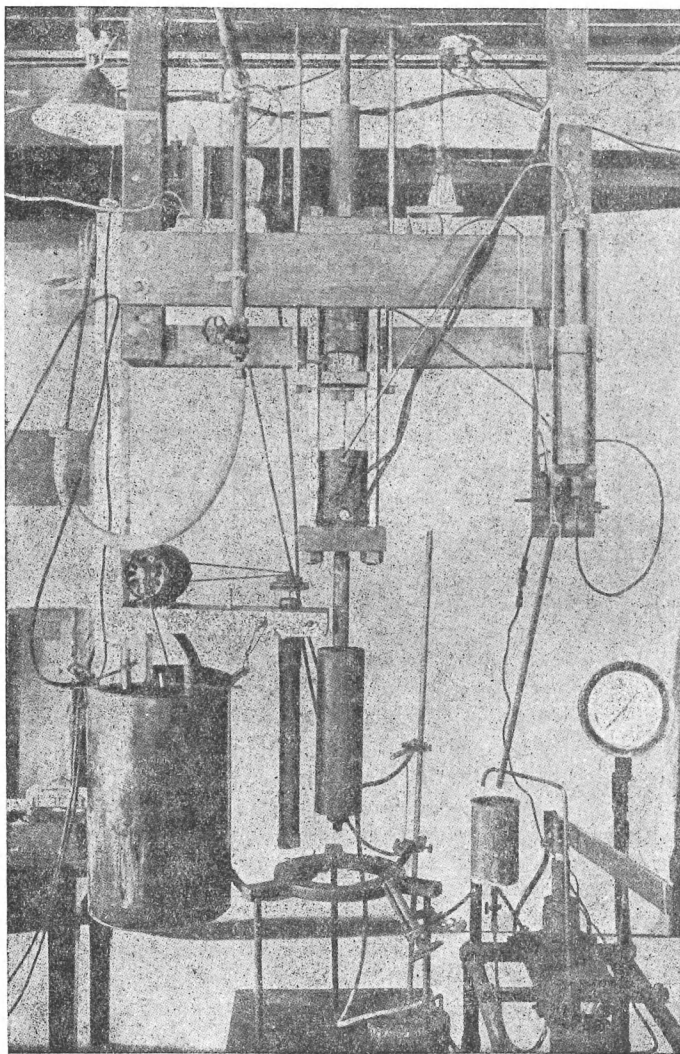


Рис. 9а. Фотография типичной установки для высоких давлений: термостат, мотор, мешалки, горелки Бунзена, которые поддерживают постоянную температуру нижнего цилиндра. При работе нижний цилиндр помещается в термостат.

вых смещений с вытекающим отсюда изгибом поршня высоких давлений, имеющего, как известно, твердость стекла. Последнее лучше всего достигается при помощи латунной пластинки (также не показанной на рис. 9), прикрепленной к нижнему концу поршня и скользящей по раме пресса, которая, конечно, должна быть весьма точно выверена. Все части пресса для низких давлений могут быть изготовлены из обыкновенной мягкой стали. Во избежание проникания поршня P , обладающего твердостью стекла, в конец поршня из мягкой стали необходимо употреблять особый блок из твердой стали D , ясно видный на рис. 9.

Далее в частях низкого давления имеется приспособление для возвращения поршня назад по окончании хода. Это устройство особенно необходимо при каких-либо неполадках внутри камеры высокого давления, когда давление утрачивается и требуется извлечь поршень обратно. Поршень возвращается обратно, в исходное положение, обычно при помощи другого небольшого цилиндра, не показанного на рис. 9. В моих опытах применялся цилиндр в 2,187 см внутреннего диаметра, установленный на одной оси с цилиндром в 6,25 см в диаметре. Поршень малого цилиндра присоединен к большому при помощи системы стержней и хомутиков. После окончания переднего хода давление из ручного насоса может быть передано при помощи соответствующего устройства клапанов малому цилиндру, в то время как большой цилиндр сообщается с атмосферным давлением, и большой поршень извлекается движением малого поршня.

Насос для низких давлений. Если поршень для высоких давлений продвигается при помощи гидравлического пресса, а не винта, то для приведения его в действие необходим насос того или иного типа. Детальное описание насосов низкого давления не входит в задачи этой книги, тем более, что в настоящее время на рынке имеется достаточное количество более или менее удовлетворительных насосов, как например насос Кальете, выпущенный Женевским обществом, с которым можно получать давление в 1000 кг/см^2 . Однако необходимо сделать несколько замечаний по этому вопросу. Соединения, чаще всего встречающиеся на заводских установках для высокого давления, представляют собой по большей части спаи, сделанные при помощи мягкого припоя. Такое соединение служит некоторое время, но оно все же неизменно портится, и тогда я заменял его прокладкой, основанной на принципе некомпенсированной площади. В насосах моей конструкции, изготовленных в мастер-

ских при нашей лаборатории, прокладки и соединения такой конструкции применялись везде, где только возможно. Однако бывают положения, при которых применение их невозможно. Движущийся плунжер должен употребляться так часто, что приходится применять другой тип прокладки, например тип сальниковой прокладки. Возникает также вопрос о клапанах, а именно о впускном и выпускном клапанах камеры, в которой происходит работа плунжера. У меня никогда не было клапана, которым я был бы вполне удовлетворен. Клапан, присылаемый вместе с насосом Женевского общества, представляет собою устройство конической формы из эбонита. Он работает хорошо в течение некоторого времени, но после продолжительного употребления постепенно зажимается в нижнем конце, где застревает и в конце концов ломается.

Вместо эбонитового клапана я применяю со сравнительно хорошим результатом конический или шаровидный медный клапан, оказывающийся также вполне удовлетворительным. Вероятно, каждый работающий с насосом такого рода имеет собственный опыт относительно конструкции клапанов и, несомненно, имел целый ряд клапанов, которые в течение долгого времени ему казались вполне разрешающими проблему, но потом вследствие какой-нибудь необъяснимой причины клапан выходил из строя на много дней. Очевидно, что главным врагом клапана является засоренность нагнетаемой насосом жидкости. Поэтому вполне оправдывают себя самые тщательные меры предосторожности, принимаемые при процеживании жидкости. Но и самое тщательное процеживание не разрешает проблемы полностью, так как нельзя полностью предотвратить отделение частиц от кожаной прокладки плунжера и их застревание в клапанных гнездах. Я убедился в том, что порче чаще всего подвергается впускной клапан.

В качестве жидкости для насоса я считаю наиболее подходящей смесь из двух частей глицерина и одной части воды. Такая смесь имеет преимущество перед смазочным маслом, применяемым многими экспериментаторами, так как она не разъедает мягкую резиновую прокладку, которая в этом случае является удобной при применении к ней принципа некомпенсированной площади.

Клапаны. Кроме необходимых для насосов автоматически действующих клапанов, описанных в предыдущем параграфе, крайне желательными являются также и другие клапаны для частей низкого давления. Они необходимы для отключения да-

вления сначала в одной части аппарата, а потом в другой, как например от нижнего цилиндра к верхнему в гидравлическом прессе. Введением таких клапанов мы устраняем необходимость дополнительных насосов. Наиболее подходящим устройством таких клапанов является острие из закаленной стали, вставленное в небольшое отверстие в мягкой стали (игольчатый клапан). Пример такого устройства показан на рис. 10. Игльчатый клапан, очевидно, является двусторонним; закаленный, конец, которым закрывается отверстие, снабжается прокладкой не затрудняющей его движения, для чего более всего подходит простая кожаная шайба, показанная на рис. 10. Такая прокладка может выдержать давление в несколько тысяч кг/см^2 . Острие вгоняется в отверстие с силой, достигающей до предела упругости стали, так что на другой стороне острия, когда клапан закрыт, вполне возможно сосредоточить гораздо большее давление, чем на нижней стороне. Со стороны высокого давления я применяю такие клапаны до 7000 кг/см^2 , и я склонен думать, что можно давление довести и до более высокой

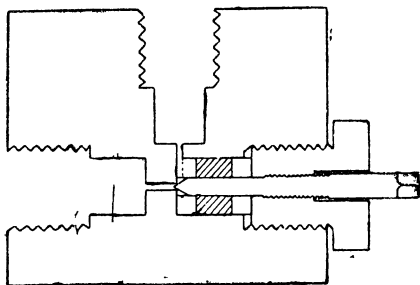


Рис. 10. Игльчатый клапан.

цифры, так как прецеденты в этом отношении уже имеются. Так например, закаленное острие, прижатое к открытому концу трубки, представляет собою простой и быстрый способ отключения той части аппарата, связь с которой желательно временно прервать. Комбинация клапанов такого типа может быть смонтирована как одно целое, впрочем, сочетание их может быть различно, в зависимости от предполагаемой работы.

Я имел комбинации трех клапанов, объединенных в одно целое, что представлялось очень удобным для работы с одним поршнем, двумя цилиндрами гидравлического пресса и с усилителем, при помощи которого давление передается в отверстие верхнего конца цилиндра для высоких давлений. Это соединение мы опишем в одном из следующих параграфов.

Техника изоляции. Часто представляется необходимость в устройстве изолированных вводов в камеру высокого давления. Ясно, что изолирующее вещество подвергается постепенно

повышающемуся механическому напряжению, определяемому по максимальному давлению, вследствие чего к изоляционным материалам, естественно, предъявляются весьма серьезные требования. Изоляционные материалы в большинстве случаев не обладают большою механическою прочностью, имея либо низкий предел текучести, как например резина, либо большую хрупкость, как например стекло. Выяснилось, что создание изолирующего соединения, которое могло бы вполне удовлетворительно противостоять высоким давлениям, является весьма трудной задачей; все зависит, конечно, от конструкции, которая должна быть такова, чтобы стальные части оказывали максимальную помощь изолирующему веществу. С другой стороны, изоляционные соединения для низких давлений выполняются сравнительно легко.

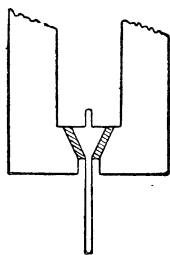


Рис. 11. Способ Амага изоляции электродов с помощью конуса из слоновой кости.

При давлениях, доходящих приблизительно до 1000 кг/см^2 , вполне удовлетворительным изолирующим материалом может служить какая-нибудь из обычных замазок, как например сургуч и т. д. Изолируемый стержень удобнее всего окружать оправкой из стеклянной трубки, которая заполняется цементирующим веществом и надевается на стержень. При этом надо также принять меры против выталкивания стержня из камеры. Так как сопротивление утечке здесь обусловливается в первую очередь сопротивлением цементирующего вещества напряжению сдвига, то толщина слоя цементирующего вещества должна быть возможно меньшей, а его длина насколько возможно большей. Несомненно, существуют еще и другие устройства, пригодные при давлениях в несколько сот кг/см^2 . Профессор Кийес (Keyes) из Массачусеттского технологического института пользовался очень простым приспособлением, используя низкоплавкое стекло вместо более мягкого цементирующего вещества.

Значительно более высоких давлений можно достичь с соединением типа обращенного конуса Амага, показанным на рис. 11. Изолирующим слоем здесь является конический тонкий колпак из слоновой кости, показанный на чертеже штриховкой и расположенный между электродом и сосудом для высоких давлений. Принцип некомпенсированной площади здесь использован лишь частично, так как выступающий электрод является некомпенсированным, а давление в слоновой кости больше давления в жидкости. Части прибора должны быть подвергнуты

очень точной обработке на станке во избежание первоначальной утечки, и это, собственно говоря, делает его изготовление очень трудным. Амага весьма удачно применял это устройство при давлениях до 3000 кг/см^2 . Однако такие давления являются предельными для аппарата, так как при больших давлениях слоновая кость выдавливается в трубку между электродом и сосудом. Несмотря на все попытки, мне не удалось найти вещество, которое бы легко подвергалось обточке и было способно выдерживать значительно более высокие давления, чем слоновая кость. Я испробовал материалы, казавшиеся наиболее подходящими, например различные бакелиты и целлулоиды, а также всевозможные кости, включая сюда и ушную наковальную кость ламантина или морской коровы, которая, как меня уверял один физиолог, является наиболее твердым веществом в животном мире. Но, к стати сказать, кости вообще не являются подходящим изолирующим веществом при высоких давлениях, даже для частей аппаратов, подвергающихся всестороннему гидростатическому давлению, потому что небольшие количества воды, содержащиеся в них и не могущие быть удаленными никаким процессом нагревания в вакууме, выжимаются давлением и вызывают незначительную, но все же ощутимую электропроводность.

После целого ряда опытов я для самых высоких давлений окончательно остановился на изоляции, изображенной на рис. 12 и на ее вариантах. Главнейшей частью прокладки тут является шайба *A*, сделанная из слюды, которая расположена с наружной стороны и должна противодействовать всей силе напора механических напряжений. Возможность утечки предупреждается прокладкой из мягкой резины *B*, лежащей над слюдой. Резиновая прокладка сделана несколько шире отверстия и потому очень туга; кроме того, на нее оказывает давление некомпенсированная площадь поперечного сечения стержня электрода. Однако здесь площадь стержня представляет лишь малую часть площади шайбы из слюды, так что преимущества, которые дает некомпенсированная площадь, тут менее резко выражены, чем во многих других случаях. На самом деле преимущества при самых высоких давлениях не могут быть очень велики, так как здесь необходимо преодолеть значительно увеличивающуюся при высоких давлениях жесткость резины. И если размер резины не будет с самого начала достаточно превышать размер отверстия, с расчетом на объемное сжатие, то она даст усадку и отойдет от стенок отверстия, что повлечет за собою утечку. Поверх мягкой резины должен быть проложен слой слюды или другого подходящим образом обработанного изоля-

ционного материала, посредством которого сила, стремящаяся вытолкнуть электрод, передавалась бы на резину. Существенной частью является тонкая стальная шайба S у основания резиновой прокладки, назначением которой является не давать резине продавливать слюду. Стальное кольцо R , входящее в коническое гнездо на шайбе S , не дает резине зажиматься между стержнем и шайбой S . Очевидно, что наибольшее напряжение

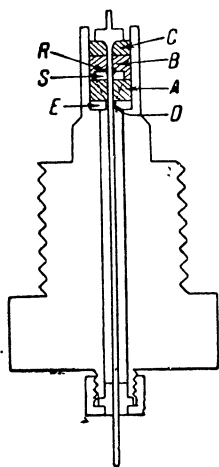


Рис. 12. Изолированный электрод для самых высоких давлений.

у слюды падает на некомпенсированную площадь кольца D , которое должно быть сделано как можно уже в пределах, допускаемых изоляцией. Это может вызвать необходимость в просверливании слишком малого отверстия в стальной пробке; во избежание этого отверстие может быть высверлено нормальных размеров, а кольцевидное пространство может быть уменьшено стальным диском E , вставленным у основания отверстия, как указано на рисунке. Такая тщательно сделанная пробка имеет целый ряд применений как при давлениях в $12\,000\text{ кг/см}^2$, так и при давлениях в $20\,000\text{ кг/см}^2$ и даже выше, но в конце концов происходит разрушение, направление которого указано пунктиром; слюда стирается в порошок и выбрасывается через кольцевидное пространство, а изоляция отказывается служить обычно вследствие изгибания электрода, который входит в соприкосновение со стальными

стенками. Изолирующая пробка является наименее удовлетворительной частью аппарата для высоких давлений. Возможно, что ее удастся усовершенствовать, применяя вместо слюды более твердое изолирующее вещество. В небольших аппаратах слюду можно заменять сапфиром: я как раз в настоящее время работаю над такой конструкцией, однако о результатах этого говорить пока еще рано.

На рис. 12 показан электрод, выточенный из целого куска легированной стали и подвергнутый термообработке. Этот способ обработки является наиболее подходящим для более или менее крупного электрода, стержень которого имеет приблизительно $0,15\text{ см}$ в диаметре. Но если электроды должны быть меньшего размера — а это иногда бывает необходимо, когда на одну пробку приходится три или даже больше электродов, — то в таких случаях тонкий стержень электрода не следует подвергать ма-

шинной обработке. В таких случаях я пользуюсь фортепьянной проволокой обыкновенного размера, которая является вполне подходящим материалом благодаря своей большой механической прочности. Во избежание выбрасывания проволоки она должна быть прикреплена к головке, примерно похожей на обточенную головку электрода, изображенного на рис. 12. Если проволока слишком толста и не может быть круто согнута, то употребляется головка рассеченной конусообразной формы. Я употреблял это устройство с проволокой в 0,088 см в диаметре. Если проволока достаточно тонка и легко изгибается, как например проволока, имеющая 0,038 см в диаметре, то ее лучше всего прикреплять к головке, продевая через отверстия в куске стали способом, который покажет сама работа. Фортепьянная проволока перед употреблением в аппаратах высокого давления должна быть подвергнута испытанию на растяжение. Головка должна выдерживать до 90—95% сопротивления на разрыв стали, не будучи сдвинутой с места. Если головка прикреплена недостаточно прочно, то проволока будет протолкнута через нее давлением и выброшена со значительной силой. Всегда имеется опасность, что стержень изоляционной пробки будет выброшен даже в случае, если сборка аппарата выполнена без упущения, так как, по мере того как шайба из слюды постепенно выталкивается наружу, стержень начинает подвергаться действию сгибающих и сдвигающих напряжений, вследствие чего он отламывается от головки и выбрасывается наружу. Рекомендуется защищать такие стержни тяжелой стальной пластинкой, задерживающей стержень в случае выбрасывания.

Изолирующие пробки обладают еще и другим недостатком, вызванным неполадкой с резиновыми прокладками. Самые высокие давления могут передаваться лишь при помощи жидкости, которая не должна ни замерзать, ни становиться слишком вязкой под влиянием давления; кроме того, в тех случаях, когда требуются электрические измерения, жидкая среда должна быть непроводником. Нет таких жидкостей, которые при этом, хотя бы отчасти, не растворяли резину. Если умеренная вязкость не является недостатком, то я обычно применял керосин, если же требуется минимальная вязкость, то — петролейный эфир. Однако как та, так и другая жидкости действуют на резину. Резиновая прокладка, показанная на рис. 12, размягчается и разбухает под действием жидкости, так что электроды иногда подымаются над краем пробки, или же испорченная резина не выдерживает механических напряжений. Никогда не известно, что разрушится прежде — резина или слюда. Действие жидкости

на резину может быть уменьшено тем, что верхняя часть стержня покрывается расплавленными жировыми веществами, например смесью вазелина и пчелиного воска, которые препятствуют доступу передающей жидкости к резине, но такой защитный слой растворяется в передающей жидкости, так что, если опыты продолжаютсЯ сравнительно долго, защитный слой исчезает. В особенности скоро это происходит при температуре, значительно превышающей комнатную. Очень большое значение имеет употребление лучших сортов резины. Недавно в автомобильной промышленности была выработана резина для шин, которая оказывает сопротивление действию минеральных масел и в то же время обладает достаточной мягкостью. Эту резину я и нашел наилучшею. Существуют и другие специально вырабатываемые сорта резины, сопротивляющиеся действию минеральных масел; такая резина пропитывается клеем, что дает вполне удовлетворительные результаты, но вместе с тем она не обладает в полной мере требуемую гибкостью.

Я до сих пор еще не выработал способа ввода электроизолированных соединений в камеру давления при высоких температурах; вышеуказанный способ с резиной, очевидно, неприменим при температурах, превышающих 150° , так как при такой температуре резина обугливается.

Конструкция, показанная на рис. 12, не может быть применена при температуре свыше 100° . При более высоких температурах необходимы некоторые дополнительные приспособления, при которых изолирующая пробка помещается в отдельную камеру, сохраняющую низкую температуру; провода из этой холодной камеры проходят в горячую камеру через соединяющую трубку. При высоких температурах свинцовые кольца при соединении трубок с успехом могут быть заменены медными.

Усилитель. Очень удобным приспособлением, полезным при многих работах, является небольшое и простое устройство, при помощи которого может быть достигнуто большее давление, чем при ручном насосе, но которое, однако, все же будет ниже давления в главной части аппарата. Такое устройство употребляется, например, для того, чтобы создать через особое отверстие в цилиндре для высоких давлений первоначальное давление в 2000 или 3000 кг/см^2 . Для этой цели я употреблял простой прибор, который я назвал усилителем и который дает давление до 4000 кг/см^2 . Усилитель по существу представляет собой не что иное, как гидравлический пресс с двумя поршнями, один из которых больше другого в четыре раза. Оба эти поршня

монтированы вместе в одном цилиндре. Конструкция вполне ясна из рис. 13 и не требует дальнейших пояснений. Прокладкой обеих поршней является обычная прокладка, основанная на принципе некомпенсированной площади. Неудобством усилителя является отсутствие специального приспособления для обратного хода. Обратный ход может достигаться различными способами; простейшим из них является отключение соединения и введение плунжера обратно в пресс. Устройство примерно такого типа является почти необходимым в тех случаях, когда аппарат для высоких давлений и насос наполнены разными жидкостями. Например, является нерациональным употреблять петролейный эфир в ручных насосах, хотя такая жидкость необходима в частях аппарата для высоких давлений, если там требуется достигнуть такого высокого давления, как $12\,000\text{ кг/см}^2$ при 0° .

Смотровые отверстия. Во многих случаях необходимо иметь возможность видеть внутренность камер высокого давления, что является трудно осуществимой задачей, главным образом из-за низкой, по сравнению со сталью, прочностью стекла или всякого другого прозрачного вещества, а также и вследствие того, что стекло легко подвергается внутренним натяжениям, так что после того, как давление будет приложено несколько раз, сопротивление стекла на разрыв может во много раз уменьшиться.

При работе в небольшом масштабе весь аппарат иногда монтируется в тяжелые стеклянные капилляры, но достижимые таким образом давления ограничиваются лишь несколькими сотнями кг/см^2 . Маделунг и Фукс (Madellung und Fuchs)³ пользовались остроумным вариантом капиллярного устройства, смонтировав весь аппарат таким образом, что капилляры подвергались давлению снаружи, а не изнутри, причем внутреннее устройство аппарата высоких давлений могло рассматриваться при помощи системы зеркал внутри капилляра. Сопротивление на сжатие стеклянной трубки по отношению к внешнему давлению во много раз выше, чем сопротивление на разрыв по отношению к внутреннему давлению. Однако очень трудно сделать прочное соединение между стеклом и сталью,

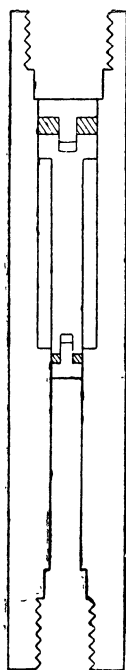


Рис. 13. Усилитель, представляющий собой несложное устройство для повышения давления в четыре раза.

так что практически Маделунгу и Фуксу приходилось работать лишь с давлениями, не превышающими несколько сот кг/см^2 .

При давлениях в 1000 кг/см^2 или больше необходимо смотровое отверстие, поддерживаемое насколько возможно стальными частями аппарата. Первое такое устройство принадлежит Амага, который использовал для этой цели конус, проложенный сло-
новой костью почти таким же образом, как и его изолирован-
ные электроды. Давление в этом случае лишь немногим пре-
вышало 1500 кг/см^2 ; при таком давлении
окно портилось довольно необычным
образом, распадаясь на ряд тонких пла-
стинок, отламывавшихся параллельно пло-
скости стекла. Валь (Wahl)⁴ улучшил кон-
струкцию, перевернув конус таким обра-
зом, что широкий конец стал наружной
стороной. Кроме того, он применил двой-
ную конусообразную прокладку из фиб-
ры, вгоняемую давлением в пространство
между окошком и стальными стенками.
При помощи такого устройства он до-
стигал давлений до 4000 кг/см^2 ; непо-
ладки, возникавшие при этом, были того
же характера, что и у Амага.

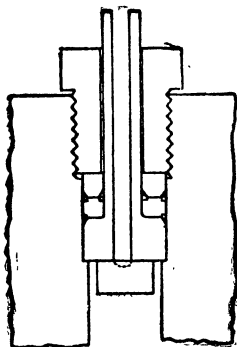


Рис. 14. Лишенное про-
кладки окошко Поультера
в том виде, как его упо-
треблял Коллинс.

Могут быть достигнуты еще более
высокие давления, причем можно избе-
жать расслоения стекла на пластинки, если только придать
окошку цилиндрическую, а не конусообразную форму. При
этом возникает вопрос о выработке типа прокладки для стек-
лянного цилиндра. В аппаратах, употребляемых мисс Вик (Wick)
в моей лаборатории и предназначенных для измерения оптиче-
ской абсорбции, в качестве прокладки применялась трубка из
мягкой резины; таким образом можно было достичь давлений
до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, хотя фактически эксперименты велись при
значительно менее высоких давлениях. Уже после этого По-
ультер⁵ сделал интересное открытие, что прокладки вовсе
не нужно, если поверхность стекла будет сделана достаточно
плоской. Рис. 14 показывает устройство, которым пользовался
в моей лаборатории Коллинс (Collins)⁶, применяя окошко По-
ультера без прокладки.

Опорные поверхности стекла и стали должны быть сделаны
оптически плоскими; очевидно, что при этих условиях не может
быть утечки, потому что по принципу некомпенсированной
площади интенсивность напряжения на несущую поверхность

оказывается большею, чем гидростатическое давление. На практике для большей прочности рекомендуется приклеивать окошко к стали тонким слоем канадского бальзама. Поультер утверждает, что с таким устройством он достигал давлений в $30\,000\text{ кг/см}^2$, но максимум того, что я смог достичь, равнялось $12\,000\text{ кг/см}^2$, т. е. это было то самое давление, которое я получал с резиновой прокладкой*; чаще же всего я работал с давлением около $6\,000\text{ кг/см}^2$. Разрыв происходит несколько необычным порядком — вдоль полусферической поверхности, указанной на чертеже пунктиром.

Путем несложных рассуждений можно легко уяснить себе, что распределение напряжений в окошке при наличии резиновой прокладки и без нее будет примерно одно и то же, так что устройство, лишенное прокладки, имеет только преимущество большей простоты. Из имеющихся в настоящее время материалов для окошек наиболее прочным является зеленое листовое стекло, содержащее значительное количество железа. Однако Коллинс нашел этот материал непроницаемым для инфракрасных лучей и поэтому был вынужден употреблять стекло пирекс, которое, к сожалению, обладает гораздо меньшей механической прочностью. Кварц как кристаллический, так и аморфный значительно уступает в этом отношении стеклу.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. BARUS, „Proc. Amer. Acad.“, **25**, 93—109 (1889—1890).
2. JOHN JOHNSTON and L. H. ADAMS, „Amer. Jour. Sci.“, **31**, 505 (1911).
3. E. MADELUNG und R. FUCHS, „Ann. Phys.“, **65**, 289 (1921).
4. W. WAHL, „Trans. Roy. Soc. Lond.“, A, **212**, 117—148 (1912).
5. T. C. POULTER, „Phys. Rev.“, **35**, 297 (1930).
6. J. R. COLLINS, *ibid.*, **36**, 305 (1930).
7. T. C. POULTER, „Phys. Rev.“, **40**, 860 (1932); T. C. POULTER a. C. BENZ, „Phys. Rev.“, **40**, 872 (1932); T. C. POULTER a. F. BUCKLEY, „Phys. Rev.“, **41**, 364 (1932).

* В последнее время появилось несколько новых работ Поультера и его сотрудников, где описана усовершенствованная аппаратура со стеклянными и кварцевыми окошками для высоких давлений до $30\,000\text{ кг/см}^2$ (см. 7-ю ссылку на литературу). Прим. иерев.

ГЛАВА III

ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Способы измерения высоких давлений могли бы быть описаны в главе об аппаратуре, но над этим вопросом за последнее время столько работали и он является настолько важным, что мы будем его рассматривать отдельно.

Манометры могут быть разделены на абсолютные манометры, которые сконструированы так, что по ним можно сразу определить абсолютное давление, и относительные манометры, отсчет показаний которых переводится в абсолютное давление только после тщательной калибровки.

Абсолютные манометры. Простейшим и чаще всего употребляемым является манометр типа открытого ртутного столба, в котором давление в какой-либо точке жидкости определяется по высоте над этой точкой открытого ртутного столба. Давления, измеряемые таким образом, ограничиваются высотой ртутного столба и поэтому на практике применяются только для давлений в несколько сот кг/см^2 . Кальете¹ и Амага² достигли, повидимому, наибольшего возможного давления с этим типом манометра, используя для своих работ глубокие шахты и Эйфелеву башню, где они достигали давлений в 300—400 кг/см^2 . Очевидно, что такой манометр весьма неудобен, когда его приходится употреблять при давлениях столь высоких, что требуется монтировать трубку, заключающую в себе ртуть, в нескольких секциях. Кальете, производивший свою первоначальную работу на горе, употреблял оригинальное устройство, при котором ртуть была заключена в гибкую стальную трубку, прикрепленную к катушке, которая могла разматываться в большей или меньшей степени в зависимости от высоты. В показания манометра приходится вносить целый ряд поправок — на разницу температур в различных частях ртутного столба, а также на коэффициент всестороннего сжатия ртути и т. д. Последняя поправка определяется отдельным опытом, так что, строго говоря, мы в данном случае имеем дело не с абсо-

столб автоматически подымается сразу до высоты, требуемой для уравнивания высоких давлений. При работе трение поршней уменьшается настолько возможно тем, что они приводятся во вращение непосредственно перед каждым отсчетом. Очевидно, что необходимо вносить поправки на деформацию площади сечения поршня давлением, но такие поправки очень невелики. Амага употреблял подобные манометры при давле-

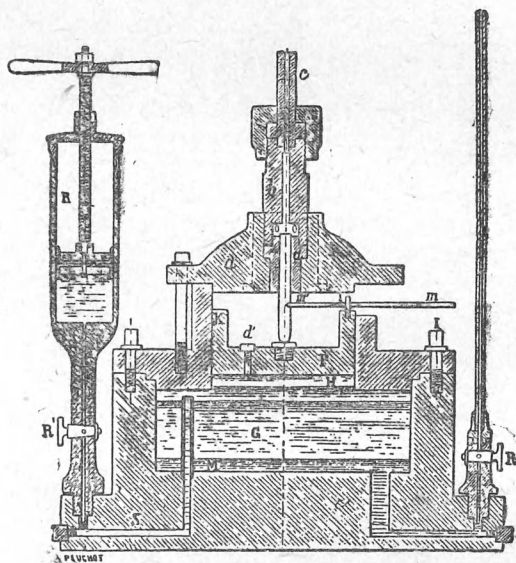


Рис. 15. Манометр с двойным свободным поршнем типа Амага (рисунок взят из работы Амага, опубликованной в 1893 г.).

нии, достигающем до 3000 кг/см^2 , что является максимальным, так как при более высоких давлениях в поршень высоких давлений начинает просачиваться жидкость. Утечка устраняется настолько возможно применением вязкой жидкости, например мелассы (род патоки). Манометр Амага, однако, не вошел в широкое употребление; одной из причин этого, несомненно, является то, что он требует чрезвычайно тщательной конструкции. В Англии была сделана попытка воспроизвести манометр Амага, который, однако, оказался непригодным вследствие утечки при давлении выше 2000 кг/см^2 .

Существует целый ряд конструкций манометра со свободным поршнем, однако тщательное исследование показало⁷, что почти все они пригодны лишь при давлении в несколько

сот кг/см^2 . Манометр типа свободного поршня обычно употребляется при калибровке более удобных относительных манометров, как например пружинного манометра Бурдона. Почти все технические манометры типа свободного поршня имеют противовесы. В большинстве случаев разница в конструкции заключается в способе подвешивания противовеса к поршню и в сообщении ему вращательного движения. Последняя особенность, введенная по почину Амага, получила в настоящее время всеобщее распространение во всех манометрах типа свободного поршня. Существует два типа манометра со свободным поршнем: первый тип является наиболее простым, и в нем употребляется только один поршень с грузом, прикрепленным прямо к нему; во втором типе употребляются два поршня с незначительно отличающимися друг от друга диаметрами и смонтированные таким образом, чтобы противостоять один другому, так что вся измеряемая величина представляет собой дифференциальный эффект давления, обусловленный разницей двух площадей. Совершенно не важно, объединены ли поршни в одно целое, как на рис. 16, причем в этом случае они имеют вид одного поршня с уступом, или же разъединены, т. е. представляют собою две отдельные стальные части, объединенные наружной рамой, как на рис. 17. Несомненное преимущество такого устройства заключается в том, что уравнивающая сила для данного давления значительно ослабляется по сравнению с той, которая требовалась бы при одном поршне. При попытках добиться меньшего веса груза с небольшим поршнем, уменьшив диаметр поршня, возникают два затруднения: механическая прочность небольшого поршня уменьшается, так что становится трудным повесить на него противо-

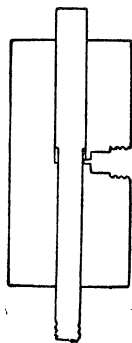


Рис. 16. Дифференциальный манометр типа свободного поршня, в котором один и тот же поршень имеет два диаметра. Разновес помещен в чашку, подвешенную к нижнему концу поршня с помощью винтовой нарезки.

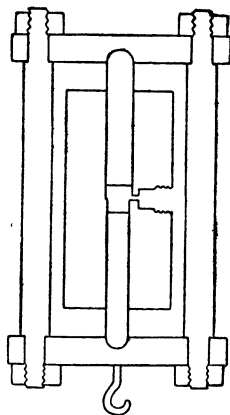


Рис. 17. Дифференциальный манометр типа свободного поршня. Два отдельных поршня с двумя различными диаметрами соединены наружной рамой. Чашка для грузов подвешивается на крючок в нижней части рамы.

вес, не погнув его; кроме того, по мере уменьшения диаметра поршня становится все труднее измерять достаточно точно его эффективную площадь.

Последняя работа над манометрами типа свободного поршня принадлежит А. Мичельсу (А. Michels)⁸. Манометр, изобретенный им, при давлениях до 200 кг/см^2 имеет чувствительность в $1/120\,000$; для того чтобы достичь такой чувствительности, поршень должен вращаться со скоростью, превышающую определенную критическую скорость, зависящую от вязкости масла, размеров частей и т. п. В пределах точности $1/10\,000$ эффективный диаметр можно вычислить как среднее от диаметра поршня и цилиндра. В этих пределах это не давало сколько-нибудь существенного изменения в эффективной площади, подверженной давлению, которое по теоретическим вычислениям не должно превышать $1/23\,000$.

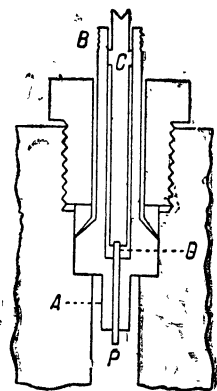


Рис. 18. Манометр типа свободного поршня для высоких давлений. Действие давления на внешнюю поверхность цилиндра, несущего поршень, уменьшает утечку.

Манометр типа свободного поршня, сконструированный обычным образом, по всей вероятности, может употребляться при давлениях, доходящих до нескольких тысяч кг/см^2 . Предел этих давлений определяется началом утечки в поршне. Для того чтобы достичь больших давлений, необходимо устранить утечку при помощи специальной конструкции. В манометре типа свободного поршня, который я употреблял при давлениях до $13\,000 \text{ кг/см}^2$ и который показан на рис. 18, утечку можно устранить двумя способами. При первом способе поршень *P* делается небольшим, всего $0,156 \text{ см}$ в диаметре,

что, кстати сказать, удобно в том отношении, что уменьшается необходимая уравнивающая сила. Во-вторых, можно цилиндр, в котором движется поршень, монтировать таким образом, что давление будет действовать на его наружную поверхность *A* так же, как и на кольцевидное пространство между поршнем и цилиндром. Наружное давление сжимает цилиндр вокруг поршня и тем самым препятствует, насколько возможно, расширению кольцевидного пространства.

Для большего удобства работы грузы для измерения силы, действующей на поршень, заменяются тугими пружинами, не указанными на чертеже, которые прикрепляются с по-

мощью винтовой нарезки *В*. Сила, стремящаяся вытолкнуть поршень, передается пружинам при помощи плунжера *С*. Пружины состоят из двух дисков листовой стали, примерно 6 см в диаметре и 2 мм толщиной, которым придана форма блюдца; они поставлены друг против друга, соприкасаясь краями. При таком способе монтажа устраняется относительное смещение пружин, так же как и влияние трения. При этом упругость такова, что отклонение под действием силы в 270 кг, соответствующей максимальному давлению, равна 1 мм. Это небольшое отклонение может отсчитываться с точностью, превышающей 0,1%, что достигается при помощи простого механического и оптического увеличительного устройства. Кроме отсутствия громоздкости, употребление тугих пружин на много уменьшает необходимый ход поршня, тем самым позволяя делать некомпенсированную часть поршня *Д* настолько короткой, что устраняется опасность изгиба, которая в случае применения противовесов была бы очень велика вследствие необычайно малого диаметра поршня. Употребление пружин в качестве противовесов не вполне удобно, так как всякая сила, определяющаяся упругой деформацией пружины, связана с ошибками от гистерезиса и других эффектов. Эти ошибки могут быть устранены различными способами. В данном случае конструкция самой пружины была выработана лишь после целого ряда опытов. Кроме того, был тщательно разработан наиболее рациональный способ употребления пружин с помощью изучения отклонения пружин при мертвой нагрузке в специально сконструированном аппарате. Было установлено, что если разновесы накладываются или удаляются равномерно, то описывается значительная гистерезисная петля, но если перед отсчетом показаний в опытах с увеличивающимися по тяжести противовесами нагрузка отчасти заходит за пределы намеченной величины и затем прекращается и если принять обратный порядок для другого ряда опытов с уменьшающейся нагрузкой, то гистерезисные эффекты могут быть устранены, причем соотношение между силой и отклонением в пределах ошибки, допущенной наблюдениями (которая была несколько менее 0,1%), может считаться линейным.

Поршень настолько мал, что эффективная площадь не может быть определена достаточно точно простым измерением геометрических размеров. Поэтому площадь определялась косвенным путем с помощью второго манометра типа свободного поршня с достаточно большим поршнем, так чтобы его площадь могла непосредственно измеряться геометрически. Оба поршня подвергаются одному и тому же низкому давлению,

мощью винтовой нарезки *В*. Сила, стремящаяся вытолкнуть поршень, передается пружинам при помощи плунжера *С*. Пружины состоят из двух дисков листовой стали, примерно 6 см в диаметре и 2 мм толщиной, которым придана форма блюнда; они поставлены друг против друга, соприкасаясь краями. При таком способе монтажа устраняется относительное смещение пружин, так же как и влияние трения. При этом упругость такова, что отклонение под действием силы в 270 кг, соответствующей максимальному давлению, равна 1 мм. Это небольшое отклонение может отсчитываться с точностью, превышающей 0,1%, что достигается при помощи простого механического и оптического увеличительного устройства. Кроме отсутствия громоздкости, употребление тугих пружин намного уменьшает необходимый ход поршня, тем самым позволяя делать некомпенсированную часть поршня *Д* настолько короткой, что устраняется опасность изгиба, которая в случае применения противовесов была бы очень велика вследствие необычайно малого диаметра поршня. Употребление пружин в качестве противовесов не вполне удобно, так как всякая сила, определяющаяся упругой деформацией пружины, связана с ошибками от гистерезиса и других эффектов. Эти ошибки могут быть устранены различными способами. В данном случае конструкция самой пружины была выработана лишь после целого ряда опытов. Кроме того, был тщательно разработан наиболее рациональный способ употребления пружин с помощью изучения отклонения пружин при мертвой нагрузке в специально сконструированном аппарате. Было установлено, что если разновесы накладываются или удаляются равномерно, то описывается значительная гистерезисная петля, но если перед отсчетом показаний в опытах с увеличивающимися по тяжести противовесами нагрузка отчасти заходит за пределы намеченной величины и затем прекращается и если принять обратный порядок для другого ряда опытов с уменьшающейся нагрузкой, то гистерезисные эффекты могут быть устранены, причем соотношение между силой и отклонением в пределах ошибки, допущенной наблюдениями (которая была несколько менее 0,1%), может считаться линейным.

Поршень настолько мал, что эффективная площадь не может быть определена достаточно точно простым измерением геометрических размеров. Поэтому площадь определялась косвенным путем с помощью второго манометра типа свободного поршня с достаточно большим поршнем, так чтобы его площадь могла непосредственно измеряться геометрически. Оба поршня подвергаются одному и тому же низкому давлению,

и эффективная площадь небольшого поршня определяется из отношения действующих на них сил.

При высоких давлениях деформация поршня, вызванная давлением, становится значительной, и вследствие этого необходимо внести некоторые поправки. Не существует никакого установленного способа для определения величины поправки, которую я нашел путем вычисления из теории упругости. Ввиду незначительности поправки, достигающей при максимальном давлении в $13\,000\text{ кг/см}^2$ только $0,23\%$, ее можно считать вполне достоверной, но если бы она была больше, то на нее не следовало бы полагаться вследствие все увеличивающегося значения гистерезиса и упругих последствий при больших напряжениях.

Следует тщательно выбрать жидкость, передающую давление поршню высоких давлений. Обыкновенное масло, годное для манометров типа свободного поршня, сконструированных для низкого давления, затвердевает при высоких давлениях. Если же употреблять углеводороды, как например керосин или петролейный эфир, которые даже при максимальных давлениях не замерзают, то на протяжении первых нескольких тысяч кг/см^2 будет слишком велика утечка. Я лично считаю вполне подходящей смесь из равных частей воды и глицерина, к которой прибавляется глюкоза в количестве достаточном для того, чтобы получился густой сироп. Многие жидкости под действием высоких давлений делаются необычайно вязкими, так что даже если жидкость и не затвердевает, то делается такой тягучей, что становится невозможным вращать поршень. Тем не менее влияние давления на вязкость воды сравнительно невелико, так что если применять вышеупомянутую жидкость, то поршень можно вращать вплоть до давления в $13\,000\text{ кг/см}^2$.

При соблюдении всех предосторожностей удавалось получать показания с точностью до $0,1\%$ при давлениях в $13\,000\text{ кг/см}^2$. Конечно, точность было бы желательно увеличить, однако и полученная точность кажется мне вполне достаточной для пока еще мало разработанной области давлений свыше 3000 кг/см^2 . Все же в дальнейшем я посвятил очень много усилий на измерение различных эффектов, относящихся к отсчету давлений в манометре, имея в виду еще более увеличить точность. В самое последнее время Мичельс также занялся этой проблемой, предложив способ постепенного увеличения давления, измеряемого свободным ртутным столбом в манометре типа свободного поршня; несомненно, что результаты его опытов будут скоро опубликованы, если они уже не появятся в печати ранее этой книги.

Относительные манометры. В большинстве исследований непосредственное измерение давления манометрами типа свободного поршня бывает чрезмерно громоздким, кроме того, такие манометры всегда сильно подвержены утечке. Поэтому желательно иметь относительный манометр. В основу устройства манометра кладется то или иное действие высокого давления, легко воспроизводимое и легко измеряемое. Относительные манометры могут быть разделены на манометры, основанные на каких-либо специфических свойствах вещества, так что после того как это свойство раз измерено, нет необходимости производить калибровку, и на манометры специального типа, показания которых зависят от некоторых более сложных особенностей и которые должны быть соответственно специально прокалиброваны. Резкой грани между двумя этими типами нет, она определяется главным образом степенью требуемой точности.

Наиболее распространенным и наиболее удобным типом относительного манометра является пружина Бурдона, представляющая собой сплюснутую трубку, согнутую в дугу. Подвергнутая внутреннему давлению трубка расправляется на величину, измеряемую соответствующим механизмом, устроенным так, что давление отмечается положением стрелки на циферблате. Такой манометр, очевидно, принадлежит ко второй группе. Каждый манометр должен быть прокалиброван в отдельности по соответствующему эталонному манометру. Давление в таких манометрах ограничивается тем, что стенки трубки должны быть достаточно тонкими для обеспечения требуемой гибкости. В настоящее время максимальное давление, на которое рассчитаны такие манометры, равно $4000\text{--}5000\text{ кг/см}^2$. Существует манометр, сделанный Шеффером (Schaeffer) и Буденбергом (Budenberg), применяемый в таком же интервале давлений. Я с успехом употреблял подобный манометр в течение многих лет, причем давление доходило максимум до 3000 кг/см^2 . В Америке возможно достать манометры, рассчитанные на 3500 кг/см^2 , но у меня с такими манометрами всегда бывали неполадки, так как начиналась утечка в местах спайки, о чем уже говорилось в предыдущей главе. Точность манометра Бурдона, так же как и почти всех манометров, связанных с упругой деформацией, ограничивается гистерезисом и другими аналогичными явлениями в стали, из которой сделана пружина. Эти явления возрастают с увеличением толщины стенок пружины и поэтому наиболее ярко выражены в манометрах для самых высоких давлений. Точность пружинного манометра можно грубо принять равной 1% .

хотя при помощи специальных приспособлений мы можем достичь более высокой степени точности. Проф. Ричардс в течение многих лет употреблял манометр, рассчитанный на давления до 500 кг/см^2 , который при необычайно осторожном употреблении дает точность, значительно превышающую 1% . В настоящее время, однако, существует так много других удобных способов для точного измерения давления, и конструкция манометров типа свободного поршня стала настолько легче вследствие улучшения шлифовки, что было бы неразумно производить измерения, требующие большой точности, с устаревшим типом прибора. При моих личных опытах этот тип манометра играл роль лишь приблизительного указателя в частях аппарата для низких давлений, где он настолько удобен, что может считаться почти незаменимым.

Были изобретены и введены в употребление и другие типы манометров, основанные на упругой деформации. В особенности следует отметить так называемый „манометр Тэта“, изобретенный Тэтом⁹ и широко использованный Барусом¹⁰. В этом типе манометра изменения во внутреннем объеме цилиндра, подвергнутого внешнему давлению, указываются повышением ртутного столба в капилляре. Этот манометр подвержен гистерезису. Нужно сказать, что хороший манометр такого типа для давлений в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ и больше пока еще не сконструирован. Мне лично еще не удалось придумать соответствующий прибор. В частности всякий манометр, основанный на „упругой деформации“, обладает тем недостатком при высоких давлениях, что механизм, необходимый для того, чтобы мельчайшие деформации в сосуде были заметны, не в состоянии противостоять высоким давлениям. Манометр Тэта при высоких давлениях имеет значительный гистерезис и, кроме того, требует чрезмерно большой температурной поправки.

В основу конструкции ряда относительных манометров были также положены некоторые эффекты давления, как например изменение объема газа (для давлений в несколько сот кг/см^2) или изменение объема той или иной жидкости, как например воды (при давлениях до нескольких тысяч кг/см^2). В частности следует упомянуть о манометре такого типа, сконструированного Люссана¹¹. В манометре Люссана шар, наполненный водой, соединялся со стеклянной трубкой; давление передавалось внутрь через столбик ртути в стеклянной трубке, который подымался или опускался, сжимая воду в шаре, по мере повышения или понижения давления. Стеклянный шар, конечно, подвергался давлению снаружи. Высота ртутного столба в трубке вычис-

лялась из сопротивления тонкой платиновой проволоки, протянутой вдоль оси трубки, которая была коротко замкнута на большем или меньшем протяжении в зависимости от места нахождения ртути. При пересчете показаний в абсолютное давление были использованы выводы Амага относительно коэффициента всестороннего сжатия воды; последнее ограничивает применение манометров Люссана до давлений в 3000 кг/см^2 . Источником ошибок этих манометров является поправка на коэффициент всестороннего сжатия стеклянных стенок, который может сильно колебаться, вследствие чего при вычислении давлений может получиться ошибка в несколько процентов. Кроме того, манометр неудобен вследствие неправильного движения ртутного мениска: ртуть всегда имеет тенденцию задерживаться на проволоке в виде мелких капель, почему отсчет часто бывает неправилен.

Измерение коэффициента сжатия жидкости и сравнение его с какою-либо стандартной величиной является весьма распространенным приемом при калибровке. Например, Тамман прокалибровал свой манометр Бурдона именно таким образом.

Возможно, что относительный манометр проще всего базировать на изменении электрического сопротивления металлической проволоки. После того как установлен способ введения электрической изолированной клеммы в камеру давлений, измерить сопротивление уже не представляет никакого труда. Изменение сопротивления металла под действием давления не является значительным, так что применять вышеупомянутый способ при давлениях в несколько сот кг/см^2 не приходится, но при давлениях в несколько тысяч кг/см^2 изменение сопротивления может легко быть измерено с точностью до 1% с помощью обычных приборов. Мысль измерять давление посредством наблюдения изменения электрического сопротивления была впервые выдвинута Лизеллем (Lisell)¹² в 1903 г. Лизелль измерил сопротивление многих металлов при давлениях до 3000 кг/см^2 и среди них сопротивление сплава манганина. Он нашел, что сопротивление этого сплава увеличивается при увеличении давления, что может считаться довольно необычным и редким явлением; кроме того, увеличение оказалось линейным, чего нельзя сказать о других металлах. На самом деле это явление было настолько поразительно, что оказалось вполне естественным использовать его при измерении давлений. Кроме того, манганин удобно применять еще потому, что его температурный коэффициент сопротивления настолько низок, что не требуется специальных пре-

досторожностей в целях сохранения постоянной температуры, тогда как температурный коэффициент всех чистых металлов настолько велик, что требуются тщательные предосторожности для того, чтобы сохранить температуру постоянной и чтобы из наблюдаемого изменения сопротивления можно было сделать какие-либо выводы относительно давления. В 1909 г. Лафай¹³ измерил влияние давления на сопротивление целого ряда образцов манганина и поддержал мнение Лизелля, что этот сплав может употребляться для относительных манометров. Лафай, так же как и Лизелль, нашел, что коэффициенты давления различных образцов манганина могут довольно сильно отличаться друг от друга, так что при точной работе необходима калибровка каждого образца манганина в отдельности, что является явным минусом. В литературе этого периода можно найти целый ряд полемических статей разных авторов, вызванных утверждением Люссана¹⁴, что коэффициент давления манганина не является положительным, как считали Лизелль и Лафай, а отрицательным. Разрешение этого вопроса, который в то время считался абсолютно неразрешимым, было найдено несколько лет спустя¹⁵ и заключалось в том, что под маркой манганина на рынке продавался сплав, не имевший с ним ничего общего.

Одновременно с моей работой над манометром типа свободного поршня для высоких давлений я затратил довольно много усилий над изобретением манометра сопротивления, который всегда давал бы одни и те же точные показания и не нуждался бы в предварительной калибровке после того, как раз навсегда прокалиброван. Из работ ряда исследователей выяснилось, что вследствие наличия во всех металлах внутренних напряжений получать постоянные показания с металлами невозможно; поэтому мысль, естественно, остановилась на ртути, являющейся вполне подходящей в данном отношении (Б. I, II). Мне удалось установить, что ртуть при давлениях до 7000 кг/см^2 дает постоянные показания, но при этом необходим целый ряд предосторожностей, главным образом в отношении капилляров, содержащих ртуть. Коэффициент всестороннего сжатия стекла по сравнению с коэффициентом сопротивления давлению ртути так велик, что всестороннее сжатие данного стекла необходимо точно учитывать. Это требует или измерения коэффициента всестороннего сжатия стекла, из которого сделан капилляр, в результате чего единообразие в показаниях утрачивается, или необходимо употребление определенного сорта стекла, что возможно, но не всегда удобно. Я лично употреблял иенское стекло 3660а. Этот метод имеет еще и другие недостатки. Стекло должно

тщательно прокаливаться, температура должна быть возможно более постоянной, капилляры могут употребляться только в вертикальном положении, и, наконец, если произойдет разрыв в какой-нибудь части аппарата, что иногда случается, то манометр почти неизбежно выходит из строя. Вследствие этого я перестал пользоваться этим способом. Однако возможно, что в некоторых случаях данный способ может быть пригодным, и я знаю, что по этому методу уже работал один из русских исследователей.

В своих дальнейших работах я выяснил, что, для того чтобы избежать влияния внутренних напряжений, нет необходимости употреблять жидкий металл и что для этой цели могут быть вполне пригодными какие-либо мягкие металлы. На самом деле, я нашел, что коэффициент давления двух образцов свинца (Б. 32) в пределах допуска в $0,01\%$ является совершенно тождественным. Однако применение свинца имеет свое неудобство — он требует исключительно тщательного регулирования температуры.

Все эти соображения заставили меня вернуться к употреблению манганинового манометра Лизелля. С развитием легких способов калибровки неудобства необходимости отдельной калибровки сводятся к минимуму, и манометр Лизелля теперь играет главную роль во всех моих опытах. Катушка манометра намотана из манганиновой проволоки диаметром в $0,0125$ см с двойной шелковой обмоткой; длина катушки примерно 5 м, сопротивление ее равняется примерно 120 омам. Проволока, вдвоенная для устранения самоиндукции, намотана в виде лишенной сердечника спирали, имеющей примерно 1 см в диаметре. Намотка делается на отдельном стержне, смонтированном таким образом, что катушка может быть легко удалена со стержня по окончании намотки. Спираль обматывается шелковой тесьмой для сохранения нужной формы. Очень важное значение имеет марка употребляемого манганина. Я почти во всех своих работах употреблял манганин неизвестного немецкого происхождения, купленный более 30 лет тому назад. После намотки катушка в течение примерно 60 час. выдерживается при температуре, доходившей до 140° или даже еще выше, если при этом не рискуют сжечь шелковую обмотку. Раньше я также всегда упрочнял катушку, подвергая ее неоднократно давлению в $12\,000$ кг/см², но потом это оказалось не так необходимо, как я предполагал сначала.

Теперь катушка манометра готова для калибровки. Калибровка производится определением давления, при котором затвердевает ртуть при 0° . Для этого катушка прикрепляется к изолированной пробке верхнего цилиндра, показанной на рис. 9.

В нижний цилиндр помещается длинный цилиндрический сосуд, содержащий примерно 200 г ртути. Затем нижний цилиндр помещается в ледяную ванну, снабженную мешалкой, так что температура в ней поддерживается при 0° . Давление, при котором затвердевает ртуть, определяется способом, подробно описанным в главе VII о плавлении под давлением. Этот способ состоит в нанесении на график различных положений поршня, создающего давление, вместе с сопротивлением катушки. Затвердевание характеризуется разрывом непрерывности, причем соответствующий скачок отвечает разнице в объеме между жидкой и твердой ртутью. Давление затвердевания ртути при 0° известно из предшествующих измерений с манометром типа свободного поршня и равняется 7640 кг/см^2 , так что мы уже имеем тут постоянную величину. Я установил еще прежде, также из сравнения с манометром типа свободного поршня, что изменение сопротивления всех исследованных мною образцов манганина при давлениях до $13\,000 \text{ кг/см}^2$ линейно; это значительно превосходит интервал наблюдений Лизелля, который находил то же самое только при давлениях до 3000 кг/см^2 .

При калибровке следует подойти к точке плавления ртути с двух сторон. Сперва следует поднять давление выше точки равновесия и дать ему упасть до точки равновесия, вслед за чем, после затвердевания достаточного количества ртути, следует уменьшить давление ниже точки равновесия и дать ему подняться до точки равновесия снизу вверх. Точки равновесия, достигнутые таким образом, т. е. сверху или снизу, должны быть теми же в пределах небольшой погрешности. Мои измерительные приборы при давлении до $13\,000 \text{ кг/см}^2$ имели чувствительность, примерно соответствующую $1/5000$. Если опыт идет правильно, то независимо от того, достигнуто ли давление снизу или сверху, эта цифра остается одною и тою же. Для лучшего выполнения этой работы в качестве передающей жидкости желательно употреблять петролейный эфир; керосин становится настолько вязким, что он в данном случае непригоден. Когда данный метод применяется впервые, то неизбежно возникает предположение, что разрыв непрерывности больше, чем он есть на самом деле. Изменение объема ртути при замерзании при 0° равно $3,3\%$ от объема ртути при атмосферном давлении. Бывает полезно перед началом калибровки пересчитать эту цифру в единицы движения поршня с тем, чтобы с самого начала знать, на что придется рассчитывать. После того как аппарат сконструирован, сама градуировка занимает не много времени. Полная градуировка у меня лично занимала два часа.

Все мои катушки для манометра были сделаны из проволоки, взятой с одного и того же мотка, и я могу посоветовать всякому, кто приступает к измерению давлений, запастись мотком манганина достаточного размера, чтобы снабдить им все катушки манометров, в которых он будет нуждаться. Я нашел, что различные образцы с одного и того же мотка дают различие не свыше 1% , так что если однажды произведена градуировка, то новая катушка может употребляться без градуировки с точностью примерно в 5% .

Образцы манганина с разных мотков отличаются друг от друга значительно больше. Коэффициенты давления манганина, встречающиеся в литературе, колеблются от 2,08 до $2,34 \cdot 10^{-6}$ на 1 кг/см^2 .

При осторожном употреблении катушка манометра может служить в течение неопределенно долгого времени. На практике порча катушки чаще всего происходит от внутреннего короткого замыкания вследствие трения одного витка о другой при быстром включении и выключении давления. Это частично может быть устранено тщательной намоткой, но важнейшей предосторожностью является употребление в качестве передающей жидкости такого вещества, которое не становится слишком вязким под давлением. Если передающей жидкостью является масло, которое становится или очень вязким или даже затвердевает, то короткое замыкание катушки возможно даже при очень непродолжительном употреблении.

Температурный коэффициент сопротивления манганина так низок по сравнению с коэффициентом давления, что регулировать его температуру приходится только в некоторых особых случаях. На самом деле у меня никогда еще не было такого положения, при котором не могла бы быть сделана достаточно точная поправка на изменение температуры в катушке манометра при помощи вычисления из наблюдаемой температуры в цилиндре.

Иногда бывает необходимо производить продолжительные опыты с давлением, так что наблюдения могут продолжаться несколько дней. Во время таких опытов может произойти смещение нулевой точки манометра, что является весьма неудобным. Если катушка находится в хорошем состоянии, то в большинстве случаев смещение нулевой точки, которое соответствует очень небольшому изменению сопротивления, происходит от изменения комнатной температуры, влияющего на другие части моста. Этот эффект может быть сведен к минимуму сопоставлением данной манганиновой катушки с другою точно такой же

катушкой, монтированной в особый цилиндр для давления, имеющий ту же температуру, что и цилиндр с катушкой манометра. Таким образом колебания комнатной температуры оказывают то же самое действие на обе катушки, и тем самым смещение нуля большею частью устраняется.

Манганиновый манометр дает линейную зависимость при измерениях вплоть до $13\,000\text{ кг/см}^2$. Я употреблял его, прибегая к экстраполяции, до $21\,000\text{ кг/см}^2$. Конечно, эта линейная экстраполяция не является абсолютно верной, но, принимая во внимание крайне малую величину эффекта, я думаю, что ошибка должна быть очень невелика. Возможным способом проверки, который не требует применения манометра типа свободного поршня для этого давления, является одновременное наблюдение изменения сопротивления манганиновой катушки и катушки из какого-либо другого металла, с дальнейшим вычислением давления путем экстраполяции по формулам, которые являются действительными до давления в $13\,000\text{ кг/см}^2$. Если давление для двух металлов, полученное экстраполяцией помощью вычисления из формул, окажется одним и тем же, то можно сказать почти наверно, что обе величины верны. Я производил нечто подобное с висмутом и манганином (Б. 73), и, хотя результаты не были абсолютно точны, все же не может быть сомнения в том, что ошибка в линейной экстраполяции с манганином до $20\,000\text{ кг/см}^2$ может считаться очень небольшой.

Для определения постоянных точек давления существуют также и другие возможности. Сюда относятся прежде всего точки превращения или перехода веществ. В сущности такую возможность дает всякая точка перехода, но для того, чтобы быть удобной на практике, она должна удовлетворять еще некоторым особым требованиям. Если точкой перехода является плавление, то данное вещество должно быть в абсолютно чистом состоянии. Чистота является предпосылкой для „резкого плавления“. „Резким плавлением“ называется плавление, происходящее при определенном постоянном давлении, не зависящем от количества плавящегося вещества. Но чистота обычно не столь существенна, если переход происходит из одной твердой фазы в другую. На самом деле четкости или резкости перехода могут вредить только примеси, растворяющиеся или в той, или в другой фазе. Можно даже сказать, что переход от одной твердой фазы к другой лишь редко, в виде исключения, теряет свою ясность и четкость из-за загрязнения вещества примесями. В то же время большая часть точек плавления (т. е. точек перехода от твердой фазы к жид-

кой) теряет свою четкость именно из-за загрязнения. Ртуть по той легкости, с которой достигается ее чистота, и по четкости своей точки плавления является исключительным металлом. Органические жидкости обычно являются загрязненными и имеют особенно неясно выраженную точку плавления.

Далее требуется, чтобы объемные изменения при переходе были значительными, так, чтобы их можно было легко определить, наконец, нужно быстрое протекание перехода.

Переход, отвечающий всем этим требованиям, происходит между льдом I и льдом II при температуре между -25 и -30° , причем при -30° давление равновесия равняется 2150 кг/см^2 ; изменение объема составляет 20% , а скорость перехода при этой температуре почти соответствует скорости взрыва, причем скрытая теплота весьма незначительна. Далее, воду легко можно получить в состоянии требуемой чистоты. Минусом этого перехода все же является довольно неудобная температура, а также тот факт, что давление настолько низко, что особо большой точности не получается, особенно, если катушка должна применяться в интервале значительно более высоких давлений. Для калибровки были также испробованы точки перехода CCl_4 , но в конечном итоге я все же считаю, что из всего здесь рассмотренного наиболее подходящей является точка замерзания ртути при 0° .

ЛИТЕРАТУРА

1. L. CAILLETET, C. R., **84**, 82 (1877); **88**, 61 (1879).
2. E. H. AMAGAT, C. R., **87**, 432 (1878); **88**, 336 (1879).
3. J. PERKINS, „Trans. Roy. Soc. Lond.“, стр. 541 (1826).
4. PARROT et LENZ, „Mem. St. Pet. Acad.“, **2**, 595 (1833).
5. NA'ITERER, „Wien. Ber.“, **5**, 351 (1850); **6**, 557 (1851).
6. E. H. AMAGAT, „Ann. Chim. Phys.“, **29**, 68 (1893).
7. G. DIMMER, „Zs. Instrkd.“, **35**, 245 (1915).
C. A. CROMMELIN and Miss E. J. SMID, „Proc. Amst.“, **18**, 472 (1915).
H. F. WIEBE, „Zs. Instrkd.“, **30**, 205 (1910); „Zs. Kompr. u. Fluss. Gas“, **13**, 83 (1910).
G. KLEIN, „Zs. Ver. D. Ing.“, **54**, 791 (1910).
A. MAR'ENS, „Zs. Ver. D. Ing.“, **53**, 747 (1909).
W. MEISSNER, „Zs. Instrkd.“, **30**, 137 (1910).
E. WAGNER, „Wied. Ann.“, **15**, 906 (1904).
Report of the Reichsanstalt in „Zs. Instrkd.“, **23**, 176 (1903).
Report of Work at the National Physical Laboratory in Eng., **75**, 31 (1903).
JACOBUS, Eng., **64**, 464 (1897); Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., **18**, 1104 (1896—1897).
C. BARUS, „Phil. Mag.“, **31**, 400 (1891).
8. A. MICHELS, „Ann. Phys.“, **72**, 285 (1923); **73**, 577 (1924).

-
9. P. G. TAIT, Report of the Voyage of H. M. S. „Challenger“, II, Appendix, A (1881).
 10. C. BARUS, „Proc. Amer. Acad“, **25**, 93 (1889—1890).
 11. S. LUSSANA, „Nuov. Cim.“, **7**, 1—22 (1904).
 12. E. LISELL, Uppsala Universitets Arsskrift, Matematik och Naturvetenskap, No 1 (1903).
 13. A. LAFAY, C. R., **149**, 566 (1909).
 14. S. LUSSANA, „Nuov. Cim.“, **5**, 1 (1903).
 15. S. LUSSANA, *ibid.*, **15**, 149 (1918).

ГЛАВА IV

ОСОБЫЕ ВИДЫ РАЗРУШЕНИЙ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Наша книга посвящена количественному описанию многочисленных явлений, связанных с высокими давлениями, причем многие из них имеют исключительное теоретическое значение. Существует, впрочем, еще целый ряд других чрезвычайно характерных явлений, но они с трудом поддаются точному описанию. Наиболее ярким среди них можно считать явление разрыва: стальные сосуды и различные части аппаратуры для высоких давлений могут выйти из строя под влиянием целого ряда самых разнообразных причин; эти причины как следует еще не объяснены, и возможно, что при более близком их рассмотрении придется в значительной степени пересмотреть существующие в настоящее время теории разрыва. Может быть, было бы вполне естественно объединить все эти явления в одну главу дополнительного характера и поместить ее в конце книги, но так как я считаю, что при конструировании аппаратов для высоких давлений необходимо уяснить себе большинство этих явлений, то мы будем рассматривать их здесь непосредственно вслед за главой об аппаратуре.

Несколько предварительных замечаний позволят нам лучше уяснить себе описание опытов для изучения разрушений при высоких давлениях. При применении принципа некомпенсированной площади для прокладки предел достижимого давления зависит почти исключительно от сопротивления на разрыв металлических частей аппарата. Но сейчас же возникает вопрос: каков же предел этого сопротивления? Для разрешения данного вопроса я имел лишь различные теории разрыва, в большей или меньшей степени чисто технического порядка, которые, между прочим, указывали, что максимальное внутреннее давление, которому может противостоять цилиндр; даже в том случае, если бы его стенки были сделаны неограниченно толстыми, в числовых единицах весьма близко к сопротивлению на разрыв, определяемому обычным испытанием. Тем не менее несколько

поверхностных опытов уже показали мне, что эта теория отнюдь не является исчерпывающей, так что раньше чем по-настоящему приступить к изучению области высоких давлений мне пришлось сделать ряд эмпирических исследований главнейших возможностей, связанных с разрывом. В течение этих исследований я произвел целый ряд существенных наблюдений; наблюдения эти нельзя считать систематичными, — они, скорее, носят случайный характер. Но надо сказать, что в этой области открывается широкое поле деятельности для дальнейших исследований и создания новых теорий. Так как мне в связи с моими дальнейшими опытами нужно было только качественное понимание, то я не занимался созданием количественной теории этих явлений. В одной из своих работ я уже говорил о случае разрушения полого цилиндра (Б. 7) под действием внешнего давления, и, кроме того, у меня имеется целый ряд количественных наблюдений и теоретических выкладок, которых я еще до сих пор не собрался опубликовать. Они связаны с моей работой о растяжении артиллерийских орудий в Ватертоунском арсенале (Watertown Arsenal) и с другими моими работами в течение войны для правительства САСШ. Далее Мичельс (Michels) недавно приступил к разрешению проблемы разрыва толстых цилиндров под действием внутреннего давления, и надо полагать, что после этой работы многое станет для нас ясным.

Наибольший непосредственный интерес у меня лично вызывала проблема поршня. Сначала был разработан и частично сконструирован особый механизм для уменьшения напряжения в поршне у обратного дифференциального манометра типа свободного поршня, но, к счастью, такое устройство оказалось ненужным, так как выяснилось, что поршни, сделанные из особых марок стали, обладающей твердостью стекла, как например из стали для напильников или, еще лучше, из стали для шарикоподшипников, противостоят сжатию значительно лучше других частей аппарата. Вследствие этого в настоящее время проблема поршня может считаться разрешенной. Если в дальнейшем окажется возможным довести предел сопротивления в других частях аппарата до уже доступных в отношении поршня норм, то тогда можно будет говорить о дальнейшем усовершенствовании конструкции дифференциального поршня, хотя надо сказать, что проблема прокладки в таком поршне будет все же не легкой.

При предварительных испытаниях особое внимание пришлось обратить на разрывное сопротивление полого цилиндра, подвергнутого внутреннему давлению. Здесь стоит серьезно

остановиться на результатах теории упругости в отношении напряжения и деформации в полом цилиндре, подвергнутом внутреннему давлению. Эти результаты хорошо известны, и их можно, например, найти в довольно распространенной книге Лёве (Love). Здесь могут быть рассмотрены два случая, зависящие от того, каким образом давление, выталкивающее концевые пробки, передается цилиндру: 1-й случай — когда пробка представляет собой одно целое с цилиндром, и 2-й случай, когда концевые пробки независимо поддерживаются снаружи. Нам более всего интересует первый случай, для которого можно написать следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} R_r &= \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 \frac{r^2 - r_0^2}{r_0^2 - r_1^2} P \\ \theta_\theta &= \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 \frac{r^2 + r_0^2}{r_0^2 - r_1^2} P \end{aligned} \right\},$$

$$\left. \begin{aligned} e_{rr} &= \frac{Pr_1^2}{r_0^2 - r_1^2} \left[\frac{1}{3\lambda + 2\mu} - \frac{r_0^2}{r^2} \cdot \frac{1}{2\mu} \right] \\ e_{\theta\theta} &= \frac{Pr_1^2}{r_0^2 - r_1^2} \left[\frac{1}{3\lambda + 2\mu} + \frac{r_0^2}{r^2} \cdot \frac{1}{2\mu} \right] \end{aligned} \right\},$$

где r_0 является внешним, а r_1 внутренним радиусом. Существует целый ряд важных моментов в связи с решениями этих уравнений. Прежде всего отметим, что максимумы напряжения и деформации находятся на внутренней поверхности, где их значения будут:

$$(\theta_\theta)_{\max} = \frac{r_1^2 + r_0^2}{r_0^2 - r_1^2} P,$$

$$(e_{\theta\theta})_{\max} = \frac{Pr_1^2}{r_0^2 - r_1^2} \left[\frac{1}{3\lambda + 2\mu} + \frac{r_0^2}{r_1^2} \cdot \frac{1}{2\mu} \right].$$

Эти формулы справедливы только до предела упругости, и поэтому ряд инженеров в целях дальнейшего выяснения явления разрыва провели исследования в области, находящейся уже за пределом упругости. Существует целый ряд возможных предположений относительно разрыва. Так, например, существует точка зрения, согласно которой разрыв происходит тогда, когда сила, стремящаяся разорвать волокно, достигает своей критической величины. Обычно критическая величина этой силы опре-

деляется сопротивлением на разрыв T . Как только в какой-либо точке на внутренней поверхности цилиндра получается наибольшее напряжение, то согласно данной точке зрения можно ожидать, что разрыв произойдет с разделением волокон, расположенных по окружности внутренней поверхности, и будет иметь место именно в тот момент, когда внутреннее давление будет равняться

$$\frac{r_0^2 - r_1^2}{r_1^2 + r_0^2} T,$$

а максимальное значение этой величины в цилиндре с бесконечно толстыми стенками будет равняться T .

Согласно другой, также весьма правдоподобной, точке зрения разрыв происходит тогда, когда удлинение волокон начинает превышать критическую величину; здесь, очевидно, в качестве критической величины следует принять то удлинение, которое наблюдается при испытаниях на разрыв в обыкновенных условиях.

Максимальное удлинение волокон на внутренней поверхности есть величина $e_{\theta\theta}$, так что согласно этой точке зрения разрыв должен произойти от разделения волокон, расположенных на внутренней поверхности бесконечно толстого цилиндра, когда

$$P = \frac{2\lambda + 2\mu}{3\lambda + 2\mu} T.$$

Полученный таким образом результат не намного отличается от результата, полученного нами выше.

Другие возможные критерии разрыва основываются на максимальном напряжении сдвига, являющемся решающим фактором и равном в данном случае разности между R_r и θ_r . Или, с другой точки зрения, можно считать, что решающим фактором является максимум деформации сдвига $e_{\theta\theta} - e_{rr}$. Каждый из этих критериев в конечном итоге приводит к результату, приближающемуся к результату, получаемому из других критериев, а именно, что разрыв происходит на внутренней поверхности при давлении, не намного отличающемся от давления, численно равного сопротивлению на разрыв. Конечно, было ясно, что ни один из этих критериев не может считаться абсолютно точным, потому что выше предела упругости имеется еще явление текучести, и соотношения между напряжением и деформацией, принятые при выводе формул, оказываются не вполне точными, но все же существовало предположение, что полученные результаты более или менее верны.

Из опытов, однако, скоро выяснилось, что предположения, основанные на простой теории упругости, отнюдь не соответствовали действительности как в отношении максимального давления, так и в отношении характера разрыва. На самом деле цилиндры противостоят давлению, которое намного превышает предельное давление растяжения, и разрыв цилиндров, сделанных из стали обыкновенных марок, неизменно начинается с внешней стороны и переходит внутрь, и лишь весьма редко начинается изнутри и направляется наружу. Когда цилиндр разрывается таким образом, т. е. с наружной стороны вследствие

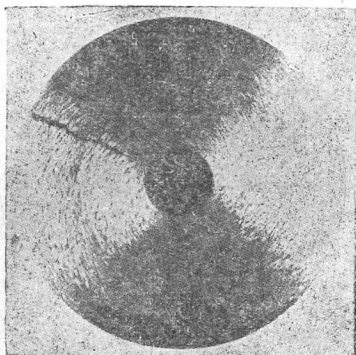


Рис. 19. Цилиндр из подвергнутой термообработке стали, разорванный внутренним давлением. Излом начался на внешней стороне поверхности, затем распространился внутрь по радиусу и потом остановился, немного не достигнув внутренней стороны.

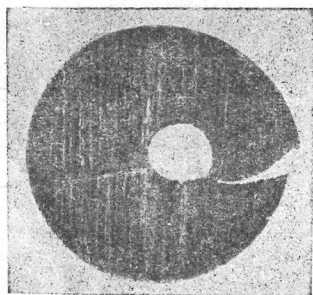


Рис. 20. Медный цилиндр, разорванный внутренним давлением. Разрыв пошел снаружи внутрь по поверхности сдвига, приблизительно образуя спираль.

действия внутреннего давления, необходимо предположить, что его наружная сторона испытывает постоянное растяжение, значительно превышающее то, которое можно было бы ожидать на основании вышеизложенного.

Рис. 19, 20 и 21 дают некоторое представление о разнообразных формах разрыва. Разрыв может идти внутрь почти на всем своем протяжении по радиальной поверхности, как показано на рис. 19, или же он может распространяться вдоль линий сдвига, образуя спираль, что показано на рис. 20 для медного цилиндра, или, наконец, разрыв может пойти сначала по одной поверхности сдвига, а затем по другой, как показано на рис. 21. В моих опытах получалось, что разрыв на внутренней части цилиндра идет всегда вдоль поверхности сдвига; в самом деле, на внутренней части цилиндра часто можно встре-

тить разрыв в последней стадии, идущий вдоль двух поверхно-

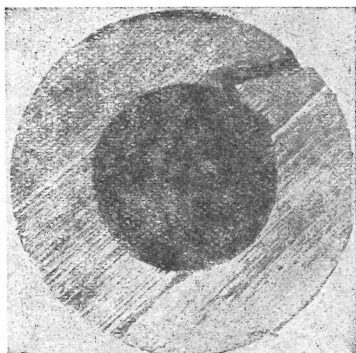


Рис. 21. Цилиндр из мягкой стали, разорванный внутренним давлением. Разрыв пошел снаружи внутрь, сначала по одной поверхности сдвига, затем по другой. Первоначально цилиндр имел внешний диаметр 5 см и внутренний 1,25 см. Внутреннее отверстие было растянuto до диаметра 3,125 см.

рыве у данного цилиндра оказалось $40\,000\text{ кг/см}^2$, причем максимальное увеличение внутреннего диаметра достигло 125%. Путем небольшого размышления мы можем уяснить себе, почему

сдвиг, наклоненных одна к другой под углом в 90° , так что с внутренней стороны отделяется треугольная призма, которая действием внутреннего давления может быть выброшена с значительной силой через открытую трещину. Цилиндр, показанный на рис. 22, разрушен при максимальном наблюдаемом мною внутреннем давлении, значительно превышающем сопротивление на разрыв. В данном случае я имел дело с куском незакаленной высокоуглеродистой инструментальной стали с сопротивлением на разрыв, равным примерно $10\,000\text{ кг/см}^2$, а удлинение образца при пределе упругости равнялось 25%.

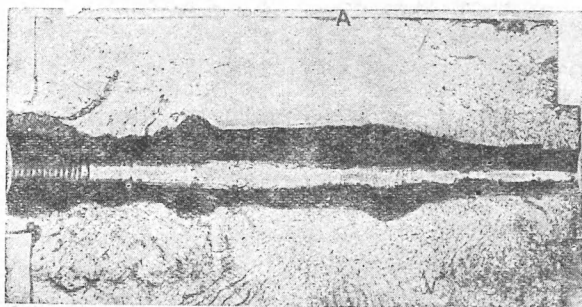


Рис. 22. Цилиндр из мягкой инструментальной стали, разорванный внутренним давлением в $40\,000\text{ кг/см}^2$. Разрыв начался на внешней поверхности в точке А. Увеличение внутреннего диаметра было примерно около 125%.

является возможным достичь давлений, во столько раз превосходящих сопротивления на разрыв. Большинство металлов, подвергаясь напряжению выше предела упругости, проходят в боль-

шей или меньшей степени через пластическое состояние, где напряжения, которые может выдержать металл, почти не зависят от удлинения. Этого состояния прежде всего достигает внутренняя часть цилиндра. По мере того как давление повышается, напряжение волокон, расположенных на внутренних окружностях цилиндра, уже не превосходит этого критического предела, но радиус той части, в которой преобладает критический максимум напряжения волокон, увеличивается; наружные же части цилиндра остаются ниже предела упругости. Вследствие поддержки внутренних слоев внешними внутренне слою не подвержены разрыву. С геометрической точки зрения ясно, что разрыв на внутренней поверхности в результате не дает уменьшения общей суммы упругой потенциальной энергии в металле, так как внутреннее давление действует в направлении, противоположном объемному сжатию, которое возникает при таком разрыве. Ни один из применяемых на практике цилиндров не может считаться геометрически совершенным, и после растяжения и разрыва, как показано на рис. 22, его внутренняя поверхность обычно покрывается целым рядом зарождающихся линий сдвига, где по местным условиям разрыв хотя и начался, но все же своевременно задержался вследствие только что указанных геометрических условий. Известны другие случаи, где благодаря поддержке тех частей металла, в которых сконцентрировалось наибольшее напряжение, удалось при обыкновенных условиях избежать возникновения разрыва; простейшим примером может служить технологический процесс волочения, из которого можно видеть, что максимальное удлинение вызывает разрыв только при некоторых совершенно определенных условиях.

По всем вероятностям, только вещества, могущие испытывать значительные пластические деформации, дают характерный разрыв на внешней поверхности. Если вещество хрупко, как например стекло, то, вероятно, разрыв начнется изнутри, т. е. более или менее в таком направлении, как предполагается первоначальной теорией. Очень трудно проследить такой разрыв в стекле, но в цилиндре из прозрачного желатина это явление может быть показано с полной наглядностью. Здесь мы легко можем видеть, как деформация, идущая изнутри, образует резко выраженную радиальную линию, начинающуюся у внутренней поверхности.

Стекланные цилиндры, так же как цилиндры из стали, противостоят давлению значительно больше, чем можно было бы заключить по теоретическим данным. Правда, сопротивление

стекла на разрыв при обыкновенных условиях редко доходит до 500 кг/см^2 , но в небольших стеклянных капиллярах неоднократно достигались давления в 1000 кг/см^2 . Гейдвиллер достиг даже столь изумительных результатов, как давление в 3000 кг/см^2 . Стекло при обыкновенных условиях не имеет предела текучести, который стоял бы много ниже точки разрыва, так что распределение напряжения и деформации согласно обыкновенной теории упругости должно очень точно выражать существующее соотношение вплоть до самой точки разрыва. То обстоятельство, что на практике вполне возможно достичь внутренних давлений, превышающих в шесть раз предел растяжения, ясно показывает, как далеки от истины критерии разрыва, сводящиеся к максимальному сопротивлению на разрыв или удлинению. Стеклянная трубка является очень ненадежной после того, как она раз уже подвергалась высокому давлению; она легко может сломаться под действием следующего, гораздо более низкого, давления. Причина этого совершенно ясна. В стекле под действием первого давления развивается внутреннее напряжение, а так как стекло представляет собой по существу не что иное, как очень вязкую жидкость, то при следующем своем применении при высоких давлениях оно уже будет ослаблено внутренней деформацией.

Предварительными исследованиями была затронута также и обратная проблема, а именно, состояние толстого полого цилиндра, подвергнутого с наружной стороны действию высокого давления (Б. 7). Этот опыт производился во время моих поисков относительного манометра. Манометр Тэта, в котором давление измеряется изменением внутреннего объема цилиндра, подверженного внешнему давлению, по своей форме, повидимому, может противостоять очень высоким давлениям не разрушаясь, и поэтому он представляется подходящим для этой цели.

Качественное поведение полого цилиндра, подвергнутого действию внешнего давления, в значительной степени зависит от отношения толщины стенок к внутреннему диаметру. Если стенки сравнительно тонки, то при более или менее значительных давлениях цилиндр деформируется, вдавливаясь иногда в виде одной складки, иногда в виде нескольких, в результате чего получается звездообразная фигура. Эта проблема является уже более или менее известной и может рассматриваться при помощи обычной теории упругости в связи с вопросами геометрической устойчивости. Давление, требуемое для того, чтобы произвести такого рода разрушение, сравнительно невелико, так что у нас не встретится затруднений при дальнейшем рассмотрении этой про-

блемы. Но если стенки толсты настолько, что цилиндр может противостоять высоким давлениям не вдавливаясь, то разрушение принимает вид простой пластической деформации металла, направленной к центру вдоль радиальных линий, причем геометрический рисунок попрежнему носит характер концентрических кругов, в которых отношение наружного диаметра к внутреннему увеличивается по мере продолжения пластической деформации. Если такой цилиндр употребляется как манометр Тэта, то очевидно, что он может применяться только при давлениях меньших, чем вызывающие пластическую деформацию. Поэтому различаются две области экспериментальной работы в зависимости от того, находится ли давление выше или ниже этого предела. Между этими двумя областями нельзя провести резкой грани; нижняя может постепенно переходить в верхнюю вследствие особого явления, подобного тому, которое было уже найдено в цилиндрах, подвергнутых внутреннему давлению, а именно — точка начала пластической деформации повышается, если предварительно было приложено очень высокое давление. Возможности для повышения предела текучести здесь открываются гораздо большие, чем для повышения предела упругости путем внутреннего давления. Это получается вследствие более благоприятных геометрических зависимостей, ибо пластическая деформация идет в таком направлении, что увеличивает отношение внутреннего диаметра к внешнему, так что последующие деформации встречают более сильное сопротивление. Предельное действие достаточно высокого внешнего давления заключается в том, что окончательно заполняется внутренняя полость. Мне приходилось наблюдать случаи, где давление, необходимое для того, чтобы заполнить окончательно полость, было в десять раз больше давления, необходимого для того, чтобы вызвать начало пластического течения, так что в цилиндрах, подвергнутых внешнему давлению, возможно увеличение предела упругости в десять раз, в то время как при внутренних давлениях такое увеличение возможно только в три или четыре раза.

В области, стоящей ниже обычного предела текучести, найдены большие гистерезисные эффекты. Это показано на рис. 23, где нанесено изменение внутреннего объема под действием последовательного цикла давлений с постепенно повышающейся амплитудой. На рис. 23, кроме того, ясно видно повышение предела текучести, а также эффекты гистерезиса и некоторые другие явления, например упрочнение благодаря старению после перенапряжения. Все эти эффекты качественно уже известны для напряжений другого рода, как например при испытаниях

на разрыв; несколько необычным моментом этих результатов является лишь значительность наблюдаемого эффекта. Были замечены случаи, в которых ширина гистерезисной петли сводилась к половине всей деформации в пределе текучести. Существование такого значительного гистерезиса убедило меня в том, что не следует рассчитывать на то, что манометр типа Тэта окажется удовлетворительным при давлениях, приближающихся к пределу упругости металла, и на самом деле я не думаю, чтобы какой-нибудь другой тип деформационного манометра был удовлетворителен при столь высоких давлениях.

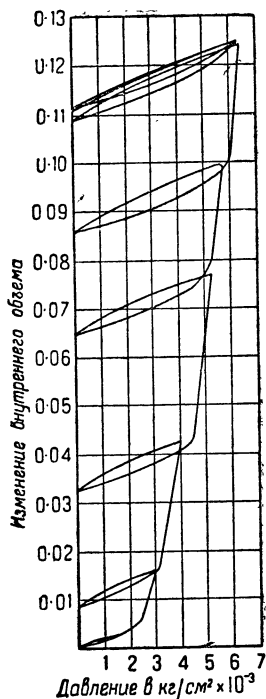


Рис. 23. Циклические изменения внутреннего объема стального цилиндра, подвергнутого наружному гидростатическому давлению.

В некоторых случаях, главным образом тогда, когда отношение внешнего диаметра к внутреннему велико и состав металла сложен, как например в инструментальных сталях с большим содержанием углерода, в противоположность почти чистому железу, явления могут быть гораздо более сложными, чем это изображено на рис. 23. Так, например, я наблюдал случай, в котором первоначальное увеличение внешнего давления сопровождалось первоначальным увеличением внутреннего объема. Я нашел также соответствующие явления в цилиндрах, подвергнутых внутреннему давлению, т. е. возможно, что, после того как толстый цилиндр подвергается сильному напряжению за пределом упругости под действием внутреннего давления, последующее изменение внутреннего давления вызовет вначале уменьшение внешнего диаметра. Очевидно, что такие необычные эффекты должны быть связаны с чрезвычайно сложной системой внутренних напряжений.

Максимальное внешнее давление, которому может противостоять полый цилиндр, не подвергаясь окончательному разрушению, является функцией свойств материала, а не начальных размеров. Этого, впрочем, можно было ожидать, так как цилиндр любого первоначального размера должен на пути к раз-

рушению, является функцией свойств материала, а не начальных размеров. Этого, впрочем, можно было ожидать, так как цилиндр любого первоначального размера должен на пути к раз-

рушению достичь наибольшего отношения внешнего диаметра к внутреннему. Правильность этого показывает то, что упрочнение во время пластической деформации при приближении к полному разрушению не играет решающей роли. Я нашел, что давление, вызывающее полное разрушение меди, равняется примерно $10\,000 \text{ кг/см}^2$, а давление, разрушающее бессемеровскую сталь, равняется $20\,000 \text{ кг/см}^2$. После того как началось пластическое течение, зависимость между внутренним диаметром и давлением становится приблизительно линейной.

Тот факт, что течение продолжается до тех пор, пока не произойдет полного разрушения при предельном давлении, является для нас непредвиденным и дает некоторые указания относительно распределения напряжения во время пластической деформации. Вероятное теоретическое предположение относительно течения заключается в том, что, пренебрегая эффектом упрочнения, можно считать, что пластическая деформация начинается с того момента, когда максимальное напряжение сдвига достигает определенной величины. В этом случае напряжение сдвига представляет собою разность между основными напряжениями R_r и θ_r . Теперь посмотрим, к чему нас приведет эта гипотеза. Согласно этой гипотезе мы имеем во время течения

$$R_r - \theta_\theta = K,$$

где K представляет собой разность напряжений при пластическом течении. Надо также учесть условие равновесия напряжений, которое может быть получено из равновесия полукруглого сектора под действием напряжения θ_θ , направленного перпендикулярно диаметру, и напряжения R_r , приложенного к изогнутой поверхности, которое, очевидно, равно

$$\int_{r_1}^r \theta_\theta dr = rR_r,$$

где r_1 — внутренний радиус, а r — текущее значение радиуса. Заменяя в этом уравнении величину θ_θ через R_r и исключая знак интеграла дифференцированием по r , мы получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dR_r}{dr} = -\frac{K}{r},$$

решение которого следующее:

$$R_r = -K \log \frac{r}{r_1},$$

но так как на внутренней поверхности $R_r = 0$, а на наружной поверхности $R_r = -P$ и $r = r_0$, то будем иметь

$$P = K \log \frac{r_0}{r_1}.$$

Из этого уравнения следует, что при данном внешнем давлении P для материала с пластичной постоянной K течение будет продолжаться до тех пор, пока внешние и внутренние диаметры будут удовлетворять вышенаписанному соотношению. В частности r_1 становится нулем только тогда, когда давление P становится бесконечным, но это противоречит опытам, из которых мы нашли, что отверстие всецело исчезает при конечном давлении. Другими словами, материал получается фактически менее прочным, чем мы предполагали, и разность напряжений, необходимая для того, чтобы вызвать пластическую деформацию после продолжительного течения, уменьшается, вместо того чтобы увеличиваться, как мы имели бы основание предполагать по некоторым явлениям упрочнения, протекающего при менее суровых условиях.

Увеличение предела текучести, вызванное пластической деформацией, относится только к данному типу напряжений. Если цилиндр, подвергшийся частичному разрушению от действия внешнего давления, подвергается и внутреннему давлению, то он будет разорван давлением, значительно меньшим того давления, которое разорвало бы его, если бы он предварительно не был уже частично разрушен.

Если полый цилиндр сделан из непластического материала, например из стекла, то явления разрыва будут совершенно иные. Такие цилиндры не подвергаются пластическим деформациям, и если их стенки достаточно толсты, то они не должны асимметрично разрушаться вследствие геометрической неустойчивости, из чего вытекает, что как будто цилиндр вообще не может сломаться. Я подвергал толстостенные стеклянные капилляры внешним давлениям в $25\,000 \text{ кг/см}^2$ и даже $30\,000 \text{ кг/см}^2$, причем не было заметно никакого непосредственного эффекта. Иногда такие цилиндры ломаются сами по себе через несколько дней после прекращения давления. Очевидно, это происходит от того, что в стекле образуются некоторые внутренние перенапряжения вследствие вязкого течения, вызванного давлением; вероятно, наблюдается при комнатных температурах какой-то остаток пластичности, свойственной высоким температурам. Если стеклянный цилиндр не является геометрически устой-

чивым, например, когда внутреннее отверстие находится не в центре, то он может раздавиться под действием внешнего давления, и если это давление высоко, то он рассыпается в мелкий порошок.

Стеклянная трубка, упомянутая в прошлом параграфе, вследствие своей абсолютной симметричности могла избежать поломки. Если полый цилиндр сделан не из аморфного материала, а из какого-либо кристаллического вещества, как например кварца, то симметрия отсутствует, и может произойти разрыв. Рис. 24 представляет собой фотографию кварцевого полого цилиндра после действия высокого внешнего давления (Б. 30). Цилиндр был сделан из двух кусков, вырезанных из одного кристалла кварца, в центре которых были высверлены отверстия, причем они затем были сложены согласно первоначальной ориентации двумя оптически плоскими поверхностями, как показано на рис. 24. Такой способ необходим, чтобы получить отверстие в середине кристалла. Затем на цилиндр надевалась резиновая трубка, и он подвергался действию внешнего гидростатического давления. Разрушение имеет две характерные особенности. При первом типе разрушения в различных частях цилиндра появляются мелкие трещины; в цилиндре, показанном на нашей фотографии, эти трещины появились при давлении в 6000 кг/см^2 . Это явление, повидимому, носит не столь резко выраженный характер и никогда не ведет к полному разрыву. Оно, очевидно, до некоторой степени связано с неудачным приложением одна к другой двух половинок кристалла согласно первоначальной ориентации. Второй вид разрушения еще не вполне исследован, но, поскольку я знаю, может считаться характерным для кристаллов. При давлении в 7500 кг/см^2 от внутренних стенок начинают отделяться необычайно мелкие частицы кристалла. Скорость отделения этих частиц зависит от величины давления. Для кварцевого цилиндра, показанного на рис. 24, давление в 12000 кг/см^2 , действовавшее приблизительно в течение 10 мин., было достаточным для того, чтобы целиком заполнить полость чрезвычайно мелким песком, причем диаметр внутренней полости увеличился примерно в три раза. Процесс может остановиться при любом данном давлении только тогда,



Рис. 24. Полый кварцевый цилиндр после действия на него внешнего давления. Первоначальный диаметр полости виден в точке А.

когда частицы начнут оказывать достаточное давление на внутренние стенки, чтобы предохранить их от внешнего давления. Если отделение осколков от стенок происходит с достаточной скоростью, то они отбрасываются с значительной энергией; например, эти осколки плотно внедрились в латунный прут, который однажды был помещен в полость.

Кварц во время процесса эрозии не испытывает пластических деформаций, так как никакого постоянного заметного изменения во внешнем диаметре не наблюдается.

Упругая деформация, которой подвергается кристаллический цилиндр, как например кварцевый, может быть вычислена из уравнения упругости. Деформация здесь гораздо сложнее, чем в изотропных материалах, она может рассматриваться как характеристная для кристалла пертурбация, накладывающаяся на явления, обычные для изотропного материала, значение упругих констант которого равно среднему значению упругих постоянных кристалла. Одним из эффектов кристаллической пертурбации является искажение площади поперечного сечения, причем происходит деформация первоначально круглых сечений в очертания, в большей или меньшей степени напоминающие трилистник. Эти добавочные явления деформации влекут за собой еще новые напряжения, из которых главным является напряжение сдвига, стремящееся изменить угол между осью и радиусом; это напряжение, совершенно не встречающееся в случае изотропных веществ, в кварце может достигать до 35% от максимального изотропного напряжения. Неожиданным результатом явилось то, что отделение частиц от внутренних стенок как будто бы не связано с этими добавочными напряжениями, но, повидимому, в значительной степени определяется изотропным напряжением. Эта теория в общих чертах была проверена измерением упругой деформации внутри цилиндра перед началом разрыва. Точность не была настолько велика, чтобы выделить чисто кристаллический эффект, но все же она показала, что среднее радиальное смещение соответствовало величине, которую можно было ожидать из расчета со средними постоянными.

Отрывание частиц на внутренней поверхности, повидимому, как-то связано с ориентацией внутренней поверхности относительно кристаллографических осей. Попытки разрушить естественные пустоты, которые иногда образуются в кристаллах кварца (так называемые „отрицательные кристаллы“), гранями которых являются естественные грани кристалла, при давлениях до 18 000 кг/см² были неудачны.

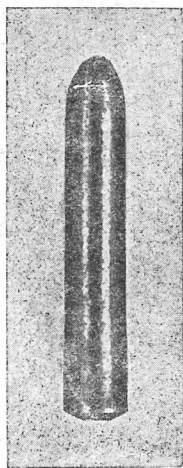
Были проделаны также опыты по раздавливанию сжатием полых цилиндров из кальцита, турмалина, полевого шпата, бари-та, порфира и наделзита. Все эти породы разрушались с отрыванием частиц точно таким же образом, как и кварц, но некоторые явления в них были отличны от явлений, наблюдаемых в кварце. Так, было замечено несколько случаев, когда разрыв центральных частей сопровождался постоянной пластической деформацией без растрескивания. Те же самые явления наблюдались и в двух других минералах, граните и известняке, которые в конечном итоге состоят из агрегатов микроскопических кристаллов. Полость в этих минералах целиком заполнялась осколками после часового воздействия давления в 5000 кг/см^2 .

Эти опыты имеют большой геологический интерес, так как они указывают на те глубины, в которых могут существовать пустые полости в земной коре. Относительно самого эффекта отрывания частиц можно предположить, что он тесно связан с некоторыми характерными явлениями в глубоких шахтах, где нередко можно найти толстые плиты горной породы довольно значительной величины, отделившиеся от окружающих стен. Глубина, рассчитанная на основании моих опытов с гранитом, значительно меньше тех глубин, которые были предварительно установлены опытами Адамса (Adams); его опыты производились, однако, не с применением гидростатического давления, а сжатием цилиндров из породы, вгоняемых в литые, поддерживающие обода из мягкой стали с помощью плунжеров из закаленной стали. Из вышеуказанного можно заключить, что употребление таких ободов могло играть очень значительную роль в отношении конечных результатов.

Мои работы, связанные с проблемами геологии, также побуждали меня произвести опыты по определению максимальной плотности, которая могла быть получена в различных сортах песка под действием давления до $30\,000 \text{ кг/см}^2$. Не было отмечено ни одного случая слипания частиц песка. После воздействия давления песок по своей плотности почти не отличался от первоначального материала, причем разность плотности не превышала $2,5\%$. Для желающих более подробно ознакомиться с этими опытами рекомендуется обратиться к первоисточникам.

О другом виде разрушения, характерном для высоких давлений, мы уже кратко упоминали в главе об аппаратуре. Это так называемый „пинч-эффект“. Условия, при которых может произойти этот вид разрушения, указаны на рис. 25. Сплошной

цилиндр подвергается давлению, действующему только на наружную цилиндрическую поверхность; края же остаются неподверженными давлению. Когда давление достигает величины, численно примерно равной пределу прочности при чисто растягивающей нагрузке, то части цилиндра обычно разрываются где-либо около середины и очень редко в зоне, примыкающей к сальникам. Впечатление создается такое, как будто цилиндр разорван растягивающей силой, приложенной непосредственно к его выступающим концам. После разрыва два отделившиеся конца выбрасываются давлением через сальник с значительной силой, в чем и заключается главная опасность такого разрыва. Если прут сделан из хрупкого материала, например стекла или стали, обладающей твердостью стекла, разрыв образует ясно выраженную плоскость, перпендикулярную к оси, но если прут сделан из материала, который до разрыва обладает текучестью, как например из мягкой стали, то получается значительное сужение площади в месте излома; вообще своим видом излом очень похож на тот, который получается при обыкновенном испытании на разрыв. Парадоксальным явлением в этом разрыве является тот факт, что если пренебречь трением в сальниках, то в направлении разрывающихся волокон не должно быть никакой действующей силы. То, что напряжение системы носит именно такой характер, является очевидным, но если требуются еще формальные



Ри. 25. Прут из мягкой стали разорванный вследствие пинч-эффекта.

доказательства, то их можно получить из теоремы упругости. Если взять ось Z вдоль оси цилиндра и соответственно выбрать другие координаты r и θ , то, пренебрегая явлениями на концах, мы легко увидим, что система напряжений, удовлетворяющая пограничным условиям, будет:

$$\begin{aligned} R_r &= -p, \\ \theta_\theta &= -p, \\ Z_z = R_\theta = R_z = \theta_z &= 0. \end{aligned}$$

Далее, из теории упругости можно вывести, что это и является фактической системой напряжений. Влияние, оказываемое сальниками, сводится к тому, что следует добавить еще напряжение сжатия Z_z , которое делает результаты опытов еще

более парадоксальными, так как разрыв фактически происходит при еще меньших напряжениях.

Хотя при пинч-эффекте нет продольно направленных напряжений, но тем не менее здесь имеет место продольное удлинение, величина которого выражается формулой:

$$\frac{\lambda P}{\mu (3\lambda + 2\mu)}.$$

Легко могло бы возникнуть стремление считать, что это удлинение является вполне достаточным объяснением разрыва. Однако на самом деле это не так просто, так как есть другие случаи, при которых совершенно очевидно, что удлинение не является решающим фактором при разрыве.

Один из наиболее простых случаев, где удлинение не определяет разрыва, изображен на рис. 26. Здесь изображен в разрезе стальной цилиндр, плотно пригнанный внутри эбонитовой трубки. В таком виде и то и другое помещается в цилиндр для давлений и подвергается гидростатическому давлению, действующему на всю внешнюю поверхность. Давления в несколько тысяч кг/см^2 достаточно для того, чтобы разорвать эбонитовую трубку, что показано на рис. 24 пунктирной линией. Разрыв здесь происходит так, как если бы в трубку был введен конус, растягивающий ее до точки разрыва. На самом деле, если мы задумаемся над этим, то поймем, что аналогия с конусом здесь вполне применима, так как совершенно очевидно, что если бы не было стального сердечника, то эбонитовая трубка дала бы усадку (вследствие ее сравнительно высокого коэффициента всестороннего сжатия) на гораздо большую величину, чем сталь. Таким образом, если придерживаться этой точки зрения, получается, что трубка действительно растягивалась за пределы тех размеров, которые она естественно приняла бы под действием давления, и поэтому разорвалась. Однако подсчет фактических напряжений и деформаций в эбоните (принимая во внимание коэффициент всестороннего сжатия стального сердечника) покажет, что каждое отдельное напряжение и деформация являются сжимающими, причем разрыв происходит несмотря на это обстоятельство.

Нетрудно в каждом специальном случае вывести путем интуиции вполне удовлетворительные заключения относительно на-

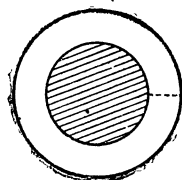


Рис. 26. Схема разрыва, происшедшего под действием гидростатического давления в кольце из твердой резины, когда оно поддерживается изнутри стальным сердечником.

блюдаемого разрушения, что было нами уже показано в пинч-эффекте и при раскалывании эбонитовой трубки, но трудно подвести все случаи под одну теоретическую точку зрения. На самом деле вполне возможно найти среди рассмотренных уже примеров случаи, которые опровергают всякую до сих пор серьезно предложенную теорию разрыва. Так, критерий максимального напряжения на разрыв расходится с пинч-эффектом и с разрывом эбонитовой трубки; также не соответствует он и разрыву цилиндров под действием внутреннего давления; критерий максимальной деформации при разрыве, или критерий максимального удлинения, не соответствует наблюдаемым условиям в эбонитовой трубке, снабженной сердечником, или в цилиндре, разорванном внутренним давлением. Критерий максимального напряжения или деформации сдвига не подходит для цилиндров, подвергнутых внешнему гидростатическому давлению. Далее, подробное рассмотрение вопроса показало, что ни один из этих критериев не оказывается действительным при использовании его в качестве критерия текучести, а не разрыва.

Что касается меня лично, то я отношусь очень скептически к тому, существует ли вообще какой-либо настоящий критерий разрыва. Например, достаточно очевидно, что характер разрушения полых цилиндров, подвергнутых внешнему давлению, резко отличается в отношении аморфных и кристаллических материалов. Я считаю, что мы не имеем права рассчитывать на какой-либо общий критерий разрыва хотя бы из-за исключительно разнообразной структуры различных сортов материала. Для уяснения многих явлений достаточно представить себе лежащие в основе вещества молекулы как небольшие жесткие частицы, в которых, в зависимости от их более или менее сложного рисунка, так или иначе расположены центры электрических или магнитных сил, объединяющие данное вещество в одно целое и придающие ему его характерные свойства. Когда вещество подвергается напряжению, то каждой отдельной молекуле приходится менять свое место соответственно с неправильными группировками соседних молекул, и, в зависимости от того, как тот или иной из местных силовых центров оказывается удаленным за пределы некоторой определенной величины, большей критической, может наблюдаться разрыв при самых разнообразных условиях.

Эти соображения, так же как и экспериментальные факты, суммированные выше, указывают, что мы должны пытаться установить критерий разрыва только в целях практического удобства для технических надобностей и что мы должны рассчитывать

на то, что такой критерий будет действителен только при ограниченном ряде условий, относящихся как к напряжению, так и к материалу.

Кроме рассмотренных нами до сих пор более или менее характерных типов разрушений при высоких давлениях, существуют также и другие виды разрушений, являющиеся в большей или меньшей степени результатами высокого давления, а именно, разрушения, вызванные действием водорода и ртути. При конструкции аппаратов для высоких давлений очень важно знакомство с такими разрушениями.

Амага³ в 1885 г. описал каскад ртути, выброшенный давлением в 4000 кг/см^2 через толстую стенку цилиндра для высоких давлений; толщина стенки равнялась 8 см, и цилиндр был сделан из мягкой ковanej стали, в которой нельзя было обнаружить никаких дефектов. Амага объяснял это явление тем, что ртуть была вытеснена через междумолекулярные поры стали. Совершенно очевидно, что это явление очень ограничивало практическое применение высоких давлений, и вследствие этого я занялся систематическим исследованием данного вопроса (Б. З). Я не был в состоянии повторить наблюдение Амага, но я убежден, что данный эффект произошел вследствие микроскопических дефектов в поковке, хотя Амага и утверждает, что пороков в стали не было. Тем не менее его объяснение является вполне естественным, потому что на металлургических заводах только в последнее время удается получить стальные болванки с совершенно однородной структурой. А тот факт, что Амага устранил это затруднение, снабдив другие аппараты более толстыми стенками, лишний раз подтверждает то же самое объяснение. Однако я нашел явление совершенно другого характера, наблюдаемое мною при давлении около 6000 кг/см^2 , а раз обнаруженное даже при 3000 кг/см^2 . Цилиндр из закаленной стали, наполненный ртутью, после действия давления раскалывался вдоль с радиальной трещиной. Цилиндры из стали, подвергнутой такой же термообработке, были в состоянии противостоять без разрыва давлению в $24\,000 \text{ кг/см}^2$ при применении в качестве передающей жидкости воды, глицерина, эфира или сероуглерода. Разрыв с ртутью происходит через несколько минут после приложения давления. Если цилиндр сделан из стали, не подвергнутой термообработке, так что его предел текучести достигается при давлениях меньших, чем у закаленной стали, то результаты действия давления, переданного стенкам ртутью, не будут отличаться от результатов давлений, при которых передающей жидкостью является вода. Это относится к тем опытам,

где действие давления продолжается только короткое время. Однако в одном случае цилиндр из мягкой стали с ртутью подвергался давлению в 4000 кг/см^2 непрерывно в течение трех недель, вслед за чем он был подвергнут давлению в $12\,000 \text{ кг/см}^2$, при котором и сломался без всякой предварительной пластической деформации, хотя нормально такой цилиндр должен бы был противостоять значительно более высоким давлениям и только затем сломаться после большой пластической деформации.

Объяснение этого явления затрагивает вопрос о химическом средстве ртути к железу. При обыкновенных условиях ртуть не смачивает железа, и амальгамировать железную поверхность ртутью очень трудно. Причиной этого является не отсутствие химического сродства между железом и ртутью, а то, что поверхность железа обычно загрязнена или покрыта пленкой окиси. Это можно доказать, если сломать железо под слоем ртути, при этом ртуть немедленно вступает в контакт с железом на месте свежего излома. Такая поверхность покрывается яркой амальгамой. Кроме того, такое амальгмирование можно распространить с поверхности вглубь, нагревая в течение нескольких часов амальгмированный ртутью кусок железа до температуры в 200° . Присутствие ртути внутри куса железа лучше всего обнаружить, разломав этот кусок. Количество ртути оказывается настолько мало, что не может быть обнаружено даже при помощи микроскопа, но оно придает месту излома грубозернистую структуру и характерный серебристый блеск. Исследование цилиндров, разорванных внутренним напряжением с ртутью, можно произвести, разломав их поперек так, чтобы получилось сечение, перпендикулярное к оси; такой излом всегда показывает амальгмированную полосу, идущую изнутри наружу и тянущуюся по обе стороны излома, вызванного давлением. Очевидно, что объяснение этого явления заключается в следующем: ртуть вгонялась внутренним давлением в поры твердой стали на внутренней стороне, где поры растянуты действием давления; раз проникнув внутрь металла, ртуть химически соединялась с ним, тем самым до некоторой степени ослабляя металл. Ослабление металла было наиболее значительно в тех местах, где вследствие каких-либо причин проникновение ртути было наибольшим; напряжения концентрировались в созданных таким образом зонах ослабления, раскрывая поры для еще более быстрого проникания ртути, так что получалось состояние неустойчивости, причем зона амальгмирования быстро продвигалась к наружной поверхности, вслед за чем и происходил

разрыв. Тот факт, что цилиндры из мягкой стали менее быстро подвергаются воздействию ртути, объясняется двумя причинами: во-первых, мягкая сталь менее подвержена воздействию ртути, нежели закаленная сталь, что можно доказать непосредственно при помощи опытов и что, несомненно, связано с тем, что плотность закаленной стали меньше плотности мягкой стали; во-вторых, начало пластического состояния мягкой стали достигается при давлении более низком, чем давление, необходимое для того, чтобы вогнать ртуть в поры мягкой стали, а при давлениях выше начала пластической деформации внутренние слои цилиндра из мягкой стали, вместо того чтобы расширяться, сжимаются от давления, так что ртуть не может проникнуть между порами. Тем не менее мягкая сталь все же под давлением подвергается воздействию ртути, что видно из опыта с цилиндром, подвергнутом давлению в течение трех недель.

Итак, можно предположить, что ртуть вызывает разрыв только в том случае, когда напряжение имеет тенденцию расширить металл и вогнать ртуть в поры. Отсюда вытекает, что сталь, подвергнутая гидростатическому давлению по всей своей поверхности, вовсе не подвергается воздействию ртути, и это, естественно, указывает нам на то, как именно надо применять ртуть в опытах с высоким давлением. Если ртуть содержится в отдельном сосуде, который подвергается давлению как с внутренней, так и с наружной стороны, то ртуть остается столь же инертной, как и всякая другая жидкость. Во всех тех случаях, когда ртуть употребляется в аппаратах для высоких давлений, необходимы большие предосторожности для того, чтобы ртуть не вывалась из сосуда и не вошла в непосредственное соприкосновение со стенками цилиндра, где деформация имеет характер расширения. Цилиндр, подвергнутый воздействию даже очень небольшого количества ртути, дает в конечном итоге разрыв иногда спустя довольно большой промежуток времени после окончания этого воздействия.

Эффект, до некоторой степени похожий на явления, вызываемые ртутью, получается, когда давление передается стенкам посредством водорода, который прорывается через стенки цилиндра, вызывая разрушение (Б. 47). При этом давление должно быть несколько выше, чем для ртути, а именно при комнатной температуре оно примерно равняется 9000 кг/см^2 . Кроме того, существуют еще некоторые особенности в деталях проявления этого эффекта. При первой же передаче давления посредством водорода газ начинает прорываться при давлении около 9000 кг/см^2 , причем водород выделяется с силой, напоминающей

взрыв, но отсюда еще не следует, что цилиндр должен быть обязательно разорван, и на самом деле я при помощи самого тщательного исследования не мог обнаружить место выхода водорода. При последующем неоднократном повторении давления начинает постепенно образовываться трещина довольно значительного размера. Воздействия водорода на сталь гораздо труднее избежать, чем воздействия ртути. Водород вгоняется давлением во все поры стального цилиндра. Кусок стали, подвергнутый таким образом действию водорода, постепенно им пропитывается, в результате чего получается значительная потеря прочности. Излом куска стали, разъединенного действием водорода, характерен своей грубозернистой структурой, что отличает его от мелкозернистого излома нормальной стали, подвергнутой термообработке. Такое воздействие водорода на сталь очень сильно ограничивает исследование его свойств при высоких давлениях, так как водород почти всегда до некоторой степени растворяется в передающей среде и сталь размягчается и ломается после недолгого употребления.

Возможно, что и другие газы могут оказывать подобное же воздействие. Так, я наблюдал, что разрыв, полученный вследствие долгого применения высокого воздушного давления, был очень сходен с разрывом, вызванным водородом, с тою только разницей, что эффект, вызванный воздухом, протекал гораздо медленнее. Производимые в настоящее время опыты показывают нам, что воздействие гелия очень сходно с воздействием ртути. Во всяком случае, гелий в качестве передающей давление среды вызывает разрыв, который не получается при передаче давления обычными жидкостями. Во всех моих опытах мне ни разу не пришлось столкнуться с таким давлением, которое „вгоняло“ бы в поры стали жидкости обычного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. MICHELS, „Proc. Roy. Acad. Amst.“, **31**, 55 (1928).
2. A. HEYDWEILLER, „Wied. Ann.“, **64**, 725 (1898).
3. E. H. AMAGAT, C. R., **100**, 633 (1885).

ГЛАВА V

ЗАВИСИМОСТЬ p - v - t В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

Введение. Зависимость p - v - t вещества охватывает целый ряд разнообразных явлений, которые часто рассматриваются в отдельности. Если наибольший интерес представляют вопросы давления, то вполне естественно измерять объем как функцию давления при какой-нибудь постоянной температуре. Такие измерения обычно рассматриваются как изучение сжимаемости или коэффициента сжатия. Если измерение коэффициента сжатия проводится при нескольких различных температурах, то считается, что результаты дают температурный ход коэффициента сжатия. Но если, вместо того чтобы измерять давление при нескольких различных постоянных температурах, мы будем измерять температуру при нескольких различных постоянных давлениях, то результаты могут рассматриваться как определенная характеристика термического расширения под действием давления. Далее, если измерение объема достаточно точно, чтобы дать вторую производную температуры, то можно применить следующее отношение:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -\tau \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$$

для изучения изменения c_p в зависимости от давления, так как путем интегрирования можно получить c_p в функции давления. С параметрами p , v , t также непосредственно связаны еще и некоторые другие эффекты, поддающиеся непосредственному измерению, например адиабатический коэффициент сжатия, отличный от изотермического, а также повышение температуры, сопровождающее адиабатическое сжатие. Эти величины не включают в себе ничего такого, чего нельзя было бы определить из зависимости p - v - t , а также из знания величины c_p , если только c_p представляет известную функцию температуры при атмосферном давлении. С другой стороны, существуют явления, для которых зависимость p - v - t представляет непосредственный

интерес, например характер влияния давления на температуру максимальной плотности воды.

С точки зрения термодинамики всякое вещество полностью характеризуется термодинамически, если известна зависимость p - v - t , а также и величина c_p вдоль некоторой линии (но не изотермы). Если мы будем считать c_p уже известной функцией температуры при атмосферном давлении, то для полной термодинамической характеристики вещества мы должны будем только определить, с достаточной точностью, зависимость p - v - t при всех давлениях и температурах. Рассмотрением этого вопроса мы и ограничимся в настоящей главе. Попытки получить эквивалентные результаты с помощью других способов, например способом, основанным на адиабатическом повышении температуры, сопровождающем сжатие, уже упоминались мною в историческом введении, а кроме того, они не дали сколь-нибудь значительных результатов, для того чтобы им стоило уделять внимание здесь.

В этой главе мы рассмотрим все данные, которые могут быть получены из соотношения p - v - t в жидкостях и газах. Мы считаем весьма интересными различные явления, связанные с критическими точками при давлениях более низких, чем интересующий нас интервал, но для того чтобы не слишком расширять нашу тему, мы, отчасти произвольно, будем рассматривать только те опыты с газами, которые производились при давлениях, превышающих 1000 кг/см^2 . Кроме того, в этой главе мы будем рассматривать только явления, связанные с существованием одной фазы вещества. В следующих главах будет рассмотрена зависимость p - v - t в двухфазной системе, т. е. явления плавления и превращения. В начале настоящей главы мы будем разбирать однокомпонентную систему, а затем очень кратко разберем двухкомпонентные системы — растворы и смеси, с которыми также производился ряд опытов.

Чаще всего для измерения коэффициента сжатия жидкостей употребляется вариант первоначального способа Кантона (Canton)¹, при котором жидкость заключена в большой шар, снабженный капилляром, с помощью которого удобно наблюдать изменение объема жидкости. Обычно давление передается жидкости при помощи ртутного столба в капилляре, так что ее объем определяется положением этого самого ртутного столба. Шар вместе с капилляром обычно подвергается внешнему давлению, которое должно быть равно внутреннему, но в ранних опытах с низкими давлениями шар и капилляр подвергались только внутреннему давлению. Ртуть может быть заменена каким-

нибудь другим веществом. В опытах Кантона передающей давление средой служил воздух из воздушного насоса. Если давление невелико, то положение ртути в капилляре определяется оптическим путем, для чего пьезометр помещается в толстостенный стеклянный сосуд, снабженный стеклянными окошками для наблюдения. Если давление слишком высоко для оптического наблюдения, то для определения положения ртутного столба употребляются различные приспособления, например указатель в виде волоса, плавающего на поверхности ртути, задерживающийся в самой высшей точке, которую и можно заметить по выключении давления (Тэт)². Или же внутренность капилляра может быть позолочена, причем наивысшая точка, достигнутая ртутью, определяется местом, до которого сходит позолота, растворившись в ртути (Кальете³, Тэт²). Недостатком таких установок является то, что по ним определить положение ртути можно только один раз. Карнацци (Carnazzi)⁴, однако, изменил этот способ, достигнув с ним возможности непрерывных отсчетов, протянув тонкую проволоку вдоль оси капилляра и измерив ее электросопротивление. По мере того как ртутный столб поднимается, в проволоке получается короткое замыкание, и ее сопротивление уменьшается. Затруднением при этом способе являются неправильности, вызванные капиллярностью. Компромисс между единичным и непрерывным способами отсчетов достигается при помощи вплавления в капилляр большого количества платиновых контактов; при этом измеряются давления, при которых происходит последовательное замыкание контактов по мере повышения столба ртути.

Вышеописанный способ был изобретен Тэтом и широко применялся Амага⁵ как для жидкостей, так и для газов. Если пьезометр применяется для газов, находящихся под высокими давлениями, то его необходимо снабдить некоторым видом „предкамеры“, в которой газ сжимается до нескольких сот кг/см^2 , прежде чем ртуть войдет в трубку с контактами. Совершенно очевидно, что для изучения давлений разного порядка необходимо запастись несколькими трубками различных размеров.

Если давление велико, то изменение в объеме становится столь значительным, что нет необходимости применять капилляр для его наблюдения. В этом случае применяются другие приспособления. Простейшим из них является использование самой жидкости, заключающейся в стальном цилиндре и подвергающейся давлению вталкиванием в цилиндр плунжера, причем производится измерение движения плунжера. При этом необ-

ходимо иметь плунжер без утечки, чего в сущности не так легко достигнуть. Такой способ употреблялся Парсонсом и Куком (Parsons and Cook) ⁶, а также и в целом ряде моих измерений, которые будут подробно описаны в дальнейшем. Вариантом этого метода является способ, применявшийся Перкинсом (Perkins) ⁷. При этом способе жидкость заключается в цилиндр, снабженный плунжером, движущимся через сальник, в котором по возможности устранена утечка. Все это устройство помещается в большую камеру для давлений и подвергается внешнему гидростатическому давлению. Плунжер движется до тех пор, пока не уравниваются внешнее и внутреннее давления. Сжатие вычисляется из смещения поршня. В простейшем случае для определения смещения поршня может служить скользящее по поршню кольцо, которое задерживается в высшей точке. По существу этот же самый способ я применял при измерении коэффициента сжатия ртути. Недостатком этого метода является, однако, то, что с ним можно сделать каждый раз только один отсчет. Эме ⁸ применял другой метод, при котором жидкость помещалась в сосуде, снабженном внутренним открытым клапаном или каким-либо эквивалентным устройством. Сосуд тем или иным способом подвергается внешнему гидростатическому давлению; Эме проделывал это, опуская сосуд в море, и ртуть выталкивалась через клапан до тех пор, пока внешнее и внутреннее давления не уравновесивались. Ртуть опускается на дно сосуда, причем количество опустившейся ртути может быть определено взвешиванием после выключения давления. Этот способ дает тоже только один отсчет за один раз; кроме того, он имеет тот недостаток, что является интегральным, т. е. регистрирующим суммарный эффект, так как будто давление повышается или понижается равномерно. Результаты, полученные Эме при помощи этого способа, были крайне неудовлетворительны, хотя способ при тщательно выверенных лабораторных условиях может дать хорошие результаты, и я вполне успешно применял его при одновременном измерении коэффициента сжатия воды и ртути.

Ясно, что коэффициент сжатия жидкости или газа, определенный с помощью какого-либо из описанных способов, является только кажущимся коэффициентом сжатия, и чтобы определить действительный коэффициент сжатия, необходимо внести поправку на деформацию в сосуде, содержащем жидкость. Правильный способ определения поправки был выработан только недавно, ранее же даже известные исследователи применяли совершенно неверные методы. Поправка сравнительно незначительна, если

вещество обладает высокой способностью сжиматься, как например газ, но при органических жидкостях она гораздо более значительна, а в случае исследования ртути в стеклянном сосуде поправка доходит до величины, превышающей половину всего измеряемого эффекта. Первоначальные попытки найти величину поправки основывались на теории упругости и шли по существу косвенным путем. Деформацию сосуда под действием гидростатического давления пытались вывести из известной деформации материала пьезометра под действием различных напряжений. Раньше недостаточно ясно представляли себе, что может дать теория упругости; например, было много обсуждений относительно деформации строго однородного и изотропного пьезометра, подвергнутого равномерному гидростатическому давлению с внутренней и внешней сторон. Были изготовлены сложные приборы, которые должны были способствовать разрешению этого вопроса, как например тщательно обточенный сферический пьезометр Реньо⁹. Непосредственный способ получить поправку был указан Бьюкененом (Buchanan)¹⁰, хотя его числовые результаты были далеки от истины. Амага¹¹ также пытался установить способ нахождения поправки, но не дал сколько-нибудь удовлетворительных результатов. В дальнейшем мы еще вернемся к этому вопросу в связи с коэффициентом всестороннего сжатия твердых тел. Необходимость знать поправку может быть устранена, если удовлетвориться разностью коэффициентов сжатия различных материалов; тогда, если кажущийся коэффициент сжатия двух различных жидкостей определен одним и тем же аппаратом, то коэффициент всестороннего сжатия пьезометра почти аннулируется при вычитании одного коэффициента сжатия из другого. В течение многих лет Ричардс давал свои результаты в виде дифференциального коэффициента сжатия.

Для того чтобы можно было полностью уяснить себе, что дифференциальный коэффициент сжатия действительно может быть получен указанным способом, мы даем расчеты, в согласии с которыми ведется исследование сжимаемости в обычном пьезометре, причем опыт производится таким образом, что пьезометр подвергается равному гидростатическому давлению как с внешней, так и с внутренней стороны. v_0 обозначает первоначальный внутренний объем шара пьезометра, l_0 — длину капилляра, первоначально наполненного жидкостью, S_0 — первоначальное поперечное сечение капилляра, а l — длина наполненного жидкостью капилляра, подвергнутого давлению. Предположим, что положение жидкости в капилляре измеряется при

помощи шкалы, вправленной в стекло капилляра, которая вследствие этого подвергается деформации вместе с самим капилляром. Тогда мы имеем: первоначальный объем жидкости:

$$v_{0l} = v_0 + l_0 S_0,$$

конечный объем жидкости:

$$v_{pl} = v'_0 + l S'_0,$$

где v'_0 и S'_0 — объем шара и его поперечное сечение, расширенные давлением.

Теперь, если твердое тело, из которого сделан пьезометр, является однородным и изотропным, то оно равномерно деформируется во всех направлениях, и мы имеем с достаточным приближением при низких давлениях:

$$v'_0 = v_0(1 - kp) \text{ и } S'_0 = S_0 \left(1 - \frac{2}{3} kp\right),$$

где k является коэффициентом всестороннего сжатия, вследствие чего $\frac{k}{3}$ будет коэффициентом линейного сжатия материала пьезометра. Отсюда

$$v_{0l} - v_{pl} = v_0 kp + l_0 S_0 - l S_0 \left(1 - \frac{2}{3} kp\right).$$

Мы должны теперь установить разность между действительным положением жидкости в капилляре и положением, показанным на деформированной шкале. Если мы будем считать, что l_R есть положение, показанное на шкале под давлением, тогда

$$l = l_R \left(1 - \frac{1}{3} kp\right).$$

Далее, $l_0 - l_R = \Delta l_R$, где Δl_R — смещение столба жидкости показанное на деформированной шкале. Теперь мы имеем:

$$\begin{aligned} v_{0l} - v_{pl} &= v_0 kp + S_0 \left[l_0 - l_R \left(1 - \frac{1}{3} kp\right) \left(1 - \frac{2}{3} kp\right) \right] = \\ &= v_0 kp + S_0 [\Delta l_R + l_R kp]. \end{aligned}$$

Положим $v_{pl} = v_{0l} (1 - k_1 p)$, где k_1 является коэффициентом сжатия жидкости. Тогда:

$$\begin{aligned} v_{0l} k_1 p &= (v_{0l} - l_0 S_0) kp + S_0 [\Delta l_R + l_R kp] = \\ &= v_{0l} kp + \Delta l_R S_0 (1 - kp), \end{aligned}$$

и окончательно имеем следующее выражение:

$$v_{01}(k_1 - k)p = \Delta l_R S_0 (1 - kp).$$

Следовательно, за исключением множителя $(1 - kp)$, изменение перемены положения жидкости по отношению к капилляру дает разность коэффициента сжатия жидкого и твердого тела в пьезометре. Множитель $(1 - kp)$ при давлениях в несколько сот $\text{кг}/\text{см}^2$ так близок к единице, что его второй член может не приниматься во внимание. Например, если мы измерили в стеклянном пьезометре коэффициент сжатия воды, который приблизительно равен $5 \cdot 10^{-5}$, причем коэффициент всестороннего сжатия пьезометра будет $2,5 \cdot 10^{-6}$, то ясно, что мы при давлении в $100 \text{ кг}/\text{см}^2$, пренебрегая разностью между $K_l - K$ и K_l , сделаем ошибку на $5^0/0$, в то время как, пренебрегая kp по сравнению с единицей, мы делаем ошибку только на $0,025^0/0$ при том же давлении.

Сжимаемость газов. Возвращаясь теперь к рассмотрению нашей прямой темы, мы должны отметить, что до Амага почти ничего не было сделано в области исследования веществ, являющихся в обыкновенных условиях газообразными. Амага измерил коэффициент сжатия H_2 , O_2 , N_2 и воздуха при давлениях до $3000 \text{ кг}/\text{см}^2$, причем он употреблял для этого метод ряда платиновых контактов в стеклянной трубке, который был уже достаточно подробно описан нами выше. Амага представил свои результаты в виде графиков зависимости произведения $p v$ от p . Если газ удовлетворяет закону Бойля, то отложенные значения дадут прямую линию, параллельную оси давления. В действительности хорошо известно, что при небольших объемах газ менее подвержен сжатию, чем этого требует закон идеальных газов, что происходит вследствие конечной величины молекул и их взаимодействия, так что $p v$ увеличивается с увеличением давления. Амага нашел, что после того, как различные первоначальные неправильности в интервале нескольких первых сот $\text{кг}/\text{см}^2$ будут сведены на-нет, увеличение $p v$ с давлением почти линейно. Увеличение $p v$ является наименее быстрым для H_2 , как этого и можно было ожидать. При давлении в $3000 \text{ кг}/\text{см}^2$ расхождение с законом для идеальных газов для O_2 очень значительно: его плотность при этом давлении примерно равна плотности воды при атмосферном давлении, тогда как, если бы в данном случае продолжал действовать закон Бойля, его плотность должна была бы быть в три раза больше.

В 1914 г. Констамм и Вальдстра (Kohnstamm а. Waldstra)¹² проверили работу Амага над H_2 при давлениях до 2200 кг/см^2 . Ниже 2000 кг/см^2 совпадение было вполне удовлетворительное; так, при 2000 кг/см^2 давление при равных объемах отличалось примерно на 8 кг/см^2 . Однако выше 2000 кг/см^2 расхождение стано- вилось больше и достигало 20 кг/см^2 при давлении 2200 кг/см^2 .

В 1929 г. Бартлетт, Купплес и Тримирн (Bartlett, Cupples а. Treasearn)¹³ изучили сжимаемость H_2 , N_2 и их смеси в пропор- ции 3:1 при давлениях до 1000 кг/см^2 и при температурах от 0 до 400° . Эта работа производилась в Лаборатории свя- занного азота, и главной целью ее было получить данные относительно реакции на аммиак. Были составлены обстоятель- ные таблицы объемов, точность которых, как утверждают авто- ры, равняется $0,2\%$. Кроме того, было найдено, что объемы смесей не могут быть вычислены по правилу аддитивности из объемов их компонентов, пока не будет достигнута температура 200° ; ниже этой температуры действительный объем может отличаться на $1,7\%$ (максимум) от вычисленного.

В настоящее время этому вопросу уделяется большое вни- мание, и проводится ряд опытов, и возможно, что в ближай- шем будущем Мичельс (Michels) в Лейдене и Кийс (Keyes) в Массачузетсе опубликуют работы по данному вопросу.

В 1923 г. я произвел ряд опытов со сжимаемостью так называемых постоянных газов (Б. 42, 44, 47). В данном случае я работал с пятью газами: H_2 , He, N_2 , A и NH_3 . Выработать надлежащий метод совершенно неожиданно оказалось весьма трудным. Вначале применялся простейший способ, при котором цилиндр, снабженный манганиновым манометром, наполнялся га- зом, предварительно сжатым до давления примерно в 2000 кг/см^2 , через отверстие, расположенное в верхней части цилиндра (как показано на рис. 9), и коэффициент сжатия выше 2000 кг/см^2 определялся измерением смещения поршня в зависимости от давления. Вследствие большой сжимаемости газов поправка на деформацию цилиндра при этом способе была невелика; этот метод был бы идеальным, не будь тут одного нежелательного явления, о котором мы уже упоминали: при давлениях, пре- вышающих 9000 кг/см^2 , водород разрывает сталь, проникая через поры металла. Весьма вероятно, что воздух и кислород производят тот же самый эффект, хотя явление в этом случае протекает гораздо более медленно. Затем применялся другой способ, при котором газ сжимался в тонком стальном капилляре с помощью ртутного столба, а положение ртути определялось измерением электрического сопротивления. Затруднение при

этом способе заключалось в плохом контакте между ртутью и сталью и в непостоянном влиянии поверхностного натяжения. В конце концов был принят метод, очень похожий на применявшийся для измерения коэффициента сжатия жидкости. Данный аппарат изображен на рис. 27. Газ под действием первоначального давления, равного 2000 кг/см^2 , вводится в помещенный в цилиндр для высокого давления цилиндрический сосуд B , дно которого закрыто открывающимся внутрь клапаном V , моей обычной конструкции. Нижний конец цилиндра закрыт пробкой с прикрепленным на ней манганиновым манометром G , а остальная часть цилиндра заполнена предварительно взвешенным количеством керосина, причем воздух был удален неоднократным эвакуированием во время заполнения. Верхняя часть цилиндра была закрыта движущейся пробкой обычного типа; давление производилось нажимом на пробку закаленным поршнем, приводимым в действие гидравлическим прессом. Весь аппарат, включая сюда и гидравлический пресс, который был специально сконструирован для данной цели, отличался несколько меньшими размерами, чем тот аппарат, которым я пользовался в большинстве моих работ с высокими давлениями. Способ действия прибора весьма прост. Сперва в цилиндр вталкивается пробка, увеличивая давление; когда давление в цилиндре достигает давления газа в сосуде, клапан открывается внутрь; начиная отсюда измеряется сжимаемость газа и керосина вместе, тогда как ниже этого давления смещение пробки определяет сжимаемость одного керосина. Величина коэффициента сжатия керосина может быть определена при помощи других методов, или могут быть проделаны специальные калибровочные опыты, в которых газ заменяется стальным сердечником, коэффициент всестороннего сжатия которого известен. Поправка на растяжение стального цилиндра под действием внутреннего давления очень невелика, не больше 1% при максимальном давлении в $15\,000 \text{ кг/см}^2$. Эта поправка была вычислена из теории упругости. Существуют опасения, что при этом способе может вкратиться ошибка вследствие растворения газа в керосине, но если такая ошибка и возможна, то она слишком мала, чтобы быть обнаруженной,

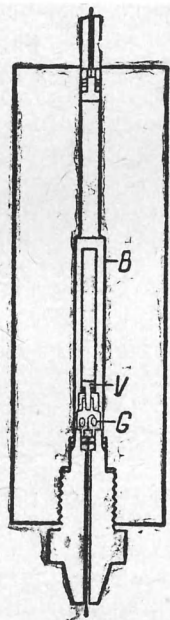


Рис. 27. Прибор для изучения сжимаемости газов по методу перемещения поршня.

так как объем всегда оказывался однозначной функцией давления, не зависящей от времени, в течение которого газ мог переходить в раствор или проникать путем диффузии из одной части аппарата в другую. Несомненно, что в керосине имелось некоторое количество растворенного газа, что можно заключить из того, что при измерении сжимаемости водорода водород из раствора действовал на сталь, вследствие чего сосуд после нескольких опытов с давлениями разъедался и в конце концов давал разрыв; ствол клапана, помещенный на дне сосуда, и стержень движущейся пробки в верхней части сосуда также разрывались, а в конце концов разрывался и внешний цилиндр. Ввиду этого результаты, полученные с H_2 , гораздо менее удовлетворительны, чем в отношении других газов. Тем не менее очень трудно изобрести способ для измерения объема H_2 при наивысших давлениях с точностью, которая может быть достигнута для инертных газов. Я лично еще не пытался работать в этом направлении. Указанный способ имеет еще большой недостаток, ограничивающий его применение, а именно: пользование керосином в качестве среды, передающей газу давление, делает измерение сжимаемости кислорода и воздуха невозможным вследствие опасности взрыва.

Сосуд наполнялся для достижения первоначального давления в 2000 кг/см^2 с помощью специального устройства, подробно описывать которое здесь не представляется необходимым. Количество газа определялось взвешиванием сосуда до и после наполнения. Газ брался из 'обычного баллона, давление в котором равнялось примерно 100 кг/см^2 ; оно при помощи двух усилителей повышалось до 2000 . Газ в баллоне не был абсолютно чист, количество примесей определялось химическим анализом, и приходилось прибегать к поправке, основанной на законе смесей для малых концентраций. Наиболее загрязненным газом оказался гелий, в котором была примесь N_2 , доходившая до 4% .

Опыты производились с максимальным давлением в $15\,000$ — $16\,000 \text{ кг/см}^2$, при трех температурах — в 30 , 65 и 95° . Однако данные в отношении влияния температуры не особенно точны, так что тут открывается обширное поле для дальнейших исследований. Крупным недостатком способа является то, что он дает изменение в объеме только за пределами 2000 кг/см^2 , так что для того чтобы получить абсолютные объемы, необходимо пользоваться данными других наблюдателей, которые имеются только для H_2 и N_2 . Для того чтобы получить точные объемы при давлении 2000 кг/см^2 для газов A , He и NH_3 , необходимо воспользоваться какой-либо экстраполяционной фор-

мулой, пригодность которой была бы предварительно доказана работами с низким давлением. Имеется вполне удовлетворительная формула для He, но для A и для NH_3 такой формулы нет, так что для этих газов мои измерения могут дать только изменения объема определенной массы за пределами 2000 кг/см^2 .

Результаты приведены в прилагаемых таблицах и графиках. На рис. 28 представлены объемы граммоллекулы в см^3 при давле-

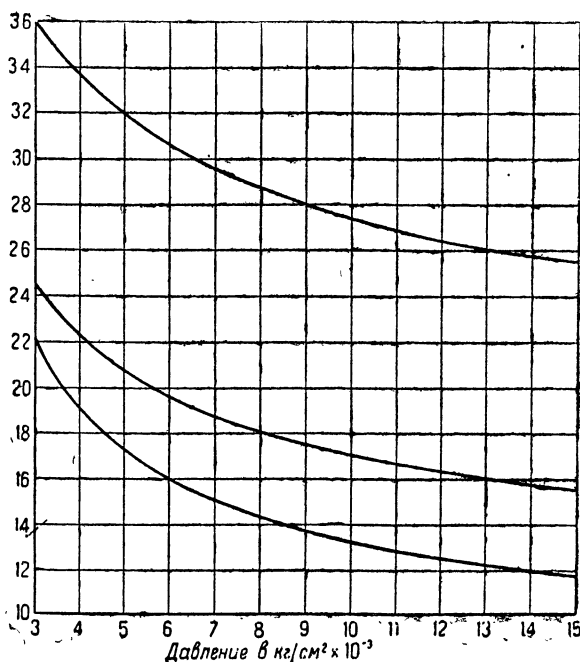


Рис. 28. Объем граммоллекулы (в см^3) как функция давления при 65° для азота, водорода и гелия. Кривые идут в порядке сверху вниз.

ниях выше 3000 кг/см^2 для N_2 , H_2 и He. На основании закона идеальных газов эти кривые должны быть тождественны для всех трех газов и должны являться частью равносторонней гиперболы. Если бы кривая, например, для N_2 являлась равносторонней гиперболой, то ее ордината упала бы от 36 при 3000 кг/см^2 до 7,2 при 15000 кг/см^2 , в то время как фактическая ордината при 15000 кг/см^2 равняется 25,4. Это весьма существенное расхождение с законом идеальных газов можно обнаружить также и другим путем, как это ясно из рис. 29, где произведение

$p\nu$ нанесено на график как функция давления. При 15 000 кг/см² объем N₂ более чем в 16 раз превышает объем, который N₂ имел бы, если бы он подчинялся закону идеальных газов; что касается H₂, то его объем превышает соответствующую норму более чем в 9 раз, а объем He — в 6 раз.

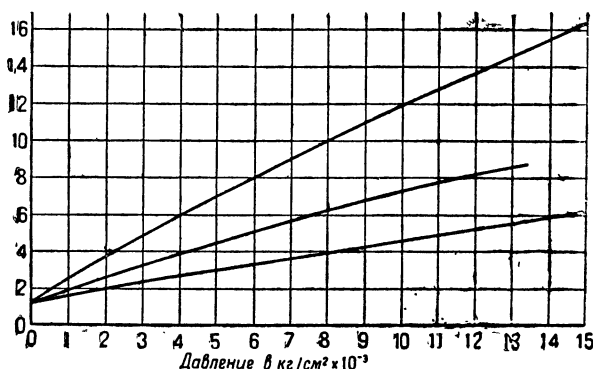


Рис. 29. Произведение $p\nu$ как функция давления для азота, водорода и гелия. Кривые идут в порядке сверху вниз.

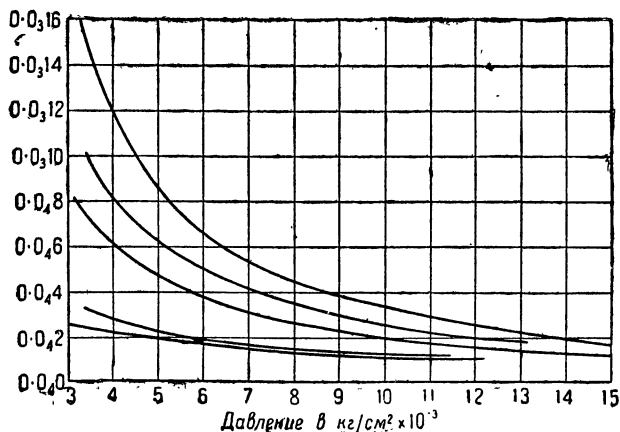


Рис. 30. Коэффициент сжатия $\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_\tau$ как функция давления. Гелий при 55°; водород при 65°; сероуглерод при 65°; вода при 65°. Кривые идут в порядке сверху вниз.

На самом деле, при этих высоких давлениях коэффициент сжатия рассматриваемых газов очень близок к коэффициенту сжатия обыкновенных жидкостей. На рис. 30 нанесен „мгновенный“

(истинный) коэффициент сжатия как функция давления для этих трех газов, а также для воды и CS_2 . Коэффициент сжатия этих пяти веществ в интервале давления $15\,000\text{ кг/см}^2$ изменяется меньше чем в два раза.

В первом приближении можно считать p - v линейной функцией давления, что, очевидно, значит, что зависимость между давлением и объемом может быть приблизительно выражена следующим образом:

$$p(v - a) = \text{const.}$$

Если бы это уравнение было абсолютно правильно, то a должно было бы иметь значение объема при бесконечно большом давлении. Однако при втором приближении зависимость p - v от давления является не линейной, и кривая оказывается вогнутой книзу. Если мы будем рассматривать вторую степень приближения, то уравнение изотермы может быть написано следующим образом:

$$p[v - (a - bp)] = \text{const.}$$

Отсюда ясно, что соответствующий объем $(a - bp)$ уменьшается с увеличением давления.

Перейдем теперь к деталям процессов при высоких давлениях; на рис. 31 нанесено изменение объема в см^3 на граммолекулу пяти газов, рассчитанное из начального давления 3000 кг/см^2 . Характерными и очень важными чертами этой диаграммы является пересечение некоторых кривых. Так, кривая аргона пересекается с кривой NH_3 примерно около 6800 кг/см^2 , а кривая азота пересекает кривую гелия при $12\,500\text{ кг/см}^2$; весьма вероятно, что существуют и другие пересечения за пределами давлений, показанных на диаграмме. Пересечения означают изменения относительного коэффициента сжатия. Так, прежде всего при давлении ниже 3000 кг/см^2 Не обнаруживает большую сжимаемость, чем N_2 , чего и можно было ожидать вследствие одноатомности Не и вследствие того, что его атом значительно меньше молекулы N_2 . Но при высоких давлениях наблюдается обратное: газ со сложными молекулами становится более сжимаемым, чем одноатомный газ. Вполне естественно связать это обратное явление с соответствующим фактором сжимаемости атома или молекулы, который проявляется в виде вогнутости книзу кривой p - v . Тогда значительный коэффициент сжатия при высоких давлениях в большинстве случаев естественно объясняется уменьшением объема, занимаемого атомами или молекулами, поскольку свободное пространство уже исчерпалось при

более низких давлениях. Итак, причина того, что при высоких давлениях система молекул N_2 становится более сжимаемой, чем система, содержащая равное число атомов гелия, кроется в том, что более сложная молекула N_2 является одновременно и большей по размерам и заключает в себе большую возможность дальнейшего сжатия, нежели простой атом He. Решающим фактором здесь, повидимому, является электронная структура. Разбирая случай A и H_2 при давлениях, заходящих за пределы давле-

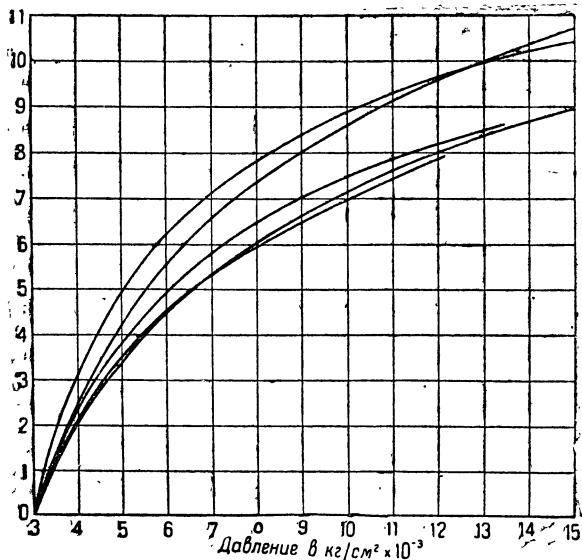


Рис. 31. Изменение объема граммолекулы (в $см^3$) как функция давления, рассчитанное из начального давления в 3000 кг/см^2 . При 10000 кг/см^2 порядок кривых, считая сверху вниз, следующий: гелий при 55° ; азот при 63° ; водород при 65° ; аргон при 55° ; аммиак при 30° .

ний, указанных на диаграмме, кажется весьма вероятным, что кривая аргона подымется и пересечет кривую водорода. При низких давлениях двухатомный H_2 более подвержен сжатию, чем одноатомный A , потому что молекула H_2 меньше, чем атом A ; также меньше и его соответствующий объем, но первоначальная большая сжимаемость H_2 исчезает при средних давлениях, когда свободное пространство исчерпано, и выше этих давлений A уже становится более подверженным сжатию благодаря наличию свободного пространства внутри сложной структуры атома аргона, имеющего 18 внеядерных электронов вместо двух у H_2 .

Точно так же можно объяснить и пересечение кривых А и NH_3 ; молекула NH_3 имеет 10 внеядерных электронов по сравнению с 18 у аргона и вследствие этого менее подвержена сжатию при высоких давлениях.

Наше заключение, что значительная часть коэффициента сжимаемости получается за счет сжатия самих атомов или молекул, подтверждается также выводами из различных уравнений состояния. На практике все эти уравнения были построены на основании данных, полученных Амага при давлениях до 3000 кг/см^2 , или же данных, относившихся к еще более низким давлениям. При этих давлениях сжатие молекул является относительно незначительным, и так как его при элементарном подходе обычно не рассматривают, то естественно ожидать, что данные уравнения состояния недостаточно учитывают это обстоятельство. Объемы, вычисленные на основании этих уравнений, экстраполированных до давлений порядка $15\,000 \text{ кг/см}^2$, являются слишком высокими, а коэффициенты сжатия слишком малыми. Такой характер имеют почти все предложенные до сих пор уравнения. В моей подробной статье дан цифровой материал в отношении этих уравнений. Однако следует сказать, что уравнение, предложенное Беккером (Becker)¹⁴ на основе данных Амага и специально предназначенное для применения, с помощью экстраполяции, при значительно более высоких давлениях, хорошо воспроизводит экспериментальные результаты для N_2 при давлениях до $15\,000 \text{ кг/см}^2$.

Измерение коэффициентов термического расширения газов при высоких давлениях не дало удовлетворительных результатов. Однако возможно составить некоторое общее заключение относительно термического расширения, а именно: коэффициент объемного расширения, выраженный в см^3 на граммолекулу, при повышении температуры на 1° , в интервале давлений от 3000 и до $15\,000 \text{ кг/см}^2$, уменьшается весьма мало, несмотря на десятикратное или даже большее уменьшение коэффициента сжатия в том же интервале давлений. С известной точки зрения это даже и не удивительно. На самом деле известно, что термическое расширение вещества влечет за собою прекращение линейной функциональной зависимости между атомными и молекулярными силами и смещением, причем термическое расширение веществ, в которых эта сила является линейной, равняется нулю. По мере того как при высоких давлениях молекулы сжимаются плотнее, можно рассчитывать на то, что эта сила будет отклоняться от линейного закона все в большей и большей степени, так что термическое расширение будет оставаться значительным

или же даже будет увеличиваться, что видно из данных, полученных для H_2 .

Интересно сравнить объем газов при высоких давлениях с объемом, вычисленным в предположении, что молекулы имеют постоянные размеры и расположены так, что находятся в непосредственном соприкосновении друг с другом. В табл. 1 показано расстояние между центрами молекул, вычисленное из наблюдаемых плотностей газа, предполагая, во-первых, плотную упаковку и, во-вторых, нормальную кубическую решетку.

ТАБЛИЦА 1

Сравнение молекулярных расстояний при высоких давлениях с молекулярными диаметрами

Вещество	Плотность при 15 000 кг/см ² и при 65°	Расстояние между центрами молекул		Диаметр молекул по кине- тической теории	
		Плотная упаковка шаров	Нормальная кубическая решетка	Закон Бойля	Длина свободного пути
Водород	0,1301	$2,79 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$2,72 \cdot 10^{-8}$
Гелий	0,340	2,87	2,56	1,98	2,20
Азот	1,102	3,89	3,47	3,56	3,80

В эту таблицу включены также диаметры молекул, вычисленные путем кинетической теории на основе закона Бойля, а также явлений внутреннего трения. Все эти диаметры имеют величину одного и того же порядка. Упаковка газов, подвергнутых сжатию, является наиболее плотной для N_2 и наименее плотной для He. Принимая во внимание тот факт, что кривые объема имеют плавный ход вплоть до максимального давления, трудно объяснить, каким образом объемы могут так приближаться к типу объемов жестких сфер, находящихся в тесном соприкосновении, иначе как предположив наличие действительного сжатия самих молекул.

Объемы при наивысших давлениях могут также дать нижний предел сжимаемости твердой фазы этих газов. Рассмотрим твердый водород H_2 при атмосферном давлении и при $-259,9^\circ$. Его плотность в данном случае будет равняться 0,076. Теперь представим себе, что на это твердое тело при $-259,9^\circ$ действует давление в 15 000 кг/см² и что оно при этом давлении нагревается от -259° до $+65^\circ$. Его плотность, конечно, непрерывно

уменьшается в течение последнего процесса как вследствие повышения температуры, так и вследствие прерывного увеличения в объеме во время плавления твердого тела и его перехода в аморфную подвижную фазу. Следовательно, плотность при -259° больше плотности при $+65^\circ$, где она равняется 0,1301 (при давлении в 15 000 кг/см²), и, следовательно, средний коэффициент всестороннего сжатия твердой фазы при $-259,9^\circ$ между атмосферным давлением и давлением в 15 000 кг/см² больше коэффициента всестороннего сжатия, который вызвал бы увеличение плотности от 0,076 до 0,1301. Это соответствует уменьшению объема до меньшего, чем 0,58 от первоначального, что означает более высокий средний коэффициент сжатия, чем у какого-либо из твердых тел или любой жидкости. В связи с этим следует указать, что относительный объем максимально сжимаемого твердого вещества, а именно Cs, при этом же самом давлении равняется 0,67; примерно такую же цифру дает наиболее сжимаемая жидкость: пентан. Тем же самым путем можно высчитать, что объем жидкого водорода при -252° уменьшается давлением в 15 000 кг/см² до объема меньшего, чем 0,54 от своего первоначального, и точно так же жидкий гелий при $-271,6^\circ$ сжимается давлением в 15 000 кг/см² до менее чем 0,43 от своего объема при атмосферном давлении. Поэтому вполне правдоподобно, что твердые фазы инертных газов являются твердыми телами, обладающими наивысшим коэффициентом всестороннего сжатия, а если рассуждать по аналогии с щелочными металлами, то твердый ксенон должен оказаться наиболее сжимающимся твердым элементом.

Из рассмотрения изменений внутренней энергии под действием давления могут быть получены интересные заключения относительно деформации атомов или молекул этих газов под действием давления, что видно из термодинамического соотношения:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau = -\tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau,$$

где E — внутренняя энергия.

Очевидно, что при низких давлениях знак $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ отрицателен. Объясняется это с физической точки зрения тем, что при низких давлениях притягательные силы больше отталкивающих, так что можно вообще сказать, что работа во время уменьшения объема при низких давлениях производится внутренними

силами и что внутренняя энергия уменьшается. Однако при достаточно высоких давлениях отталкивающие силы должны превалировать, и знак $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ должен быть обратным. В дальнейшем, при рассмотрении обыкновенных жидкостей и твердых тел, мы убедимся, что в пределах достижимых в настоящее время давлений это изменение знака на обратный фактически имеет место. Объем, при котором происходит это изменение знака, характеризует равновесие сил притяжения и отталкивания. Но при абсолютном 0° и при атмосферном давлении $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau = 0$ силы притяжения и отталкивания находятся в равновесии. Следовательно, с той степенью приближения, с которой средние молекулярные силы являются лишь функциями объема (что представляет собой достаточное приближение, если молекулы носят характер твердых структур), объем при комнатной температуре, при котором $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau = 0$, может рассматриваться как равный объему при 0° абс. и атмосферном давлении. Это предположение грубо оправдывается в отношении обыкновенных жидкостей и твердых тел, но в отношении газов оно еще далеко не проверено. Причина этого заключается в том, что производная $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_p$ остается весьма значительной на протяжении целого ряда давлений, а производная $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_\tau$ уменьшается так быстро, что $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ остается отрицательным до давления в 15 000 кг/см² при комнатной температуре, и средние силы продолжают быть притягательными. Но при давлении в 15 000 кг/см² при комнатной температуре объем приблизительно равен половине объема при 0° абс. и атмосферном давлении, где притягивающие и отталкивающие силы находятся в равновесии. Вследствие этого очевидно, что все атомы или молекулы настолько сжаты давлением в 15 000 кг/см², что их эффективная граница, т. е. область, в которой отталкивающие силы быстро принимают доминирующее значение, сжата меньше чем до половины объема при 0° абс. Это является наиболее характерным доказательством необходимости учитывать способность молекул к деформации или, другими словами, это доказывает невозможность приписать отдельной молекуле такой „закон действия силы“, который был бы независим от взаимодействия соседних молекул.

Сжимаемость жидкостей. Теперь мы вкратце рассмотрим способы, применяемые при измерениях коэффициентов сжимаемости жидкостей при обыкновенных условиях. Особое внимание необходимо уделить способу Ричардса¹⁵, получившему чрезвычайно широкое распространение. Его пьезометр имеет форму, показанную на рис. 32. Исследуемая жидкость заключается в большой стеклянный сосуд, верхний конец которого закрыт тщательно притертой пробкой. К нижнему концу сосуда прикреплен загнутый расширенный (как показано на рисунке) капилляр. В месте соединения более широкой части капилляра с трубкой находится платиновый контакт. Нижняя часть сосуда и капилляр заполняются ртутью до некоторой высоты, немного выше контакта. Весь прибор помещается в камеру для давления, и, после того как достигнуто температурное равновесие, давление повышается до тех пор, пока вследствие сжатия жидкости в сосуде и ртути не прервется контакт между платиной и ртутью. Затем давление слегка понижается до тех пор, пока не восстановится контакт, причем это давление регистрируется.

Затем аппарат открывается и вводится добавочное, предварительно взвешенное количество ртути, вслед за чем можно повторить весь опыт, отмечая новое давление, при котором создается и прерывается контакт. Это можно повторять сколько угодно раз при любых давлениях. Опыт может также производиться и с другими жидкостями, в частности весь пьезометр может быть заполнен ртутью. В конечном итоге получаются данные следующего характера: известное число граммов разных жидкостей A или B или C плюс известное число граммов ртути при определенном давлении занимают тот же самый объем, как и известное число граммов одной только ртути.

Эти данные имеются по отношению к целому ряду различных давлений. Отсюда мы можем сразу найти разницу в объеме под давлением различных жидкостей и некоторого количества ртути, равного им по объему при атмосферном давлении; необходимо только сделать поправку на сжатие той части ртути, которая добавляется при изменениях давления. При давлении в 100 кг/см^2 эта поправка составляет только $0,04\%$, так что при давлении до нескольких сот кг/см^2 измерение по способу Ричардса дает прямо (в пределах небольшой ошибки в один процент) разность



Рис. 32.
Пьезометр
Ричардса
для измерения
дифференциального
коэффициента
сжатия.

между коэффициентами сжатия жидкости и ртути, не требуя знания коэффициента всестороннего сжатия пьезометра. Если коэффициент сжатия ртути приблизительно известен, то нетрудно приближенно вычислить поправку и дать разницу коэффициентов всестороннего сжатия с большою точностью. Этот способ употреблялся Ричардсом при исследовании сжимаемости целого ряда жидкостей при давлениях до 500 кг/см^2 , причем температура во всех случаях равнялась 25° . Количество прибавляемой ртути тщательно выбирается таким образом, чтобы произошел контакт точно при давлениях в 100, 300 и 500 кг/см^2 . Для тех веществ, у которых данный эффект обладает достаточной величиной при таких небольших давлениях изменение коэффициента сжатия в зависимости от давления определяется из этих разностей, причем должны применяться всевозможные предосторожности. Стекло пьезометра дает гистерезисный эффект аналогично с хорошо известными температурными гистерезисными эффектами в термометрах. Для того чтобы устранить или свести к минимуму эффекты такого рода, необходимо, чтобы порядок работы всегда был один и тот же. При одном опыте Ричардс для того, чтобы уничтожить эффекты гистерезиса, заменил стеклянный пьезометр стальным, но преимущества такого пьезометра оказались не столь значительными и не оправдали больших трудностей при проведении опыта.

Ричардс и его ученики с помощью этого метода исследовали сжимаемость 75 жидкостей при давлении до 500 кг/см^2 и при 25° . Этот способ может также применяться и для измерения коэффициента всестороннего сжатия твердых тел. Для этого достаточно заменить часть жидкости в пьезометре твердым телом; таким путем Ричардс измерил коэффициенты всестороннего сжатия целого ряда элементов. Очевидно, что если опыт производится с твердым телом, то точность гораздо меньше вследствие меньшего коэффициента всестороннего сжатия твердых тел, а также вследствие того, что коэффициент сжатия ртути может быть в настоящем случае намного больше, чем искомый эффект, который получается из разности. Кроме Ричардса этот метод применялся еще целым рядом других исследователей¹⁵, главным образом, при изучении сжимаемости растворов. Давление при этих работах доходит до 1500 кг/см^2 . При более высоких давлениях применение этого способа встречает целый ряд затруднений, например: оказывается невозможным удачно впасть в стекло обыкновенный платиновый контакт, так как стекло ломается вследствие разницы в коэффициентах всестороннего сжатия; гистерезис и упругие последствия становятся более зна-

чительными при высоких давлениях, и подсчет наблюдаемых результатов становится более сложным вследствие увеличения поправки на коэффициент сжатия ртути.

Среди исследований сжимаемости жидкостей, предшествовавших моим работам, наибольший интервал давлений был в опытах Амага. По существу метод его был тот же самый, что и при измерении коэффициента сжатия газов; разница была только в том, что отсутствовала большая „предкамера“ для предварительного сжатия газов. При давлениях до 1000 кг/см^2 употреблялся оптический метод наблюдения; в интервале давлений от 1000 до 3000 кг/см^2 применялся электрический контактный метод. Амага произвел исследование воды и двенадцати других жидкостей. Те же самые 12 жидкостей были измерены и в моих опытах при давлениях до 12000 кг/см^2 ; числовые результаты мы разберем в дальнейшем.

В моих опытах с высокими давлениями оказалось невозможным употреблять методы, пригодные для более низких давлений, так что были изобретены новые способы, или, вернее, были сделаны новые усовершенствования старых. Сначала мы рассмотрим методику, а потом разберем и полученные результаты.

Одним из моих первых опытов была попытка измерить коэффициент сжатия ртути при помощи несколько видоизмененного способа Перкинса, уже достаточно подробно описанного на стр 12 и 106. Основная предпосылка этого метода заключается в том, что плунжер должен свободно скользить и не давать утечки, что совершенно, очевидно, не было достигнуто в аппаратах типа Перкинса, так как его коэффициент сжатия, даже для такой сильно сжимающейся жидкости, как вода, оказался на 250% выше действительного. Видоизмененный пьезометр для ртути показан на рис. 33. Плунжер P представляет собой стержень, имеющий $0,15 \text{ см}$ в диаметре, притертый внутри отверстия с зазором в $0,0005 \text{ см}$. Для того чтобы насколько возможно избежать утечки, плунжер скользит в верхнем конце E , через сальник, содержащий вязкую смесь из мелассы и глицерина, отделенную слоем ртути для того, чтобы не произошло смешения вязкой жидкости с жидкостью, передающей давление. Перемещение поршня измерялось с помощью передвижного латунного кольца D . Весь аппарат помещался

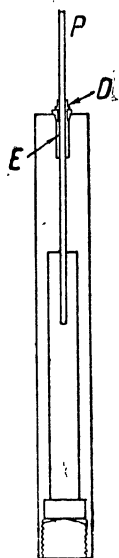


Рис. 33.
Пьезометр
для исследова-
ния сжимаемо-
сти ртути
по методу
перемеще-
ния поршня.

в камеру для высоких давлений, и положение кольца D наблюдалось после каждого опыта. С помощью этого аппарата был измерен коэффициент сжатия ртути при давлениях до 6200 кг/см^2 . Совпадения в пределах этого интервала с величинами, установленными позднейшими, более точными методами, были вполне удовлетворительны, а точность была достаточна для того, чтобы разрешить возникший в это время главный спорный вопрос относительно того, насколько значительно уменьшается сжимаемость ртути с увеличением давления. Этот способ имеет то неудобство, что каждый раз может быть произведен только один отсчет, но это не создает серьезных затруднений, если подготовка к следующему опыту может быть сделана достаточно быстро.

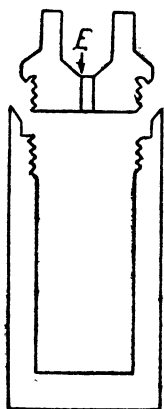


Рис. 34. Пьезометр, с помощью которого определялся коэффициент сжатия воды и ртути видоизмененным методом Эме.

Более серьезным возражением является то, что, повидимому, нет возможности внести поправку на небольшую утечку через поршень; в обычно употребляемых аппаратах ошибка вследствие этого доходит до 2 или 3%; по всей вероятности, ее можно было бы уменьшить более тщательной конструкцией.

Следующий испробованный мною способ дал возможность измерить коэффициент сжатия воды и ртути при давлениях до $12\,000 \text{ кг/м}^2$ (Б. 56). Это было видоизменением метода Эме⁸, уже описанного на стр. 13 и 106. Результаты, полученные Эме, так же как и результаты Перкинса, содержали большую ошибку. По всей вероятности, большая часть ошибки Эме происходила от больших капель ртути, остававшейся в устье отверстия, через которое она вводилась в пьезометр. Ошибка может быть уменьшена, если сделать отверстие очень небольшим, для чего в моих опытах в качестве устья употреблялось тонкое продольное углубление, проделанное в стальной булавке E , вставленной в отверстие верхней части пьезометра, как показано на рис. 34.

При применении этого метода к высоким давлениям следует рассмотреть два важнейших вопроса. Во-первых, желательно заменить стекло, из которого обычно делается пьезометр, более изотропным материалом, менее подверженным гистерезису и другим искажающим эффектам, так как я уже обнаружил с помощью непосредственного измерения, что упругая деформация стекла при давлении не свыше 6000 кг/см^2 может вслед-

ствие этих эффектов иметь неправильности, доходящие даже до 4⁰/₀. Естественным образом мысль останавливается на стали как на материале, могущем заменить стекло. Ее коэффициент всестороннего сжатия примерно в четыре раза меньше стекла, и она благодаря отжигу может быть освобождена от внутренних напряжений, причем точные измерения показали, что даже лист котельного железа имеет одинаковый коэффициент линейного сжатия во всех направлениях. Во-вторых, поправка на сжимаемость вводимой ртути сравнительно велика, так что для получения точных результатов определение величины этой поправки становится совершенно необходимым. Поправка приблизительно пропорциональна давлению, так что в измерениях при давлениях, доходящих только до 500 кг/см², поправка на сжимаемость будет не более 0,2⁰/₀, в то время как при давлении в 12 000 кг/см² она доходит до 3,5⁰/₀. Это затруднение было устранено тем, что выполнялись две серии наблюдений. В одном случае пьезометр почти целиком заполнялся водой, и затем вводилась ртуть, в результате чего получался коэффициент сжатия воды с некоторой поправкой на сжимаемость ртути; во втором — пьезометр почти целиком наполнялся ртутью, вслед за чем вводилась вода в небольшом количестве, в результате чего определяется коэффициент сжатия ртути с поправкой на сжимаемость вводимой воды. Комбинируя оба способа измерения, можно найти коэффициент сжатия как воды, так и ртути из двух серий уравнений. Деформация стального пьезометра, очевидно, влияет на результат, и поэтому необходимо точно знать коэффициент всестороннего сжатия стали. Последнее было определено с помощью отдельных точных опытов и будет описано позднее.

С помощью этого метода была изучена сжимаемость воды и ртути до 7000 кг/см² при 0° и до 11 000 кг/см² при 22°. Затвердевание под давлением как воды, так и ртути ограничивало применение более высоких давлений. Свойство воды замерзать под высоким давлением при температуре выше 0° до этой работы еще не было известно и впервые было установлено в связи с неправильностью результатов, полученных при исследовании сжимаемости при высоких давлениях. Затвердевания следует избегать, потому что напряжения, появляющиеся в стальных частях пьезометра вследствие внезапной перемены объема, дают довольно большие неправильности при дальнейшем течении опыта. Это, очевидно, объясняется некоторыми остаточными деформациями стали.

Нет оснований предполагать, что этот способ не может быть применен к другим жидкостям, и я считаю, что с ним

могут быть получены столь же точные результаты и что он является столь же удобным, как и способ Ричардса. Кроме того, этот способ имеет определенные преимущества перед способом Ричардса для применения при высоких давлениях. Он имеет целый ряд достоинств в тех случаях, когда требуется произвести несколько измерений коэффициента сжатия с помощью простых аппаратов при температуре, близкой к комнатной. Но для большого числа измерений этот способ имеет определенный недостаток (как и многие другие способы), так как дает только один отсчет показаний для каждой установки. Кроме того, он неудобен при температурах, намного отличающихся от комнатной; выжидание температурного равновесия после каждой отдельной установки заставляет непроизводительно тратить массу времени.

Следующая моя работа (Б. 11) производилась методом непрерывных отсчетов, который был уже довольно подробно описан в применении его к газам. Здесь коэффициент сжатия вычисляется из смещения поршня, производящего давление. Цилиндр для давлений снабжен измерителем давления, представляющим собой манганиновую катушку, а исследуемая жидкость помещается в особом сосуде, где она отделена ртутью от жидкости, передающей давление. Движение поршня учитывает сжимаемость жидкости в сосуде, ртути и передающей жидкости, а также деформацию всего цилиндра.

Различные побочные эффекты могут быть устранены посредством вспомогательных измерений или заменой жидкости куском стали, коэффициент всестороннего сжатия которой определен каким-либо другим способом. Ошибка, которая, однако, не может быть определена этим путем, заключается в изменении поперечного сечения цилиндра под давлением. Эта поправка может быть вычислена только из теории упругости, и в большинстве случаев при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ она составляет примерно 1% . Гистерезисные эффекты в стальном цилиндре играют здесь гораздо более значительную роль, чем для газов. Во избежание их необходимо перед измерением подвергнуть цилиндр неоднократному упрочняющему воздействию давления и затем применять способ средних отсчетов с увеличением и уменьшением давления. При тщательных предосторожностях с одной установкой аппарата можно достичь почти предельной точности, причем положение поршня может измеряться обыкновенным микрометром, точность которого равняется примерно $0,0005\text{ см}$ при ходе в 5 или 7,5 см. Все измерения коэффициента сжатия с помощью этого метода производились двумя

независимыми друг от друга заполнениями аппарата с промежуток времени между ними в месяц и даже больше. Определение таким путем коэффициента сжатия совпадало в пределах 0,1 или 0,2%, а коэффициенты термического расширения, вычисленные из этих данных для интервалов температур в 20°, расходились лишь на 2%.

Двенадцать жидкостей, измеренных этим способом, были как раз теми же, которые исследовал Амага. Такой выбор был сделан для того, чтобы проверить отсчеты на протяжении обычного интервала давлений до 3000 кг/см² сравнением с данными Амага, а также и вследствие того, что метод, основанный на смещении поршня, не является особенно чувствительным при низких давлениях, и оказалось желательным дополнить мои измерения более чувствительными измерениями Амага. Для того чтобы повысить чувствительность при низких давлениях, было произведено несколько независимых отсчетов в интервале давлений между атмосферным и 2500 кг/см², причем ступени давления брались короче, чем это обычно делается для более значительных интервалов. Следует признать, что метод смещения поршня оказался неприспособленным к измерениям для получения точных результатов в интервале давлений ниже 500 кг/см². Однако отсюда еще не следует, что этот способ не будет пригоден при низких давлениях, если для этих целей будет сконструирован специальный аппарат.

Я полагаю, что из когда-либо употреблявшихся до настоящего времени методов способ смещения поршня для определения зависимости p - v - t является наиболее простым и быстрым, хотя и он в некоторых отношениях нуждается в усовершенствовании. Поправка на передающую жидкость является по отношению к общей сумме эффекта чрезмерно большою, а выяснение способа наилучшего устранения ошибки гистерезиса требует сложных исследований эмпирического характера. Но наибольшие затруднения с этим методом встретились в связи с температурными эффектами. Термическое расширение определяется из измерения давления в функции температуры при постоянном смещении поршня, или из разницы двух изотерм, причем и в том и в другом случаях аппарат сконструирован таким образом, что измерительная катушка подвергается тем же температурным изменениям, что и измеряемая жидкость. Легко заметить, что в конце интервала высоких давлений точность, с которой может быть выведена разность давлений при двух различных температурах (полученная из измерения сопротивления) может серьезно пострадать вследствие небольших откло-

нений зависимости сопротивления от давления в связи с изменением температуры. Источник ошибки был насколько возможно устранен специальной калибровкой катушки при различных температурах, но точность калибровки в лучшем случае ограничена в отношении давления, так что точность, с которой может быть измерен коэффициент термического расширения, значительно меньше точности измерения коэффициента сжатия. Поэтому исследования термического расширения жидкости, проведенные при помощи этого способа, легко могут обладать систематической ошибкой. Тем не менее относительные коэффициенты термического расширения различных жидкостей должны быть правильными, так как дифференциальное расширение зависит только от чувствительности манометра сопротивления, которая является весьма значительной в отличие от абсолютной точности, более низкой. Так как характер термического расширения при высоких давлениях представляет со многих точек зрения совершенно исключительный интерес, я сделал попытку найти другие способы, позволяющие произвести более точные определения.

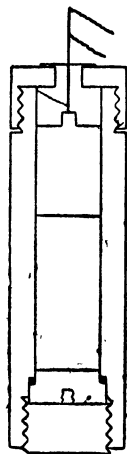


Рис. 35. Пьезометр типа скользящего поршня.

Первый из этих способов оказался не вполне подходящим для желаемой цели, но все же он представляется достаточно ценным, чтобы о нем стоило здесь упомянуть (Б. 64). Он представляет собой по существу вариант плунжерного способа Перкинса. В нем имеются две главнейшие особенности: во-первых, плунжер пригнан с большой точностью во избежание ошибки от утечки, и, во-вторых, он приспособлен для непрерывных отсчетов, так что после каждого воздействия давления не приходится открывать цилиндр для отсчета. Пьезометр показан на рис. 35. Поршень имеет тот же диаметр, что и цилиндр, примерно около 1 см, и построен так, чтобы подходить к отверстию с точностью до 0,000025 см. Такая точная пригонка стала возможной только недавно, благодаря усовершенствованию техники обточки. Положение поршня при любом давлении измеряется при помощи электрического приспособления; проволока, обладающая высоким сопротивлением, прикрепляется к плунжеру и скользит вдоль контакта, накрепко прикрепленного к цилиндру, причем проволока электрически изолирована от него. Разность потенциалов между скользящим контактом и другой клеммой, прикрепленной к концу проволоки, когда по ней прохо-

дит ток определенной силы, измеряется потенциометром. Отсюда может быть определена длина проволоки между неподвижным и скользящим электродами, а также и положение поршня. Употребление потенциометра устраняет ошибку от контактного сопротивления. Способ этот удивительно чувствителен и позволяет производить отсчеты даже с большей точностью, чем измерения длины световых волн, так что можно сказать, что он относится к тому же самому порядку чувствительности, что и способ интерференции.

Вследствие крайней чувствительности прибора цилиндр можно устроить сравнительно очень небольшим, так что его можно монтировать в особый цилиндр отдельно от манганинового манометра, как это и делается в большинстве моих других работ, но что не осуществимо при измерениях коэффициента сжатия с помощью смещения поршня. Следует отметить, что цилиндр, содержащий измерительную катушку, может сохранять постоянную температуру, в то время как температура жидкости изменяется. Таким образом устраняется ошибка, вызываемая изменением температуры измерительной катушки. Аппарат дал вполне удовлетворительные результаты при измерении изотермического коэффициента сжатия, а также и при исследовании объемных изменений, сопровождающих некоторые полиморфные превращения при постоянной температуре; в этой области он, несомненно, полезен, но, к сожалению, он не пригоден для тех точных измерений, для которых он предназначался, а именно, для измерения коэффициента термического расширения при высоких давлениях. Причина этого лежит в том, что при изменении температуры, с которым связано измерение коэффициента термического расширения, цилиндр пьезометра отзывается на повышение температуры раньше поршня, и в течение этого периода температурного несовпадения происходит некоторое расширение цилиндра относительно плунжера с последующей утечкой. Это затруднение можно устранить, делая цилиндр и плунжер из инвара, но, к сожалению, инвар недостаточно тверд, чтобы к нему в настоящее время можно было применить очень точную обточку, хотя возможно, что в дальнейшем это неудобство будет устранено.

Второй метод заключается в способе „сильфона“ *. „Сильфон“ представляет собой особые гибкие металлические меха, которые имеют ряд интересных технических применений в индустрии.

* Эта методика опубликована Бриджменом в подробной статье в 1931 г. (Б. 75). Прим. перев.

стрии. Для обычного употребления сиффон делается с помощью прокатки из одного куска металла. К сожалению, рыночные сиффоны оказались для моих целей слишком большими и недостаточно гибкими, а также оказалось слишком дорого заказывать для моих работ направляющие шаблоны и инструменты, требуемые для лабораторного производства цельного сиффона на месте. Таким образом сиффон для моих целей делался спаиванием вместе штампованных тонких латунных листов. Способ применения сиффона при изучении сжимаемости очень прост. Сиффон наполняется измеряемой жидкостью и герметически закупоривается. Затем он подвергается внешнему гидростатическому давлению, под действием которого он сокращается до тех пор, пока полностью не выравняется с внутренним давлением, если не считать небольшой доли атмосферы, зависящей от жесткости сиффона по отношению к внешнему давлению. Изменение длины сиффона можно измерить тем же самым электрическим приспособлением, что и положение плунжера в поршневом пьезометре, и таким образом может быть найдено изменение внутреннего объема. Эффективное поперечное сечение сиффона обычно постоянно и не зависит от длины (это можно проверить независимой калибровкой), так что изменение объема может быть легко

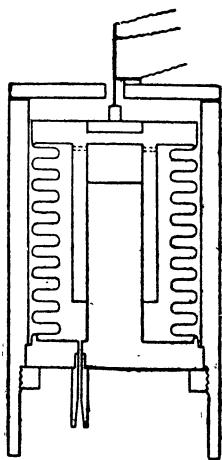


Рис. 36. Схема „сиффона“ и связанных с ним частей для определения коэффициента сжатия жидкостей.

вычислено из изменения длины. Само

собой разумеется, что сюда необходимо внести целый ряд поправок на коэффициент всестороннего сжатия материала сиффона, на влияние оказываемого давления, на сопротивление измерительной проволоки и т. д., но все эти поправки являются незначительными и легко могут быть определены непосредственным экспериментированием. Очевидно, что сиффон может быть монтирован в отдельный цилиндр, так что манометр для измерения давления не подвергается температурным изменениям. Кроме того, тут можно не опасаться гистерезиса и других временных эффектов. Во время укорачивания все время поддерживается прямолинейное движение сиффона с помощью внутреннего плунжера и цилиндра, которые действуют как направляющие, как это детально изображено на рис. 36. Сиффон

очень удобен, и с ним можно быстро измерять зависимость $p-v-t$. При работе с сильфоном необходимо тщательно устранять внезапные перемены давления, которые могут легко повредить сильфон, вызывая остаточную деформацию в гибких стенках. Также надо стараться избегать точки замерзания жидкостей под давлением.

Результаты опытов с жидкостями. Были исследованы следующие жидкости: ртуть — способом малого плунжера; вода и ртуть — видоизмененным способом Эме; вода, керосин, метиловый спирт, этиловый спирт, пропиловый спирт, нормальный изобутиловый спирт, изоамиловый спирт, эфир, ацетон, CS_2 , PCl_3 , C_2H_5Cl , C_2H_5J и C_2H_5Br — способом перемещения поршня; глицерин — способом поршневого пьезометра (только приближенные измерения); пентан, изопентан, нормальный гексан и его четыре изомера, нормальный гептан, нормальный октан, нормальный декан, C_6H_6 , C_6H_5Cl , C_6H_5Br , CCl_4 , бромформ, пропиловый спирт, бутиловый спирт — нормальный и вода — способом сильфона. Объем этих жидкостей как функция давления и температуры дан в табл. 2. В оригинальных работах можно найти таблицы, где приведены объемы, соответствующие меньшим интервалам.

В оригинальных работах по исследованию двенадцати жидкостей методом перемещения поршня уделено много внимания следующим вопросам: влиянию давления на коэффициент термического расширения, коэффициенту сжатия, коэффициенту давления, работе сжатия, теплоте сжатия, изменению внутренней энергии, величинам c_p и c_v . Что же касается данных о жидкостях, исследованных способом сильфона, то они даны несколько более сжато; здесь же мы дадим только самую краткую сводку.

Соответственно величине уменьшения объема, вызываемого давлением, все жидкости, обозначенные выше, грубо распадаются на три класса. Исключение в этом отношении составляет только ртуть. В первую группу входит один глицерин, во вторую группу — вода, C_6H_5Cl и C_6H_5Br , в третью входят все остальные жидкости.

Под давлением в $12\,000\text{ кг/см}^2$ при комнатной температуре глицерин теряет $13,4\%$ своего первоначального объема. Все три вещества второй группы теряют примерно около 20% , вещества третьей группы — около 30% . В сжимаемости жидкостей последней группы наблюдается большая пестрота, из них наиболее сжимающимся является пентан, а наименее — высшие спирты. Сравнивая с этими жидкостями ртуть, следует указать,

Продолжение

Давление в кг/см ²	Пентан норм.			Изопентан			Гексан норм.			Диметилпентан			Триметилпентан		
	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°
0	1,0000	1,0837	1,1869	1,0000	1,0843	1,1741	1,0000	1,0712	1,1535	1,0000	1,0736	1,1549	1,0000	1,0727	1,1530
1,000	0,9021	0,9365	0,9768	0,9028	0,9415	0,9809	0,9191	0,9567	0,9919	0,9131	0,9496	0,9851	0,9120	0,9471	0,9815
2,000	0,8546	0,8820	0,9078	0,8571	0,8845	0,9119	0,8763	0,9048	0,9304	0,8711	0,8976	0,9227	0,8689	0,8971	0,9205
3,000	0,8229	0,8454	0,8671	0,8234	0,8490	0,8712	0,8472	0,8720	0,8914	0,8419	0,8638	0,8826	0,8408	0,8630	0,8824
4,000	0,7997	0,8193	0,8371	0,8035	0,8222	0,8403	0,8239	0,8472	0,8629	0,8191	0,8338	0,8552	0,8202	0,8379	0,8573
5,0 0	0,7811	0,7985	0,8135	0,7830	0,8014	0,8178	0,8038	0,8262	0,8404	0,8009	0,8184	0,8346	0,8022	0,8189	0,8342
6,000	0,7647	0,7807	0,7933	0,7670	0,7850	0,8002	0,7905	0,8091	0,8225	0,7844	0,8023	0,8179	0,7866	0,8026	0,8158
7,000	0,7505	0,7657	0,7775	0,7534	0,7729	0,7863	0,7706	0,7943	0,8071	0,7754	0,7886	0,8022	0,7723	0,7888	0,8006
8,000	0,7381	0,7520	0,7641	0,7391	0,7592	0,7706	0,7551	0,7717	0,7842	0,7544	0,7684	0,7816	0,7476	0,7647	0,7816
9,000	0,7281	0,7409	0,7527	0,7281	0,7474	0,7581	0,7427	0,7607	0,7734	0,7433	0,7568	0,7698	0,7372	0,7544	0,7698
10,000	0,7192	0,7316	0,7433	0,7192	0,7381	0,7491	0,7338	0,7515	0,7642	0,7450	0,7584	0,7716	0,7276	0,7455	0,7584
11,000	0,7116	0,7236	0,7353	0,7116	0,7301	0,7416	0,7263	0,7441	0,7568	0,7450	0,7584	0,7716	0,7276	0,7455	0,7584
12,000	0,7046	0,7161	0,7276	0,7046	0,7231	0,7351	0,7203	0,7381	0,7506	0,7450	0,7584	0,7716	0,7276	0,7455	0,7584

Давление в кг/см ²	2-2-Диметилбутан			2-3-Диметилбутан			Гептан норм.			Октан норм.			Декан норм.		
	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°
0	1,0000	0,9117	0,8224	1,0000	0,9147	0,8241	1,0000	0,9033	0,8126	1,0000	0,9033	0,8126	1,0000	0,9033	0,8126
1,000	0,9154	0,8224	0,7318	0,9147	0,8241	0,7318	0,9033	0,8126	0,7211	0,9033	0,8126	0,7211	0,9033	0,8126	0,7211
2,000	0,8737	0,8016	0,7218	0,8695	0,7900	0,7119	0,8813	0,8033	0,7191	0,8813	0,8033	0,7191	0,8813	0,8033	0,7191
3,000	0,8473	0,7703	0,6855	0,8395	0,7563	0,6736	0,8531	0,7753	0,6954	0,8531	0,7753	0,6954	0,8531	0,7753	0,6954
4,000	0,8260	0,7464	0,6594	0,8190	0,7336	0,6486	0,8315	0,7508	0,6676	0,8315	0,7508	0,6676	0,8315	0,7508	0,6676
5,000	0,8083	0,7269	0,6392	0,8004	0,7186	0,6340	0,8145	0,7346	0,6557	0,8145	0,7346	0,6557	0,8145	0,7346	0,6557
6,000	0,7921	0,7106	0,6233	0,7855	0,7038	0,6172	0,8000	0,7201	0,6416	0,8000	0,7201	0,6416	0,8000	0,7201	0,6416
7,000	0,7771	0,6959	0,6091	0,7711	0,6894	0,6028	0,7881	0,7081	0,6301	0,7881	0,7081	0,6301	0,7881	0,7081	0,6301
8,000	0,7631	0,6819	0,5951	0,7571	0,6754	0,5888	0,7741	0,6941	0,6161	0,7741	0,6941	0,6161	0,7741	0,6941	0,6161
9,000	0,7501	0,6689	0,5821	0,7441	0,6624	0,5758	0,7611	0,6811	0,6031	0,7611	0,6811	0,6031	0,7611	0,6811	0,6031
10,000	0,7381	0,6569	0,5701	0,7321	0,6504	0,5631	0,7491	0,6691	0,5911	0,7491	0,6691	0,5911	0,7491	0,6691	0,5911
11,000	0,7271	0,6459	0,5591	0,7211	0,6394	0,5521	0,7381	0,6581	0,5801	0,7381	0,6581	0,5801	0,7381	0,6581	0,5801

Продолжение

Давление в кг/см ²	Пентан норм.		Изопентан		Гексан норм.		Диметилпентан		Триметилпентан	
	0°	50°	0°	50°	0°	50°	0°	50°	0°	50°
0	1,0000	1,0837	1,1869	1,0843	1,1741	1,0712	1,0000	1,0736	1,0000	1,0727
1,000	0,9021	0,9395	0,9768	0,9415	0,9803	0,9567	0,9131	0,9496	0,9120	0,9471
2,000	0,8546	0,8920	0,9078	0,8711	0,9119	0,9048	0,8763	0,8976	0,8689	0,8971
3,000	0,8229	0,8454	0,8671	0,8490	0,8712	0,8720	0,8419	0,8638	0,8408	0,8630
4,000	0,7997	0,8193	0,8371	0,8222	0,8403	0,8472	0,8259	0,8382	0,8200	0,8379
5,0 0	0,7811	0,7985	0,8125	0,8014	0,8178	0,8239	0,8038	0,8184	0,8020	0,8199
6,000	0,7647	0,7807	0,7933	0,7830	0,8014	0,8038	0,7905	0,8009	0,7866	0,8026
7,000	0,7506	0,7657	0,7775	0,7670	0,7850	0,7905	0,7825	0,7944	0,7802	0,7952
8,000	0,7381	0,7520	0,7641	0,7534	0,7729	0,7833	0,7743	0,7878	0,7723	0,7888
9,000	0,7281	0,7409	0,7527	0,7415	0,7592	0,7706	0,7617	0,7754	0,7592	0,7761
10,000	0,7192	0,7316	0,7433	0,7319	0,7474	0,7592	0,7507	0,7644	0,7476	0,7647
11,000	0,7615	..	0,7533	0,7372	0,7544
12,000	0,7529	..	0,7450	0,7276	0,7455
						0,7373

Давление в кг/см ²	2-2-Диметилбутан		2-3-Диметилбутан		Гептан норм.		Октан норм.		Декан норм.	
	0°	50°	0°	50°	0°	50°	0°	50°	0°	50°
0	1,0000	..	1,0000	1,0722	1,0000	1,0633	1,0000	1,0595	1,0000	1,0530
1,000	0,9154	0,9117	0,9824	0,9503	0,9223	0,9584	0,9311	0,9654	0,9383	0,9683
2,000	0,8737	0,9016	0,9218	0,8960	0,8813	0,9033	0,8924	0,9200	0,9263	0,9466
3,000	0,8473	0,8703	0,8855	0,8633	0,8531	0,8753	0,8640	0,8882	..	0,9146
4,000	0,8260	0,8464	0,8594	0,8383	0,8315	0,8508	..	0,8639	..	0,8880
5,000	0,8083	0,8269	0,8292	0,8186	0,8145	0,8312	..	0,8428	..	0,8714
6,000	..	0,8106	0,8323	0,8028	..	0,8146	..	0,8251	..	0,8675
7,000	0,8079	0,7881	..	0,8071	..	0,8103	..	0,8451
8,000	0,7958	0,7747	..	0,7975	..	0,8288	..	0,8451
9,000	0,7850	0,7524	..	0,7875	..	0,8134	..	0,8341
10,000	0,7756	0,7397	..	0,7763	..	0,8014	..	0,8215
11,000	0,7509	..	0,7659	..	0,7915
			

Продолжение

Давление в кг/см ²	Бензол			Хлоробензол			Бромобензол			Четыреххлористый углерод			Бромформ		
	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°
0	1,0000	1,0630	1,1295	1,0000	1,0502	1,1013	1,0000	1,0467	1,0940	1,0000	1,0000	1,0437	1,0000	0,9369	1,0000
1,000	..	0,9841	1,0201	0,9541	0,9382	1,0215	0,9570	0,9891	1,0169	0,9192	0,9540	0,9662	0,9369	0,9369	0,9662
2,000	0,9684	0,9244	0,9511	0,9755	..	0,9527	0,9765	..	0,9049	0,9225	0,9225
3,000	0,9325	..	0,9268	0,9463	..	0,9261	0,9460	..	0,8726	0,8925	0,8925
4,000	0,9068	0,9247	..	0,9047	0,9229
5,000	0,8903	0,9072	0,9033
6,000	0,8762	0,8924	0,8868
7,000	0,8652	0,8794	0,8726
8,000	0,8675	0,8604
9,000	0,8580	0,8501
10,000	0,8487
11,000	0,8406
12,000

Давление в кг/см ²	Изопропиловый спирт			Бутилов. спирт норм.			Гексильов. спирт норм.			Вода			Ртуть			Глицерин
	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	50°	95°	0°	20°	30°	
0	1,0000	1,0540	1,1097	1,0000	1,0455	1,0907	1,0000	1,0000	1,0000	1,0119	1,0395	1,0395	1,00000	1,00362	1,000	1,000
1,000	0,9387	0,9725	1,0112	0,9459	0,9779	1,0077	0,9488	0,9791	1,0052	0,9741	0,9984	0,9984	0,99626	0,99972	0,998	..
2,000	0,9040	0,9296	0,9562	0,9111	0,9372	0,9595	0,9183	0,9420	0,9619	0,9439	0,9661	0,9661	0,96261	0,96593	0,958	..
3,000	0,8769	0,8995	0,9218	0,8874	0,9087	0,9276	..	0,9159	0,9337	0,9201	0,9409	0,9409	0,93905	0,94232	0,932	..
4,000	0,8571	0,8765	0,8961	0,8681	0,8867	0,9033	..	0,8960	0,9118	0,8795	0,8936	0,8936	0,89151	0,89577	0,883	..
5,000	0,8398	0,8579	0,8750	0,8512	0,8684	0,8834	..	0,8787	0,8931	0,8626	0,8773	0,8773	0,87509	0,87914	0,866	..
6,000	0,8244	0,8415	0,8572	..	0,8580	0,8667	0,8773	..	0,8850	0,8850	0,88205	0,88504	0,868	..
7,000	0,8116	0,8279	0,8419	..	0,8390	0,8519	0,8637	..	0,8707	0,8707	0,86777	0,87008	0,853	..
8,000	0,8002	0,8159	0,8298	..	0,8269	0,8388	0,8366	0,8366	..	0,83737
9,000	0,7901	0,8052	0,8168	..	0,8153	0,8277	0,8352	0,8352	..	0,83709	0,829	..
10,000	0,7813	0,7948	0,8062	..	0,8076	0,8174	0,8312	0,8312	..	0,83256	0,825	..
11,000	..	0,7861	0,7971	0,8082
12,000	..	0,7784	0,7894	0,7999	0,96567	0,866	..

что она теряет немного меньше 4⁰/₁₀ своего первоначального объема. Причина необыкновенно низкого коэффициента сжатия глицерина, C_6H_5Cl и C_6H_5Br неясна. В особенности удивляет меньшая сжимаемость двух последних соединений по сравнению с бензолом. Представляло бы большой интерес в дальнейших исследованиях найти другие неорганические жидкости, обладающие ненормально малым коэффициентом сжатия*. Кривая зависимости объема от давления, по крайней мере большинства жидкостей, измеренных способом смещения поршня, остается настолько тождественной на протяжении всего интервала давлений, что при вычислениях оказалось удобным рассматривать „среднюю“ жидкость, объем которой при давлении свыше 500 $кг/см^2$ выразится следующим уравнением:

$$\frac{\Delta v}{v_{500}} = \alpha (p - 500)^{0,8} + \beta (p - 500)^{0,6} + \gamma (p - 500)^{0,4} + \delta (p - 500)^{0,2},$$

где

$$\alpha = -0,0029; \beta = -0,0546;$$

$$\gamma = +0,2969; \delta = -0,1804.$$

Кривая любой другой жидкости может быть приблизительно получена из кривой средней жидкости умножением данных здесь четырех постоянных на характеристическую постоянную, которая была наибольшей для эфира 1,104 и наименьшей для пропилового спирта 0,8726. Это дает нам представление относительно общего поведения третьей группы жидкостей.

Интересно сравнить объем при высоких давлениях у различных изомеров. Если значительная часть сжимаемости при высоких давлениях происходит за счет сжатия самих молекул, то из этого как будто можно вывести предположение, что при высоких давлениях будет наблюдаться склонность к уничтожению структурных разниц, вследствие чего объемы будут значительно ближе один к другому, чем при низких давлениях. Такое явление представляется несомненным у двух изомеров — эфира и бутилового спирта нормального ($C_4H_{10}O$), где отношение объемов равного веса при атмосферном давлении равно 1,096, а при давлении в 12 000 $кг/см^2$ составляет 1,037. Однако эта склонность является менее определенной в других исследован-

* В одной из последующих работ Бриджмен специально исследовал жидкости с малой сжимаемостью, однако не было найдено ни одной жидкости, менее сжимаемой, чем глицерин (Б. 78). Прим. перев.

ных изомерах. Так, отношение объемов равного веса нормального и изопропилового спирта равняется 1,0250 при атмосферном давлении и 1,0044 при давлении в 12 000 кг/см², что указывает на изменение в предполагаемом направлении. Однако соответствующие отношения для нормального бутилового и изобутилового спирта равняются соответственно 1,0051 и 0,9901 и идут не в предполагаемом направлении; для пентана нормального и изопентана мы имеем 1,0080 и 1,0163, снова не в предполагаемом направлении, а в ряду пяти гексанов по мере увеличения давления отношение в большинстве случаев не отличается от единицы. Однако во всех тех случаях, где изменение идет не в предполагаемом направлении, абсолютная величина отношения гораздо ближе к единице, чем для эфира и бутилового спирта или для пропиловых спиртов, так что мы можем все же думать, что главнейшей тенденцией изомеров является уравнивание объема при высоких давлениях, хотя в тех случаях, где различие объемов не очень велико, могут наблюдаться вторичные эффекты в дополнение к основному.

Коэффициент сжатия, определяемый как $\frac{1}{v_0} \left(\frac{dv}{dp} \right)_\tau$, может быть непосредственно получен из изотерм, которые могут быть вычерчены на основании данных таблицы. Коэффициент сжатия значительно уменьшается с увеличением давления. В табл. 3 показаны относительные коэффициенты сжатия целого ряда жидкостей при различных давлениях. В среднем коэффициент сжатия при давлении в 12 000 кг/см² равняется только $\frac{1}{15}$ от коэффициента сжатия при атмосферном давлении. В самом деле, наиболее быстрое уменьшение коэффициента сжатия происходит при низких давлениях; в среднем он уменьшается на первые 1000 кг/см² примерно на половину своей первоначальной величины, в то время как на последние 6000 кг/см² (в интервале давлений между 6000 и 12 000 кг/см²) этот коэффициент уменьшается также примерно в два раза.

Естественным объяснением этого является то, что при низких давлениях между молекулами имеются значительные свободные пространства, поэтому они легко сближаются, и большая часть сжатия при низком давлении происходит за счет заполнения свободного пространства, при высоких же давлениях, когда свободное пространство более или менее исчерпывается, возможность легкого сжатия исчезает и сжимаемость получается уже за счет самих молекул, причем такое положение, почти не изменяясь, сохраняется в весьма значительном интервале давлений.

Изменения коэффициента сжатия от вещества к веществу гораздо значительнее при низких давлениях, чем при высоких. Коэффициенты сжатия рассмотренных органических жидкостей

ТАБЛИЦА 3

Изменение коэффициента сжатия и коэффициента термического расширения под действием давления

Жидкость	Коэффициент сжатия κ				Коэффициент термического расширения δ			
	$\frac{\kappa_1}{\kappa_{12000}}$	$\frac{\kappa_{1000}}{\kappa_{12000}}$	$\frac{\kappa_{8000}}{\kappa_{12000}}$	κ_{12000}	$\frac{\delta_1}{\delta_{12000}}$	$\frac{\delta_{1000}}{\delta_{12000}}$	$\frac{\delta_{8000}}{\delta_{12000}}$	δ_{12000}
Метиловый спирт	18,4	8,2	2,20	0,074	4,29	2,76	1,23	0,0289
Этиловый спирт	13,7	7,3	2,02	81	4,50	2,73	1,30	268
Пропиловый спирт								
норм.	15,8	7,8	1,93	70	4,80	3,06	1,33	237
Изобутилов. спирт	16,6	6,3	1,68	86	4,15	2,62	1,17	275
Изоамиловый спирт	14,4	7,1	1,88	74	4,40	2,84	1,30	240
Эфир	—	7,7	1,62	96	—	3,65	1,32	248
Ацетон	—	7,3	1,85	87	—	3,27	1,35	282
Сероуглерод	13,8	6,3	1,82	87	5,47	3,16	1,31	262
Треххлористый фосфор	14,2	7,1	1,81	80	4,84	2,83	1,31	278
Хлористый этил	—	8,4	1,78	90	—	3,44	1,37	267
Бромистый этил	14,9	8,3	1,87	82	—	3,46	1,33	260
Иодистый этил	14,9	7,2	1,89	81	4,86	3,15	1,22	248
Вода	4,9	3,7	1,64	89	1,00	1,00	1,00	400
Керосин	—	—	1,82	87	—	—	1,14	280

при атмосферном давлении могут различаться между собою примерно в десять раз, в то время как при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ коэффициенты разнятся примерно в 1,8 или 1,4 раза; в эти данные можно включить и воду, но глицерин сюда не подходит. Большая разница в поведении глицерина сравнительно с другими жидкостями наблюдается при низких давлениях. При атмосферном давлении коэффициент сжатия глицерина гораздо меньше, чем у большинства других органических жидкостей, но с давлением эта разница постепенно сглаживается; так, например, при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ коэффициент сжатия глицерина составляет примерно $\frac{3}{4}$ коэффициента сжатия изоамилового спирта.

Несмотря на то, что коэффициент сжатия быстро падает с увеличением давления, все же нужно отметить, что в дальнейшем он падает значительно медленнее, чем это можно было бы

предположить из его быстрого снижения в интервале между атмосферным давлением и давлением в 1000 кг/см^2 . Это положение хорошо вытекает из различных уравнений состояния, которые были предложены на основе исследований Амага с давлением до 3000 кг/см^2 , и оно очень сходно с уже рассмотренными явлениями для газов. Почти все существующие уравнения приписывают жидкостям предельный объем при бесконечном давлении, однако практически в каждом случае такой предельный объем оказывается слишком высок и в сущности даже выше объема, достигаемого экспериментальным путем; наиболее яркий пример в этом отношении дает эфир. Для этого вещества Тумлирц (Tumliřz)¹⁶ предложил уравнение состояния с предельным объемом при бесконечно большом давлении, равном $0,7274$, а Тамман¹⁷ предложил другое уравнение с предельным объемом, равным $0,7246$. В то же время при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ и при 20° измеренный объем оказывается значительно меньше, т. е. примерно $0,7216$. Объяснение этого расхождения нужно, очевидно, искать в моментах, уже рассмотренных нами выше; при низком давлении большая часть явления сжимаемости происходит за счет уменьшения свободного пространства между молекулами, так что роль сжатия за счет самих молекул — а это сжатие остается далее на протяжении значительного интервала давлений почти без изменения — скрадывается, и предельный объем оказывается слишком велик.

Работа сжатия при постоянной температуре может быть сразу получена интегрированием и равняется:

$$W = - \int p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau dp.$$

Если W , вычисленное из этого уравнения, нанести на график в зависимости от давления, то, конечно, окажется, что кривая начинается в виде параболы второй степени (касающейся оси давления) при низких давлениях, где коэффициент $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$ остается

приблизительно постоянным. Но далее $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$ уменьшается так быстро, что параболическая зависимость оправдывается лишь в очень малом интервале, и при давлениях свыше 2000 кг/см^2 работа сжатия с некоторым приближением может быть представлена линейным уравнением: $W = a + bp$ (a отрицательно, b положительно). Это уравнение открывает перспективы для

экстраполяции объемов до давлений, лежащих за пределами экспериментальных возможностей. Дифференцированием получаем:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau = -\frac{b}{p},$$

а интегрирование дает для объема:

$$\Delta v = -b \lg p + c.$$

Это не удовлетворяется ни для низких давлений, ни для особенно высоких, но для интервала давлений свыше 500 кг/см^2 является вполне удовлетворительным приближением. Средняя величина для 12 жидкостей дает следующее выражение:

$$\Delta v = -0,1 \ln p + 0,602,$$

где p — в кг/см^2 . Давление, при котором эта формула перестает быть действительной, соответствует пределу, когда $\Delta v = -1$.

С данными значениями коэффициентов это происходит при давлении $9\,000\,000 \text{ кг/см}^2$, которое настолько превышает экспериментальный интервал, что это уравнение можно совершенно спокойно применять для экстраполяции до давлений, намного превышающих давления, изученные в настоящее время.

Значительный интерес представляют цифровые величины работы сжатия. При высоких давлениях эта работа для разных жидкостей различается лишь на небольшую величину. Максимальная разница доходит только до 25% . Наибольшей является работа сжатия эфира; работа сжатия 1 г эфира при 40° при давлении до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ равняется примерно 15 кг/м , что соответствует поднятию его до высоты $15\,000 \text{ м}$ или приданию ему скорости примерно в 550 м/сек . Эта энергия не так уж велика, как это предполагают многие. Вообще говоря, опыты с высоким давлением над жидкостями являются не столь уж опасными; стальной цилиндр, в котором обычно заключена жидкость, настолько массивнее жидкости, что скорость, которую могут получить металлические части (при разрыве), является сравнительно небольшой.

Коэффициент термического расширения уменьшается с увеличением давления, что и можно было предполагать, но значительно меньше, чем коэффициент сжатия. Фактор, на который коэффициент расширения при $12\,000 \text{ кг/см}^2$ меньше своего значения при атмосферном давлении, колеблется от 4 до 8 при среднем факторе коэффициента сжатия, равном 15.

Влияние давления для среднего коэффициента расширения между 20 и 80° показано в табл. 3. Математическим выводом из уменьшения коэффициента термического расширения с повышением давления является увеличение коэффициента сжимаемости с повышением температуры. Имеются два фактора, влияющие на термическое расширение при высоких давлениях, действующие в противоположных направлениях. С одной стороны, мы имеем то обстоятельство, что собственная частота молекул увеличивается при высоких давлениях, так что можно ожидать эффекта, аналогичного тому, который происходит при приближении температуры к абсолютному нулю, где коэффициент термического расширения падает до нуля. С другой стороны, если действием высокого давления молекулы тесно прижаты друг к другу, их силы взаимодействия должны чрезвычайно отклоняться от линейности; а известно, что высокое термическое расширение сопровождается большими отклонениями от линейности этих сил. Очевидно, что это последнее соображение наиболее существенно, так как во многих случаях уменьшение объема, вызванное давлением в 12 000 кг/см², при комнатной температуре достаточно для того, чтобы привести объем к величине, значительно меньшей величины объема при абсолютном нуле и атмосферном давлении.

При низких давлениях коэффициент термического расширения всех жидкостей увеличивается с повышением температуры. Это

выразится неравенством $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p > 0$. Это именно то, чего можно было ожидать, так как по мере того как температура при низких давлениях повышается, жидкость по своим свойствам приближается к газу, коэффициент термического расширения которого больше, чем у любой жидкости. Однако при высоких

давлениях это неравенство будет обратным, и $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p < 0$. Первые

следы этого эффекта обнаружил Амага в высших точках своего интервала давления, т. е. при 3000 кг/см², но этот эффект показался ему столь неправдоподобным, что он отнес его за счет ошибки наблюдения. Однако наблюдения на протяжении более значительного интервала давлений показали всю несомненность этого факта, и действительно, то же самое оказалось и в моих исследованиях для всех жидкостей, для которых измерения производились на протяжении температурного интервала, доста-

точно широкого для установления знака $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$. Давление,

соответствующее перемене знака, почти во всех случаях меньше чем 4000 кг/см^2 и обычно приближается к 3000 кг/см^2 .

Перемена знака $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$ является весьма существенным моментом для всякой теории жидкого состояния. Несомненно, что объяснение этого тесно связано с эффектом отсутствия линейности в действии междумолекулярных сил. При высоких давлениях эти эффекты весьма значительны, так как отсутствие линейности становится чрезвычайно важным фактором при малых объемах. Если жидкость охлаждается при постоянном давлении, то происходит переход в область малых объемов, где отсутствие линейности приобретает все возрастающее значение с вытекающим отсюда увеличением коэффициента термического расширения, так что $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p$ при постоянном давлении возрастает по мере понижения температуры, или можно сказать, что $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$ является отрицательной величиной.

Отношение коэффициента термического расширения к коэффициенту сжатия, или частное

$$\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau},$$

является математически идентичным — $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$. Эта производная получила название „коэффициента давления“ и сыграла значительную роль во многих теоретических рассуждениях. Графическое значение этой производной ясно из рис. 37.

Если изотермы вычерчиваются для нескольких последовательных температур, то можно найти приблизительное значение

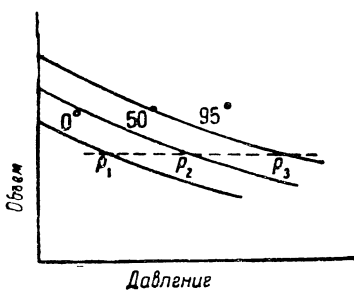


Рис. 37. Отношение $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ должно быть равно 0,9, если $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$ является функцией только объема.

производной из пересечения линий, параллельных оси давления, как указано на графике, откуда получаются отношения $\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1}$ и т. д. Если вещество представляет собой идеальный газ, или если оно следует уравнению ван-дер-Ваальса, то $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$ является функцией только объема, что на диаграмме соответствует постоянству отношения $\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} = \frac{p_3 - p_2}{t_3 - t_2}$ и т. д. Физическое обоснование этого выражения в отношении идеального газа понять нетрудно. Здесь механизм, с помощью которого давление действует на стенки сосуда, всецело кинетического происхождения и определяется общим количеством движения молекул, передающимся стенкам сосуда за единицу времени. Но это пропорционально кинетической энергии или температуре, так как каждая ударяющаяся молекула передает количества движения mv , а число ударов при постоянном объеме пропорционально v , т. е. изменение количества движения пропорционально mv^2 или температуре. Такой аргумент применим всякий раз, когда давление носит чисто кинетический характер; температура пропорциональна кинетической энергии, а эффективный объем молекул постоянен. На самом деле это соотношение является действительным и при несколько более обобщенных условиях. Если положить $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v = f_1(v)$, то интегрирование дает:

$$p = \tau f_1(v) + f_2(v),$$

т. е. тип уравнения, включающий уравнение ван-дер-Ваальса как особый случай. Физическое значение этого результата сводится к тому, что давление может рассматриваться как действие двух механизмов, действующих независимо и аддитивно. Одна часть, полученная из $f_2(v)$, одна и та же при постоянном объеме и всех температурах и даже при абсолютном нуле; совершенно очевидно, что она возникает из сил притяжения и отталкивания молекул. Вторая часть $\tau f_1(v)$ получается из только что здесь рассмотренного кинетического механизма.

Уравнение ван-дер-Ваальса в частности оправдывает это общее предположение и как раз соответствует указанному типу. Многие теоретические рассуждения о жидкостях предполагали именно эти условия, и в различных кругах господствовала

уверенность, что жидкости должны удовлетворять нижеследующему соотношению $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v = f(v)$.

Экспериментальное доказательство этого соотношения, основанное на измерениях при низких давлениях, дало положительные результаты. Однако при высоких давлениях это соотношение не оправдывается. Это показали мои измерения, выполненные сильфонным способом, для которого температурные интервалы были шире, а мелкие неправильности менее резко выражены, чем в способе смещения поршня. Возвратимся к рис. 37. Очевидно, что если провести изотермы для 0, 50, 95° и если $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$ является функцией только объема, тогда $\frac{p_3 - p_2}{p_2 - p_1}$ будет равняться $\frac{95 - 50}{50 - 0} = 0,9$.

ТАБЛИЦА 4

Проверка предполагаемого соотношения $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$

с помощью оценки $\frac{p_3 - p_2}{p_2 - p_1}$

Жидкость	Отно- ситель- ный объем	$\frac{p_3 - p_2}{p_2 - p_1}$	Отно- ситель- ный объем	$\frac{p_3 - p_2}{p_2 - p_1}$	Отно- ситель- ный объем	$\frac{p_3 - p_2}{p_2 - p_1}$
Пентан норм.	0,92	0,84 ±	0,75	0,98	—	—
Изопентан	0,94	0,905	0,80	0,972	—	—
Гексан норм.	0,92	0,95 ±	0,79	0,774	—	—
2-Метилпентан	0,94	0,897	0,80	0,910	—	—
3-Метилпентан	0,94	0,865	0,80	0,817	0,75	0,597
2-2-Диметилбутан	0,92	0,743	0,82	0,680	—	—
2-3-Диметилбутан	0,95	0,895	0,80	0,747	—	—
Гептан норм.	0,99	0,914	0,82	0,832	—	—
Октан норм.	0,99	0,806	0,87	0,767	—	—
Декан норм.	0,94	0,837	—	—	—	—
C ₈ H ₅ Cl	0,95	0,893	—	—	—	—
C ₈ H ₅ Br	0,95	0,870	—	—	—	—
Изопропиловый спирт	0,96	0,947	0,86	0,925	0,79	0,900
Бутиловый спирт норм.	0,96	0,837	0,86	0,850	—	—
Гексиловый спирт норм.	0,80	0,845	—	—	—	—

В табл. 4 приведены числовые значения этого отношения для ряда жидкостей при различных объемах.

Это отношение, как видно, не всегда равно 0,9 и расхождение часто бывают настолько велики, что разница находится всецело за пределами экспериментальных ошибок. Вообще же это отношение имеет тенденцию становиться меньше 0,9 при малых объемах (т. е. при высоких давлениях).

Объяснение несостоятельности взгляда, согласно которому $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$ является функцией объема, надо искать в способности сжиматься, которую мы приписали молекулам. Если молекула подвержена деформации, то очевидно, что давление не может рассматриваться как проявление двух механизмов, действующих независимо и аддитивно, но между обоими механизмами, естественно, должно быть взаимодействие. В частности, по мере того как повышается температура при постоянном объеме, молекулы сжимаются, и часть давления, обусловленная силами притяжения и отталкивания, изменяется. В подробной работе о жидкостях, исследованных сильфонным способом, дан вывод уравнения состояния самого простого вещества, какое только можно себе представить, состоящего из одной молекулы, обладающей, однако, способностью к упругим деформациям. В этой работе показано, что $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$ не является функцией только одного объема, но также должна включать в себя и температуру.

Вопрос об изменении внутренней энергии с давлением тесно связан с только что рассмотренной темой. Для этого случая мы имеем термодинамическое уравнение:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau = -\tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau,$$

уже рассмотренное нами в связи с газами. При низких давлениях второй член настолько мал, что им можно пренебречь, преобладающим является первый член, а так как для большинства веществ $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p$ является положительным, то нормальным положением явится уменьшение внутренней энергии по мере увеличения давления при постоянной температуре. Другими словами, энергии в виде тепла, необходимого для поддержания вещества в изотермическом состоянии, выделяется больше, чем приложено механической работы.

Такой результат вначале кажется совершенно парадоксальным, однако очевидно, что объяснения следует искать в следующем. В среднем силы, действующие при обыкновенных условиях между

молекулами, являются притягивающими, а, по мере того как объем уменьшается, потенциальная энергия сил взаимодействия уменьшается. Однако процесс не может продолжаться неограниченно долго; когда объем достаточно изменится, то начнут преобладать отталкивающие силы, так что $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ должно в конечном итоге переменить знак на обратный и стать положительным. Давление, при котором происходит перемена знака, очевидно, получается из формулы:

$$p = -\tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p : \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau \left[= \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v \right].$$

Такое давление для исследованных выше жидкостей находится в пределах экспериментального интервала и равно обычно 7000 кг/см^2 или несколько выше. Если считать молекулы недеформируемыми, то объем, при котором происходит перемена знака, казалось бы, должен быть равен объему при абсолютном нуле и атмосферном давлении. В случае эфира Гильдебранд (Hildebrand) нашел, что эти два объема примерно равны; в отношении других жидкостей данных не имеется, но как мы увидим из следующей главы, объем при перемене знака у твердых тел обычно меньше объема при абсолютном нуле.

„Теплота сжатия“, т. е. то тепло, которое выделяется жидкостью по мере ее изотермического сжатия, определяется непосредственно, когда известно изменение внутренней энергии и работа сжатия. Большой интерес представляет в данном случае соответствующая числовая величина. Если рассматривать это явление адиабатически, то получится, что теплота сжатия жидкости в среднем при сжатии давлением в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ достаточна для того, чтобы поднять температуру примерно до 70° . На практике же температурные изменения в течение сжатия значительно меньше этого вследствие значительной массы вмещающего сосуда. Но изменения температуры являются все же столь значительными, что большая часть времени при опытах с высокими давлениями затрачивается на ожидание выравнивания температуры после перемены давления.

Изменения теплоемкости с давлением могут быть найдены, если зависимость $p-v-t$ будет достаточно точно определена посредством термодинамических уравнений:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_\tau = -\tau \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$$

и

$$c_v = c_p + \tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p^2 : \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau.$$

Влияние давления на теплоемкость было вычислено для двенадцати жидкостей, измеренных способом смещения поршня. Подробное описание этого вопроса можно найти в соответствующей статье. В общем полученные результаты являются очень сложными. Как правило, c_p при увеличении давления сначала уменьшается и доходит до своего минимума при давлении в 2000 или 3000 кг/см², причем этот минимум составляет, грубо говоря, 90% от первоначальной величины. Затем c_p начинает постепенно повышаться, но обычно при давлении в 12 000 кг/см² еще не достигает своей первоначальной величины. Поведение c_v примерно то же самое, за исключением того, что минимум достигается при более низких давлениях и при более высокой относительной величине c_v , а последующее увеличение при давлении в 12 000 кг/см² уже обычно дает величину, превышающую величину c_v при атмосферном давлении. Простейшее объяснение этой закономерности в жидкости состоит в предположении,

что $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_v$ является функцией только объема, а также, что c_v является тоже только объемной функцией. Неправильность этого предположения очевидна из рассмотрения детальных кривых, приведенных в оригинальной работе, останавливаться же на этом более подробно здесь мы не считаем нужным.

Только что рассмотренные здесь моменты можно отнести ко всем жидкостям за исключением наиболее неправильных, как например вода. Но кроме этих резких общих эффектов существуют еще незначительные и притом очень неправильные эффекты, имеющие свои особенности в различных жидкостях. Для их детального рассмотрения необходимо обратиться к соответствующим оригинальным статьям. Тут можно найти самые разнообразные явления: коэффициент сжатия, коэффициент термического расширения и теплоемкость могут повышаться или понижаться с повышением температуры или давления, а кривые для различных температур могут пересекаться и расходиться самым неожиданным образом. Причина этого, несомненно, заключается в том, что молекула обладает очень сложной структурой, особенно если принять во внимание особенности ее силового поля, и характер этой сложной структуры никогда не будет одинаковым для двух сортов молекул. Влияние сложности молекуляр-

ного силового поля может стать особенно значительным, когда молекулы вследствие высокого давления будут тесно, почти вплотную, прижаты друг к другу, но он будет сравнительно мало заметным, когда молекулы обладают свободным движением, действуя при этом с приблизительной сферической симметрией при низких давлениях. Заключение, которое я вывел из рассмотрения этих сложных, хотя и незначительных эффектов, сводится к тому, что всякая попытка вывести когда-либо для жидкостей общее уравнение состояния является окончательно безнадежной. Никакие общие рассуждения не могут быть достаточно всеобъемлющими для того, чтобы дать единый тип уравнения, который был бы настолько гибким, чтобы охватить незначительную разницу в поведении всевозможных сложных молекул. Все, на что можно надеяться, заключается в том, что будет найдено уравнение, воспроизводящее общий характерный тип процессов, рассмотренных выше, незначительные же различия в поведении каждого отдельного вещества должны приниматься во внимание особо.

Известно, что вода при атмосферном давлении оказывается в высшей степени ненормальным веществом, так что мы могли бы предполагать, что она окажется столь же ненормальной и под действием высоких давлений. Наиболее резкое доказательство ненормальности воды при высоких давлениях — это существование нескольких модификаций льда, которые будут рассмотрены позднее, но, кроме того, существуют еще определенные неправильности в зависимости $p-v-t$ жидкой фазы. Наиболее резкой неправильностью вблизи 0° при атмосферном давлении является минимум на кривой зависимости объема от температуры при 4° . На кривых зависимости объема от температуры при постоянном давлении, превышающем атмосферное, температура этого минимума, как оказывается, смещается. На рис. 38 показаны кривые для ряда последовательно повышающихся давлений.

Из экономии места кривые на диаграмме сближены, но шкала ординат совершенно точно показывает изменение объема для любой кривой. Кривые показывают, что по мере того как повышается давление, минимум смещается в сторону более низких температур и в то же самое время изменение объема за пределами минимальной температуры становится менее резко выраженным до тех пор, пока при давлении в 1500 кг/см^2 в область, изображенную на графике, не войдет как минимальный, так и максимальный объем. При 2000 кг/см^2 минимальный и максимальный объемы сближаются в точке перегиба, после чего кри-

вые становятся нормальными. Такое кажущееся весьма сложным соотношение может быть качественно всецело объяснено при помощи обычного предположения о двух типах молекул воды, имеющих различные степени ассоциации и различные объемы. По мере того как вода охлаждается при атмосферном давлении, относительное число ассоциированных молекул возрастает, и вода, состоящая из ассоциированных молекул, на-

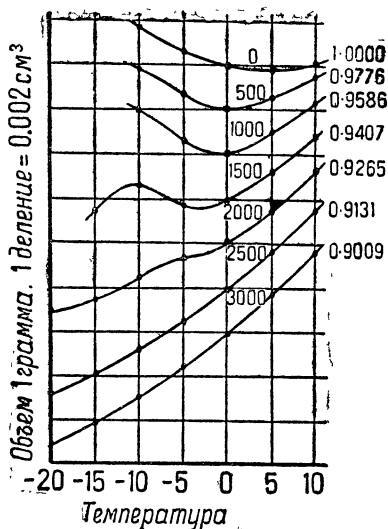


Рис. 38. Относительный объем воды как функция температуры при нескольких постоянных давлениях. Давления в кг/см^2 даны цифрами на кривых от 0 до 3000. Цифры справа дают объем жидкости при соответствующем давлении при температуре в 0° . Кривые сближены для большей экономии места: при точном масштабе они должны быть расположены на расстоянии в десять раз больше, чем показано.

основании изложенного, что коэффициент сжатия жидкой воды будет ненормально высок, в то время как он фактически оказывается ненормально низким.

Как можно заключить из зависимости $p-v-t$, представленной на рис. 38, коэффициент сжатия и коэффициент термического расширения воды должны быть ненормальными. На рис. 39 представлен коэффициент термического расширения воды как функция давления при различных температурах. В части низкого

начала занимает больший объем, чем вода, состоящая из простых молекул. Увеличение объема, происходящее от увеличения ассоциации молекул с понижением температуры, становится настолько значительным, что всецело компенсирует нормальное понижение объема, вызываемое падением температуры, результатом чего является минимум объема. Можно подумать, что при высоких давлениях ассоциированные молекулы обладают ненормально большой сжимаемостью, так что объемная разница между двумя родами молекул становится меньше, и весь эффект менее ярко выражен, так что в конце концов при достаточно высоких давлениях прекращается совершенно. Однако объяснение, вытекающее из молекулярной ассоциации, связано с некоторыми затруднениями. Главным из них является то, что мы можем ожидать на

давления это поведение особенно ненормально, но свыше 5000 или 6000 кг/см^2 оно становится таким же, как и у обычных жидкостей, и коэффициент термического расширения становится при более высоких температурах меньшим, причем

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$$

имеет отрицательный знак. В общем при высоких давлениях вода стремится стать совершенно нормальной. Ненормальности воды, которые играют такую существенную роль в биологии, более или менее локализованы в пределах первой тысячи атмосфер. Из следующей главы мы увидим, что вода имеет целый ряд различных твердых модификаций. Тамман¹³ занялся детальным изучением этого вопроса и вывел ряд параллелизмов между ненормальностями жидкой фазы и существованием твердых форм. Основная идея Таммана та, что в жидкости существуют разного рода ассоциированные молекулы, соответствующие в большей или меньшей степени твердым фазам. Я, однако, не считаю, чтобы в данном случае можно было провести такой близкий параллелизм или что идея ассоциации может быть настолько ясна, как это полагают многие химики. В связи с этим следовало бы упомянуть о прямом измерении адиабатического температурного эффекта сжатия $\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_s$, произведенном Пушиным и Гребенщиковым¹⁹ при давлении до 4000 кг/см^2 . Согласно термодинамической формуле $\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_s$ должна исчезать при максимальной плотности. Однако согласно наблюдениям этих авторов $\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_s$ исчезает при 0° между 500 или 1000 кг/см^2 ; согласно моим собственным прямым наблюдениям максимум плотности при 0° также заключается между 500 и 1000 кг/см^2 . Тем не менее вычисленные мною значения $\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_s$ при 0° отличаются на почти посто-

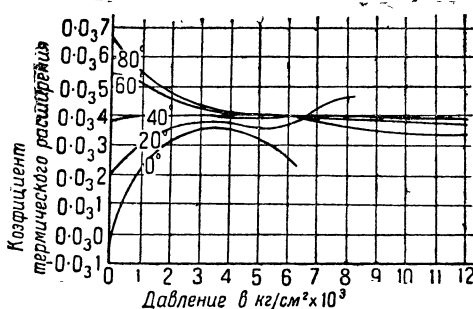


Рис. 39. Коэффициент термического расширения воды как функция давления при нескольких постоянных температурах.

янное число от наблюдаемых величин, так что можно предположить, что в моих вычислениях есть некоторая ошибка. При более высоких температурах это расхождение исчезает.

Двухкомпонентные системы. Что касается коэффициента сжатия двухкомпонентных жидких систем, т. е. растворов, то по данному вопросу имеется целый ряд экспериментальных наблюдений, но ни одно из них не может считаться достаточно систематичным и ни один из опытов не производился при давлении, превышающем 1000 кг/см^2 . Исчерпывающий материал по этому вопросу может быть найден в книге Когена и Шута (Cohen and Schut „Piezo Chemie“); после опубликования этой книги в данной области выполнено очень мало исследований. Явление само по себе чрезвычайно сложно, но все же мы попытаемся сделать некоторое обобщение. При прибавлении в воду растворенного вещества коэффициент сжатия раствора понижается до величины меньшей, чем коэффициент сжатия чистой воды. Это происходит безотносительно к тому, больше ли коэффициент сжатия вводимого вещества коэффициента воды, как например когда вводимым веществом является спирт, или меньше, что бывает в случае электролитов. Эффект совершенно так же протекает независимо от того, является ли объем раствора больше или меньше своих составляющих. В тех случаях, где чистое растворимое вещество имеет больший коэффициент сжатия, чем чистая вода, сжимаемость проходит через минимум по мере увеличения концентрации.

Эти факты легли в основу теории растворов Таммана. Основная идея этой теории заключается в том, что первым и самым существенным действием растворяемого вещества является увеличение давления в воде за счет химического сродства, так что физические свойства раствора при атмосферном давлении (включая сюда и сжимаемость) являются теми же самыми, что и свойства чистой воды под действием внешнего давления, превышающего атмосферное на давление химического сродства. Опираясь на эту теорию, Тамман установил связь между целым рядом явлений, но отнюдь не между всеми, и эта теория окончательно не выдерживает критики при ее приложении к неводным растворам. На самом деле здесь явления будут всецело противоположны явлениям, наблюдаемым в водных растворах, например коэффициент сжатия растворов бензола и метилового спирта проходит через максимум, являющийся большим, чем соответствующий коэффициент какого-либо из двух чистых компонентов.

Тамман и Шварцкопф²⁰ указывали также, что согласно их точке зрения поведение водных растворов решительно расходится с моими наблюдениями относительно исчезновения минимума в объеме воды при высоких давлениях. Но их замечания могут скорее служить как аргумент против моих наблюдений, чем как серьезный довод в пользу их теории.

Теоретическим рассмотрением этого вопроса занялись также Ричардс и Чадвелл²¹, пытавшиеся дать качественное объяснение разнообразию эффектов. Согласно их взгляду первым эффектом при введении растворенного вещества в растворитель, молекулы которого находятся в различных стадиях ассоциации, является изменение распределения равновесия между различными видами молекул. Далее, если предполагается, что молекулы в различных стадиях ассоциации имеют различную сжимаемость, то изменение относительного их числа будет сопровождаться изменением коэффициента сжатия, который может либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от относительной сжимаемости разного рода молекул. Кроме того, существует еще специфическое влияние молекул, растворенного вещества, которое при больших концентрациях становится весьма значительным.

Коэффициент сжатия некоторых амальгам исследовал Люссана. Результаты не вполне воспроизводимы, но вообще было найдено, что коэффициент сжатия амальгамы олова проходит через минимум с повышением содержания олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. JOHN CANTON, „Phil. Trans. Roy. Soc.“, p. 640 (1762); p. 261 (1764).
2. P. G. TAIT, Report of the Voyage of H. M. S. „Challenger“, II, Appendix A (1881).
3. L. CAILLETET, „Ann. Chim. Phys.“, **19**, 386 (1880).
4. CARNAZZI, „Nuov. Cim.“, **5**, 180 (1903).
5. E. H. AMAGAT, „Ann. Chim. Phys.“, **29**, 68 (1893).
6. C. A. PARSONS and S. S. COOK, „Proc. Roy. Soc.“, **85**, 332 (1911).
7. J. PERKINS, „Trans. Roy. Soc.“, **72**, 324 (1819—1820).
8. G. AIMÉ, „Ann. Chim. Phys.“, **8**, 257 (1843).
9. V. REGNAULT, „Mem. Inst. France“, **21**, 329 (1847).
10. J. Y. BUCHANAN, „Trans. Roy. Soc. Edin.“, **29**, 589 (1889); „Proc. Roy. Soc. Edin.“, **73**, 296 (1904).
11. E. H. AMAGAT, C. R., **108**, 727 (1889).
12. Ph. KOHNSTAMM and K. W. WALSTRA, „Proc. Amst. Acad.“, **17**, 203 (1914).
13. E. P. BARTLETT, H. L. CUPPLES and T. H. TREAMEARNE, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **50**, 1275 (1928).
14. R. BECKER, „Zs. f. Phys.“, **4**, 393 (1921).
15. T. W. RICHARDS, „Pub. Carergie Inst. Wash.“, No 7 (1903).
16. C. DRUCKE, „Zs. f. Phys. Chem.“ **52**, 662 (1905).
17. A. RITZEL, *ibid.*, **60**, 319 (107).

- W. WATSON, „Proc. Roy. Soc. Edin.“, **33**, 282 (1912—1913).
E. COHEN and R. B. de BOER, „Zs. f. Phys. Chem.“, **84**, 41 (1913).
16. O. TUMLIRZ, „Sitzber. K. Akad. Wiss. Wien“, 118, 1 (1909).
17. G. TAMMANN, „Ann. Phys.“, **37**, 975 (1912).
18. G. TAMMANN, „Gött. Nach.“, 1 (1913).
19. N. A. PUSHIN and E. GREBENSCHIKOV, „Trans. Chem. Soc.“, **123**, 2717 (1923).
20. G. TAMMANN and E. SCHWARZKOPF, „Zs. anorg. und allgem. Chem.“, **174**, 215 (1928).
21. T. W. RICHARDS and H. M. CHADWELL, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **47**, 2283 (1925).

ГЛАВА VI

СЖИМАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для измерения коэффициента всестороннего сжатия твердых тел до сих пор еще не найдено прямого способа. Причину этого нетрудно понять, если вспомнить, что единственный прямой способ измерения объема твердого тела заключается в погружении его в жидкость, объем которой в идеальном случае должен оставаться постоянным в продолжение всего опыта и которая должна быть заключена в сосуд, также обладающий неизменным объемом. Но такой жидкости и такого сосуда, объем которых оставался бы неизменным под действием давления, фактически не существует, так что в измерения оказывается необходимым вносить поправки, и способ становится косвенным. Положение является сложным, так как любой способ измерения коэффициента сжатия жидкости требует поправки на деформацию сосуда, в котором она заключена, что в свою очередь, даже в самом простейшем случае, требует знания коэффициента всестороннего сжатия твердого материала, из которого сделан сосуд. Имеются два выхода из этого положения. При первом косвенным способом определяется коэффициент всестороннего сжатия твердого тела, что делается посредством наблюдения над деформациями, вызванными иным напряжением, чем гидростатическое давление. При втором так или иначе определяются линейные изменения размеров твердого тела, т. е. коэффициент линейного сжатия, и отсюда уже вычисляется изменение в объеме. Этот последний способ в принципе абсолютно удовлетворителен, так как он является в сущности столь же правильным, как и измерение объема прямоугольного бруска путем определения трех его линейных измерений. По существу при способе погружения в жидкость мы имеем совершенно то же самое. Однако при применении второго, прямого способа, который мы здесь разберем подробно, встречается целый ряд затруднений.

Фактически все прежние измерения коэффициента всестороннего сжатия твердых тел производились косвенным способом с применением теории упругости. Например, в случае изотроп-

ного вещества, которое имеет только две независимые упругие постоянные, коэффициент всестороннего сжатия может быть вычислен из модуля Юнга и модуля сдвига. Первые попытки применения этого способа производились ощупью вследствие неуверенности в самой теории упругости. Полемика между сторонниками различных школ теории упругости продолжалась некоторое время и не получила разрешения, пока Фойгт (Voigt) в 1880 г. не приступил, наконец, к своим знаменитым исследованиям упругих постоянных кристаллов. При применении теории упругости часто получались результаты, которые сильно расходились. Эти расхождения теперь объясняются недостаточной изотропией. Обыкновенные металлические тянутые стержни имеют, вероятно, внутренние напряжения, которые могут быть устранены только тщательным отжигом. Раньше сами материалы были всегда неоднородными вследствие загрязнения примесями, например, из шлаковых включений в первоначальных сортах сварочного железа. Все эти неудачные первоначальные исследования приводили к существенным сомнениям в самой теории упругости, так что в некоторых научных кругах коэффициенты всестороннего сжатия, полученные таким неточным способом, считались неприемлемыми. Однако подобное недоверие является необоснованным, если только материал удовлетворяет требованиям однородности. Тем не менее некоторые возражения относительно возможности определения коэффициента всестороннего сжатия косвенным способом существуют и теперь, и так как в настоящее время, действительно, появились способы, могущие дать результаты большей точности то тем более нет надобности прибегать к косвенному способу, основанному на напряжениях другого рода, чем гидростатическое давление. Кроме того, при применении косвенного способа небольшие отклонения от абсолютной однородности могут иной раз дать очень неточные результаты. Далее, ни один из числа косвенных способов, предложенных до настоящего времени, не в состоянии показать, насколько изменяется коэффициент всестороннего сжатия под действием давления, что является весьма важным результатом и чего желательно достигать во всех опытах с высокими давлениями.

Если все же необходимо применить косвенный способ, основанный на негидростатическом напряжении, то наиболее простым, поскольку это касается вычислений, является способ Маллока (Mallock)¹. В этом способе наблюдается изменение длины трубки, подвергнутой внутреннему давлению; при помощи теории упругости может быть показано, что изменение длины включает только коэффициент всестороннего сжатия, так что

определение других упругих постоянных не является необходимым. Этот способ применялся Грюнейzenом (Grüneisen)² для определения коэффициента всестороннего сжатия целого ряда металлов при низкой температуре. Здесь прямое определение было бы трудным, а может быть и совсем невозможным, так что применение косвенного способа вполне оправдывается.

Первая попытка воспользоваться прямым измерением коэффициента линейного сжатия твердого тела, произведенная Бьюкененом³, упоминается в главах I и V. Его ранние опыты, произведенные в 1880 г., дали для коэффициента всестороннего сжатия стекла величину $2,92 \cdot 10^{-6}$ на атмосферу. Эта величина, вероятно, является правильной, но проверить ее не оказалось возможным, так как коэффициент всестороннего сжатия стекла может варьироваться в весьма широких пределах. Из более поздней его работы 1904 г. видно, что этот способ применялся для исследования различных твердых тел при давлениях до 300 кг/см^2 , но не все полученные им величины могут считаться правильными, особенно в отношении металлов, где наиболее неточный результат получился с платиной, для которой коэффициент всестороннего сжатия оказался равным $5,5 \cdot 10^{-7}$ вместо $3,6 \cdot 10^{-7}$. В измерениях Бьюкенена имеется, очевидно, более или менее постоянная ошибка, происходящая, по всей вероятности, вследствие явления преломления в стеклянной трубке, через которую он производил свои наблюдения.

Амага⁴ в 1889 г. опубликовал результаты, полученные отчасти сходным методом при давлениях до 2000 кг/см^2 . Давление было слишком высоко, чтобы допустить возможность оптических наблюдений, и изменения длины определялись электрическим методом. Он нашел для коэффициента всестороннего сжатия стекла величину на $2\text{—}3\%$ большую величины, определенной косвенным способом, и считал, не подтверждая этого, впрочем, никакими данными, что результаты, полученные для металлов, были также вполне удовлетворительны. Амага так никогда и не опубликовал деталей своего метода и, по всей вероятности, сам не был им вполне удовлетворен. Результаты, полученные им для металлов, не являлись вполне удовлетворительными; например, для железа он получил $6,8 \cdot 10^{-7}$ вместо вероятного значения $5,9 \cdot 10^{-7}$. Люссана⁵ в 1904 г. попытался провести ряд измерений коэффициента всестороннего сжатия многих твердых тел в стеклянном пьезометре. Он определил абсолютный коэффициент линейного сжатия стекла, измерив электрическим путем относительное смещение конца стеклянного стержня и платиновой проволоки, прикрепленной к цилиндру для давле-

ний и опущенной в сосуд, наполненный ртутью, прикрепленный к стеклянному стержню. Но его результаты были очень неточны, например, они давали коэффициент всестороннего сжатия Sn, Pb и Cu на 50% больший правильной величины. Ричардс⁶ в 1907 г. опубликовал работу, в которой он указал метод, близкий к методике Амага. Железный стержень длиной в 2,7 м вертикально монтировался в цилиндр для давления, причем на верхнем его конце помещалась чашка, наполненная ртутью. В чашку погружалось платиновое острие, прикрепленное к винту, проходящему через верхнюю часть цилиндра; высота винта определялась с помощью катетометра. Положение платинового острия в момент контакта при давлении и без него различно, и по этой разности можно определить коэффициент линейного сжатия. Давления, с которыми Ричардс производил свои опыты, равнялись примерно 500 кг/см². Результаты опять-таки были неудовлетворительны; полученная им величина коэффициента всестороннего сжатия железа равнялась $3,85 \cdot 10^{-7}$, тогда как на самом деле она должна равняться $5,9 \cdot 10^{-7}$. Причины расхождения не вполне ясны и, по всей вероятности, связаны с изменением формы капли ртути под давлением.

Значительные расхождения значений коэффициентов всестороннего сжатия металлов, имевшиеся при начале моих опытов, вызвали необходимость предварительного уяснения этого вопроса перед началом измерения коэффициента всестороннего сжатия при сколько-нибудь значительных давлениях. Моя первая попытка разрешения этой проблемы была опубликована в 1907 г. (Б. 2). Я тогда работал с давлениями до 6200 кг/см². Железный стержень, заключенный в цилиндр для давления, был плотно прижат при помощи пружины с одного конца к выступу, с другого же он имел латунную трубку, в свою очередь прижатую к другому выступу; трубка могла скользить вдоль стержня во время действия давления, когда стержень укорачивался по отношению к цилиндру. После каждого воздействия давления аппарат открывался, и производились измерения смещения трубки. Эти измерения давали непосредственно относительное изменение длины стержня и цилиндра; цилиндр под действием давления удлиняется, и для того чтобы получить абсолютное изменение размеров стержня, необходимо сперва определить удлинение цилиндра. Оно составляло только 5% от главного эффекта и определялось с помощью микроскопического наблюдения с внешней стороны цилиндра. При этом изменениями поперечного сечения можно было пренебречь, что вполне

допустимо, потому что концы цилиндра находились друг от друга на значительном расстоянии.

Неудобство этого способа состояло в постоянном открывании аппарата, что очень замедляло темп работы; далее, получались ошибки от попадания в аппарат частиц пыли каждый раз при его открывании. Первые измерения не были достаточно точны для того, чтобы показать изменение коэффициента всестороннего сжатия с давлением. Средний коэффициент всестороннего сжатия железа между 0 и 6200 кг/см^2 при 20° был найден равным $5,59 \cdot 10^{-7}$. С помощью этого метода был получен один важный результат, а именно: посредством прямого измерения было установлено, что коэффициент всестороннего сжатия куска котельного железа (в пределах по крайней мере $0,1\%$) как в направлении прокатки, так и в направлении перпендикулярном к нему один и тот же. Это оправдывает вычисление коэффициента всестороннего сжатия из измерений коэффициента линейного сжатия, основываясь на равном сжатии во всех направлениях. Последующие опыты (Б. 41, стр. 141) установили то же самое и по отношению к прокатанной меди. В самом деле, нет причин думать, что это отношение неверно, если металл кристаллизуется в кубической системе и хорошо отожжен; если же кристаллизация происходит не в кубической системе, то могут получиться большие отклонения.

Следующая попытка была сделана в 1911 г. (Б. 5) в связи с измерением коэффициента сжатия ртути и воды с помощью видоизмененного способа Эме, уже рассмотренного нами в главе V. Измерение производилось при давлении в $10\,000 \text{ кг/см}^2$ при температуре, равной 10 и 50° ; метод фактически оставался тем же, что и в прежних опытах, за исключением того, что цилиндр был сделан из другой марки стали с более высоким пределом упругости, так как имелись основания думать, что предел упругости стали, примененной в предыдущем опыте, был превзойден. Изменения длины внешнего цилиндра измерялись зеркальным приспособлением Маартена (Maarten). Результаты опять были недостаточно точны для того, чтобы выяснить изменение коэффициента всестороннего сжатия с давлением, но были найдены значительные изменения в связи с температурой. Средний коэффициент всестороннего сжатия в интервале давлений между 0 и $10\,000 \text{ кг/см}^2$ равнялся $5,83 \cdot 10^{-7}$ при 10° и $6,01 \cdot 10^{-7}$ при 50° .

Третья и последняя работа (Б. 41), относящаяся к 1923 г., была связана с измерениями коэффициента всестороннего сжатия тридцати металлов. Грубо говоря, метод при этом был тот же,

что и в двух предыдущих работах в том отношении, что длина железного стержня, подвергнутого гидростатическому давлению, измерялась по отношению к цилиндру, заключающему этот стержень, причем временами измерялась и устанавливалась поправка на изменение длины цилиндра. Однако на самом деле методика была значительно усовершенствована. Вместо отдельных отсчетов, требующих разборки аппарата после каждого показания, можно было получать непрерывные отсчеты. Это было достигнуто с помощью скользящего электрического контакта примерно того же типа, который был уже нами довольно подробно описан в связи с поршневым пьезометром на стр. 128. Новый способ настолько чувствителен, что можно обнаруживать относительное движение, в $1,5 \cdot 10^{-6}$ см, а точность и постоянство отсчетов таковы, что среднее расхождение отдельного отсчета от совершенно плавной кривой составляло только $0,16\%$, что соответствует примерно 10^{-4} см. С помощью этого метода могут легко быть измерены отклонения сжимаемости от линейного закона. Окончательный результат для коэффициента всестороннего сжатия чистого железа, основанный более чем на 50 отсчетах при разных давлениях и базирующийся на том, что сжимаемость одинакова во всех направлениях, что было подтверждено прямыми опытами, следующий:

$$\begin{aligned} \text{при } 30^\circ, \quad & -\Delta v/v_0 = 10^{-7} (5,87 - 2,1 \cdot 10^{-5} p) p; \\ \text{при } 75^\circ, \quad & -\Delta v/v_0 = 10^{-7} (5,93 - 2,1 \cdot 10^{-5} p) p. \end{aligned}$$

Давления выражены в кг/см^2 .

Эти результаты легли в основу всех моих дальнейших вычислений и, повидимому, были приняты и другими исследователями в области высоких давлений, например Адамсом и его сотрудниками в Геофизической лаборатории в Вашингтоне.

Если абсолютный коэффициент всестороннего сжатия какого-либо металла установлен, то тем самым открывается возможность применения относительных методов измерения коэффициентов сжатия. Первый метод основан на определении разности коэффициентов всестороннего сжатия твердого тела и какой-нибудь жидкости; определение производится путем замещения части жидкости в пьезометре твердым телом и измерением абсолютного коэффициента всестороннего сжатия твердого тела и оставшейся жидкости. Этот способ применялся еще в 1881 г. Рентгеном и Шнейдером⁷ при изменении коэффициента всестороннего сжатия NaCl. Шире всего данный способ был использован Ричардсом, измерения которого дают только разность коэффициента всестороннего сжатия между испытуемым веществ-

вом и коэффициентом сжатия ртути. Ричардс⁸ в течение многих лет подчеркивал, что его результаты должны быть исправлены, когда будет найдена более точная величина коэффициента сжатия ртути, что в свою очередь требовало знания более точной величины коэффициента всестороннего сжатия некоторого твердого тела, принятого за основу. Недоверие Ричардса к некоторым из им же установленных величин оказалось вполне оправданным, поскольку основная величина для железа, которую он употреблял в большинстве своих вычислений, равнялась лишь $0,2 \cdot 10^{-7}$, т. е. была на 35% ниже верной величины.

Дифференциальный метод измерения коэффициента всестороннего сжатия твердых тел широко применялся в Геофизической лаборатории⁹, где мой метод определения коэффициента сжатия жидкостей смещением поршня, с очень небольшим изменением, применялся для исследования коэффициента всестороннего сжатия целого ряда горных пород и материалов, при давлении до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, что представляет большой геофизический интерес. Однако измерения, произведенные этим способом, не являются вполне удовлетворительными, так как коэффициент сжатия у жидкости оказывается во много раз больше, чем для обыкновенных твердых тел, и поправка на передающую жидкость составляет значительную часть всего измеряемого эффекта, что в конечном итоге ведет к уменьшению точности. Метод в том виде, как он употреблялся в Геофизической лаборатории, может дать только изменение коэффициента всестороннего сжатия наиболее сжимаемых горных пород и минералов под влиянием давления. Далее, этот способ применялся только при комнатной температуре; по всей вероятности, в дальнейшем при попытках определения температурного коэффициента всестороннего сжатия возникли бы затруднения.

Дифференциальные способы определяют коэффициент всестороннего сжатия; метод же, с которым работал я, дает дифференциальный коэффициент линейного сжатия. Такой способ считается особенно удобным для монокристаллов, в особенности для кристаллизующихся не в кубической системе, сжимаемость которых неодинакова в разных направлениях. Для таких веществ данные, полученные путем определения коэффициента всестороннего сжатия, являются несущественными по сравнению с данными, полученными измерением коэффициента линейного сжатия по всем кристаллографически независимым направлениям. С другой стороны, измерение коэффициента всестороннего сжатия может иметь достаточно существенное значение для неизотропных веществ, имеющих значительные внутренние напряжения, как

например для многих горных пород. Коэффициенты линейного сжатия последних неодинаковы в разных направлениях (Б. 48), но картина здесь настолько сложна, что они не могут представлять никакого непосредственного интереса.



Рис. 40.
Аппарат для
определе-
ния относи-
тельного
коэффициен-
та линейно-
го сжатия
железа и ве-
ществ, ко-
торым мож-
но придать
форму
длинного
стержня.

Я употреблял два несколько различных способа для измерения дифференциального коэффициента линейного сжатия в зависимости от величины этого коэффициента. Если он относительно велик, то употребляется устройство, изображенное на рис. 40. Берется образец *S*, имеющий форму стержня, и с помощью пружины *M* прижимается к основанию железного держателя. К верхнему концу стержня прикреплена проволока, обладающая высоким сопротивлением и скользящая вдоль контакта *D*, прикрепленного к держателю, но изолированного от него. Назначением пружины *N* является прижимать проволоку к контакту. Относительное положение держателя и проволоки определяется с помощью потенциометра; разность потенциалов между скользящим контактом *D* и зажимом *E*, прикрепленным к проволоке, определяется точно так же, как в способе поршневого пьезометра. Одним из полюсов является *F*, другой связан с аппаратом. Все устройство помещается в камеру для высоких давлений и подвергается действию гидростатического давления. Если сжимаемость твердого тела значительно разнится от сжимаемости железного держателя, то под действием давления происходит относительное изменение длины, которое измеряется с помощью потенциометра. Влияние различных деформаций в различных частях держателя, например в слюдяной шайбе, обеспечивающей изоляцию, может быть устранено замещением стержня *S* стержнем из чистого железа, коэффициент всестороннего сжатия которого был уже измерен абсолютным способом, описанным выше.

Если измеряемое вещество является относительно мало сжимающимся, то его движения по отношению к зажиму можно увеличить с помощью рычажного устройства, как показано на рис. 41; благодаря этому устройству может быть достигнуто увеличение примерно в 7 раз. Движение верхнего конца рычага измеряется скользящим контактным приспособлением, похожим на изображенное на рис. 40. Это приспособление достаточно ясно из чертежа и не требует подроб-

ного описания. При конструкции аппарата необходимо чрезвычайно тщательно изготовить оси вращения рычага во избежание неправоподобностей при очень небольших относительных движениях, которые обычно составляют очень небольшую долю миллиметра, даже в том случае, если давление доходит до $12\,000\text{ кг/см}^2$.

За исключением этого конструкция прибора весьма проста, и его легко построить с помощью самых простых инструментов. Аппарат с рычажным устройством может быть приспособлен для образцов, имеющих самые разнообразные размеры; простое его видоизменение, которое мы здесь не приводим, делает возможным измерение коэффициента линейного сжатия проволок, причем вместо сжатия можно применять и растяжение. Точность и исчерпывающий характер измерений, проделанных с этим прибором, изумительные. Среднее отклонение от плавной кривой каждого отсчета из 14 или 15 наблюдений оказывается равным лишь 0,2 или даже 0,1%, что означает большую относительную точность. Ошибка в абсолютном значении давления может быть также порядка 0,1%.

Совершенно очевидно, что сюда необходимо внести целый ряд поправок, например на влияние давления на сопротивление измерительной проволоки и на дифференциальный коэффициент всестороннего сжатия проволоки и держателя. Но большим преимуществом этого метода является то, что все эти поправки могут быть определены весьма легко и являются незначительными, так как общая сумма поправок не превышает 2 или 3%, в то время как в методах определения дифференциального объема вместе с жидкостью поправка часто оказывается больше самого наблюдаемого эффекта.

Детали измерений остаются теми же самыми, независимо от того, является ли материал изотропным или представляет монокристалл. Главное затруднение с монокристаллами заключается в приготовлении самого испытуемого образца. Наиболее удобная длина образцов для исследования аппаратом, изображенным на рис. 41, равняется $2,5\text{ см}$, а диаметр их может колебаться от 1 до 6 мм. Разработанным мною способом (Б. 3) нетрудно получить кристаллы легкоплавких металлов. Давать здесь под-

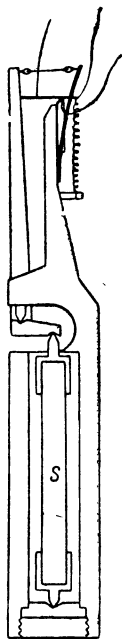


Рис. 41. Пьезометр, снабженный рычагом для определения относительного коэффициента линейного сжатия образцов, стяжком коротких для аппарата, изображенного на рис. 40.

ТАБЛИЦА 5

Сжимаемость твердых тел — $\frac{\Delta v}{v_0} = a \cdot 10^{-7} p - b \cdot 10^{-12} p^2$ (p в кг/см²)

Элемент и ссылка на литературу	a	b	Элемент и ссылка на литературу	a	b
Li (Б. 41)	30° 75° 86,92 89,72	97,5 107,3	Ni (Б. 41)	30° 75° 5,29 5,35	2,1 2,1
Be (Б. 62)	30° 75° 8,55 8,55	3,88 3,88	Cu (Б. 41)	30° 75° 7,19 7,34	2,6 2,7
B (Б. 72)	30° 5,51	2,2	Zn $\left. \begin{array}{l} \Delta l \\ T_0 \end{array} \right\}$ гексагональ- ной оси $\left. \begin{array}{l} \Delta l \\ T_0 \end{array} \right\}$	30° 75° 12,98 13,55	5,32 7,82
C (I)	20° 1,8	—	(Б. 53) $\left\{ \begin{array}{l} \perp \\ \text{гексагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$	30° 75° 1,946 2,025	1,11 1,47
Na	См. спец. табл.				
Mg $\left. \begin{array}{l} \Delta l \\ T_0 \end{array} \right\}$ гексагональ- ной оси	30° 75° 9,84 10,15	6,51 7,78	Ga (3) $\left\{ \begin{array}{l} \text{твердый} \\ \text{жидкий} \end{array} \right\}$	20° 30° 20 40 $\left\{ \begin{array}{l} \text{до} \\ 500 \\ \text{кг} \end{array} \right\}$	

Γ^* Mg (Б. 74)	$\left\{ \begin{array}{c} \perp \\ \text{гексагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	9,84 9,66	9,19 6,95	Ge (Б. 41)	$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	13,78 13,64	6,8 6,8
Al (Б. 41)		$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	13,43 13,76	5,0 5,1	As { (гексагональ- ный)	$\left\{ \begin{array}{c} 20^\circ \end{array} \right\}$	44 (2) до 500 кг Имеется направ- ление, в котором коэффициент линей- ного сжатия по крайней мере в семь раз меньше среднего (Б. 72)	
Si (2)		20°	3,1 (до 500 кг)					
P			См. спец. табл.					
S			См. спец. табл.					
K			См. спец. табл.		Se (не кубич.) (2)		11,8 (до 500 кг)	
Ca (Б. 41)		$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	56,97 58,50	47,2 52,7	Rb		См. спец. табл.	
Ti (Б. 72)		$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	7,97 8,68	-0,12 +4,5	Sr (Б. 41)	$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	81,87 82,68	72,5 71,7
Va (Б. 62)		$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	6,09 6,12	2,58 2,55	Zr (Б. 66)	$\left\{ \begin{array}{c} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	10,97 11,06	7,44 7,80

ТАБЛИЦА 5

Продолжение

Элемент и ссылка на литературу	a	b	Элемент и ссылка на литературу	a	b		
Cr (Б. 62)	30° 75°	5,19 5,31	2,19 2,19	Cb(Nb) (Б. неопублик.)	30° 75°	5,70 5,78	2,2 2,2
Mn (Б. 72)	30° 75°	7,91 8,08	5,3 4,8	Mo (Б. 41)	30° 75°	3,61 3,62	1,0 1,0
Fe (Б. 41)	30° 75°	5,87 5,93	2,1 2,1	Rh (Б. 45)	30° 75°	3,72 3,81	2,67 2,67
Co (Б. 41)	30° 75°	5,39 5,47	2,1 2,1	Pd (Б. 41)	30° 75°	5,28 5,31	2,1 2,1
Ag (Б. 41)	30° 75°	9,87 10,04	4,4 4,5	Ce	30°	45,63	- 161,4
Cd $\frac{\Delta l}{l_0} \left\{ \begin{array}{l} \parallel \\ \text{гексагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$		18,3	—	Форма низкого давления, суще- ствующая ниже 4000 кг/см ² (Б. 62)	75°	45,03	- 151,5
Определено косвенно из упругих постоянных при 20°				Pr (Б. 62)	30° 75°	33,8 34,6	13 13
(Б. 53) $\left\{ \begin{array}{l} \perp \\ \text{гексагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$		2,1	—	Hf (Р. 66)	30° 75°	9,01 8,81	2,37 2,37
In (4)	25°	25,0 (до 500 кг)		Ta (Б. 41)	30° 75°	4,79 4,92	0,25 0,25

$\Delta l / l_0 \left\{ \begin{array}{l} \parallel \\ \text{тетрагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	6,719 6,956	4,07 3,91	W (Б. 53, 41)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	3,18 3,18	1,4 1,5
$\Delta l / l_0 \left\{ \begin{array}{l} \perp \\ \text{тетрагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	6,022 6,144	4,20 4,26	Ir (Б. 45)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	2,68 2,81	1,3 2,2
$\Delta l / l_0 \left\{ \begin{array}{l} \parallel \\ \text{тригональной} \\ \text{оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	16,48 16,37	20,5 18,0	Pt (Б. 41)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	3,60 3,64	1,8 1,8
$\Delta l / l_0 \left\{ \begin{array}{l} \perp \\ \text{тригональной} \\ \text{оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	5,256 5,091	4,56 3,04	Au (Б. 41)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	5,77 5,70	3,1 2,1
$\Delta l / l_0 \left\{ \begin{array}{l} \parallel \\ \text{тригональной} \\ \text{оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	4,137 — 5,132	— 9,6 — 13,2	Hg		См. спец. табл.	
$\Delta l / l_0 \left\{ \begin{array}{l} \perp \\ \text{тригональной} \\ \text{оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	27,48 27,77	52,7 53,6	Pb (Б. 41)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	23,73 24,33	17,25 17,7
J (2)	20°	127 (до 500 кг)		Bi $\frac{\Delta l}{l_0} \left\{ \begin{array}{l} \parallel \\ \text{гексагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$ (Б. 53, 41)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	15,92 15,80	11,1 11,6
Cs		См. спец. табл.		$\left\{ \begin{array}{l} \perp \\ \text{гексагональ-} \\ \text{ной оси} \end{array} \right\}$ $\Delta v / v_0$	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	6,624 7,044	4,39 8,40
Ba (Б. 62)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	101,9 106,3	129 149	Th (Б. 62)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	29,17 29,89	22,43 31,13
La (Б. 62)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	35,13 35,01	14,7 17,1	U (Б. 41)	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ 75^\circ \end{array} \right\}$	18,18 18,46	12,78 13,29
						9,66 9,55	2,5 2,2

ТАБЛИЦА 5
Специальная таблица

Элемент и ссылка на литературу				4000 кг/см ²	8000 кг/см ²	12 000 кг/см ²	15 000 кг/см ²
Na (Б. 41)	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	{ 30° 75°		0,0570 0,0602	0,1050 0,1093	0,1465 0,1528	
P (Б. 62)	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	{ красный { 30° 75° { 30° { 75°		0,1090 0,0189 0,0095 0,0095	0,0342 0,0344 0,0158 0,0158	0,0459 0,0476 0,0205 0,0209	
S (Б. 62)	$-\frac{\Delta l}{l_0}$	{ "а" { 30° { 75° { "б" { 30° { 75° { "с" { 30° { 75°		0,0180 0,0190 0,0165 0,0201 0,0079 0,0082	0,0304 0,0323 0,0277 0,0334 0,0143 0,0148	0,0412 0,0427 0,0370 0,0433 0,0198 0,0203	
	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	{ 30° 75°		0,0419 0,0466	0,0707 0,0784	0,0940 0,1027	
K (Б. 41)	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	45°		0,1095	0,1877	0,2544	
Rb (Б. 54)	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	50°		0,143	0,211	0,254	0,279
Cs (Б. 54)	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	{ твердый 50° { жидкий 75°		0,161 0,063 (1000)	0,240 0,107 (2000)	0,294 —	0,328
Hg (Б. 5)	$-\frac{\Delta v}{v_0}$	жидкая 20°		0,01485	0,02754	0,03795	

ТАБЛИЦА 5

Сжимаемость нескольких простых соединений, кристаллизующихся в кубической системе

Название соединения и ссылка на литературу		<i>a</i>	<i>b</i>	Название соединения и ссылка на литературу		<i>a</i>	<i>b</i>
LiF (5)	30° 75°	11,5 11,6	8,6 8,6	KJ (5)	30° 75°	83,7 86,0	150,7 150,7
LiCl (5)	30° 75°	33,4 34,4	32,4 32,4	RbBr (5)	30° 75°	77,8 79,4	133,4 133,4
LiBr (5)	30° 75°	42,2 43,8	50,2 50,2	RbJ (5)	30° 75°	9,38 9,67	197,7 197,7
NaF (Б. неопублик.)	30° 75°	20,7 20,8	17,7 18,1	BaF ₂ (Б. неопублик.)	30° 75°	19,33 19,65	14,8 14,6
NaCl (5)	30° 75°	41,82 43,44	50,4 51,9	SrF ₂ (Б. неопублик.)	30° 75°	15,7 16,12	10,3 10,8
NaBr (5)	30° 75°	49,8 51,5	62,1 62,1	CdF ₂ (Б. неопублик.)	30° 75°	11,02 10,96	8,5 8,4
KF (5)	30° 75°	32,4 32,6	32,6 32,0	TiN (Б. неопублик.)	30° 75°	3,32 3,51	2,1 2,1
KCl (5)	30° 75°	55,2 56,4	73,5 73,5	TiC (Б. неопублик.)	30° 75°	4,72 4,78	2,2 2,2
KBr (5)	30° 75°	65,7 67,5	102,5 102,5				

1. L. H. ADAMS a. E. D. Williamson, „Jour. Frank Inst.“, **195**, 493 (1923).
2. T. W. RICHARDS, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **37**, 1646 (1915).
3. T. W. RICHARDS a. S. BOYER, *ibid.*, **43**, 274 (1921).
4. T. W. RICHARDS a. J. D. WHITE, *ibid.*, **50**, 3290 (1928).
5. J. C. SLATER, „Phys. Rev.“, **23**, 488 (1924); „Proc. Amer. Acad.“, **61**, 135 (1926).
6. P. W. BRIDGMAN, *ibid.*, **64**, 33 (1929).

ТАБЛИЦА 5

Справочная таблица для коэффициента всестороннего сжатия более или менее сложных веществ, измеренных при высоких давлениях

Аммониевые квасцы	Б. 72	Джефферсонит	Б. 63
Хромовые	Б. 72	Известняк из Золенгофена	Б. 48
Калиевые	Б. 72	Магнитный железняк	Б. 56
Виннокислый аммоний	Б. 72	Нихром	Б. 41
Андрадит	Б. 63	Сплав Ni 37,5, Fe 62,5	Б. 65
Апатит	Б. 63	(NH ₃ C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₆	Б. 72
Аргентит	Б. 56	Обсидиан	Б. 52
Бакелит	Б. 72	Ортоклаз	Б. 63
Барит	Б. 63	Фильзит (или трахит)	Б. 52
Базальт	Б. 48	Пирит	Б. 56
Берилл	В. 63	Кварц	Б. 56, 63
Кальцит	Б. 56	Сегенетова соль	В. 72
Катлинит	Б. 48	Рутил	Б. 56, 63
Целестит	Б. 56	Бромноватокислый натр	Б. 72
Кобальтит	Б. 56	Хлорноватокислый	Б. 72
Крокоит	Б. 56	Азотнокислый	Б. 72
Дифениламин	Б. 72	Сфалерит	Б. 56
Флюорит	Б. 56	Сподумент	Б. 56, 63
Свинцовый блеск	Б. 56	Тахилит из Килауэа	Б. 52
Гранат	Б. 63	" " Торвейга	Б. 52
Стекло (пирекс)	Б. 48, 52	Тальк	Б. 48
Девять различных стекол	Б. 52, 63	Виннокаменная кислота	Б. 72
Плавленный кварц	Б. 52	Топаз	Б. 63
Ханксит	Б. 63	Турмалин	Б. 56, 63

робное описание этого способа я не считаю нужным. Лишь немногие естественные минералы дают совершенные кристаллы оптимального размера, а в большинстве случаев приходится употреблять кристаллы меньшего размера. Складывая несколько кристаллов длиной лишь в несколько миллиметров, можно добиться отличных результатов.

Органические кристаллы обычно требуют специальной техники. Они обладают сжимаемостью настолько большею, чем металлы и минералы, что употребление пьезометра с увеличивающим рычагом является ненужным; вполне достаточно передать смещение образца непосредственно измерительной проволоке с помощью видоизмененной формы прибора, изображенного на рис. 40. Коэффициент сжатия часто настолько велик, что достаточно точные измерения могут быть получены при длине образца, не превышающей 5 мм. Главнейшее изменение в технике аппаратуры, необходимое при исследовании органических кристаллов, обусловлено тем, что все эти кристаллы растворимы

в передающей жидкости, поэтому пьезометр должен быть сконструирован так, чтобы кристалл был защищен от передающей среды погружением в ртуть. (Детали видоизмененного аппарата см. в статье Б. 53.)

Даже такого размера, как 5 мм, могут достигать лишь немногие органические кристаллы, и кристаллы, которые я измерял, были получены с большими затруднениями. Пытаясь найти подходящие неорганические кристаллы, я обыскал все главнейшие музеи Соединенных штатов. Всякий читатель этой книги, имеющий монокристаллы требуемой величины любого вещества из числа не представленных в табл. 5, принесет действительную пользу, если позволит применить свой кристалл для исследования сжимаемости.

С помощью описанных приборов был определен коэффициент всестороннего сжатия большого количества твердых материалов; данные относительно наиболее важных из них приведены в табл. 5; для экономии места числовые величины большинства сложных веществ не даны, но приведен их список и ссылки на источники, где их можно найти. В таблицу включены данные Слэтера для ряда щелочных галоидов, полученные с помощью моего аппарата. Величины, полученные Геофизической лабораторией для ряда горных пород и минералов, не приведены, и для получения соответствующего материала рекомендуется обратиться к первоисточникам. Большинство измерений в пределах экспериментальной ошибки могут быть выражены уравнением второй степени, и для таких веществ в таблице приведены коэффициенты двух членов этого уравнения. Однако существует ряд веществ, для которых изменение коэффициента всестороннего сжатия с давлением настолько велико, что оно в пределах экспериментальной ошибки не может быть представлено уравнением второй степени или даже уравнением с тремя или четырьмя постоянными; сюда, например, относятся щелочные металлы. Для таких веществ результаты опытов даны в таблицах для различных интервалов давления.

РАССМОТРЕНИЕ КОЭФИЦИЕНТА ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. Простейшими и со многих точек зрения наиболее интересными материалами являются элементы. Ричардс впервые установил, что коэффициент всестороннего сжатия элементов является резко выраженной периодической функцией атомного веса. На рис. 42 показана эта периодическая зависимость. Для удобства на оси ординат вместо коэффициента всестороннего сжатия нанесен его десятичный логарифм с прибав-

лением семи единиц к характеристике. По оси абсцисс отложен атомный номер. Данные соответствуют комнатной температуре. Рис. 42 охватывает все элементы, коэффициент всестороннего сжатия которых в настоящее время известен; большинство данных взято из моих работ, но часть их заимствована из других источников: С (алмаз) был измерен Адамсом¹⁰, а Ga, As, Se, In и J — Ричардсом¹¹. Экспериментальная методика была уже достаточно подробно указана нами выше.

Все мои измерения были сделаны по методу определения коэффициента линейного сжатия; исключением являлись только измерения Rb и Cs, которые оказались настолько сжимающимися, что для них употреблялся способ смещения поршня.

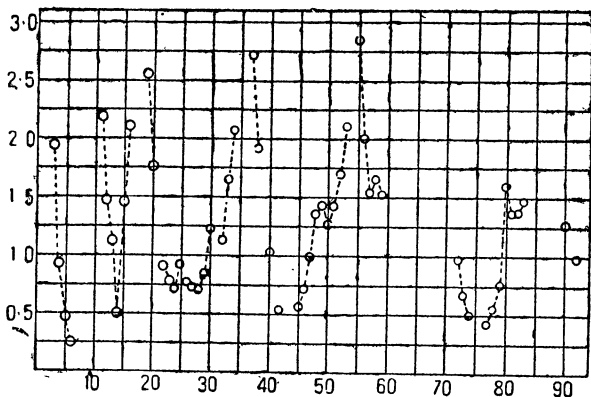


Рис. 42. Периодический характер сжимаемости элементов. По оси ординат нанесен десятичный логарифм коэффициента всестороннего сжатия с прибавлением 7 единиц к характеристике; по оси абсцисс — атомное число.

Периодический характер зависимости настолько бросается в глаза, что не нуждается ни в каких комментариях. Есть некоторые небольшие неправильности в кривых, например в ряде Zn, Ge, As, Se, или в ряде Cd, In, Sn, Sb, Te. Все эти неправильности, без сомнения, до некоторой степени связаны с кристаллической структурой, так как все эти элементы кристаллизуются не в кубической системе; скорее удивительным является то, что факт принадлежности к той или иной системе кристаллов не нарушает периодической зависимости; так, например, Zn сжимается в одном направлении в семь раз больше, чем в другом, но тем не менее средний коэффициент всестороннего сжатия Zn лишь на немного отступает от основного порядка.

Наиболее значительным пробелом является отсутствие данных о сжимаемости инертных газов, ни один из которых не известен

в твердом состоянии. Прямое экспериментальное определение их было бы трудно, так как пришлось бы делать измерения при низких температурах. Однако мы видели, что измерения газообразного H_2 и He позволяют приблизительно установить пределы сжимаемости у соответствующих твердых фаз; вероятные коэффициенты всестороннего сжатия в данном случае очень высоки, гораздо выше, чем коэффициенты любых элементов, представленных в таблице. Кажется почти достоверным, что положение наивысшего коэффициента всестороннего сжатия в полной диаграмме будет занято твердой фазой инертных газов вместо щелочных металлов, занимающих наивысшее место в настоящее время. Другим пробелом в таблице являются другие постоянные газы. Существует предположение, что сжимаемость твердой фазы N значительно выше сжимаемости большинства жидкостей и, по всей вероятности, будет того же порядка, что и сжимаемость твердой фазы Cs. Наименее исследованными среди элементов, встречающихся в твердой фазе, являются редкие земли, так как немногие из них были получены в виде образцов достаточно большого размера, чтобы можно было произвести измерение.

Колебания числовых значений коэффициента всестороннего сжатия в ряде элементов от C до -Cs поразительны (примерно в 240 раз), но изменения были бы еще больше, если бы была исследована сжимаемость твердой фазы инертных газов. Колебания в данном случае гораздо значительнее, чем колебания коэффициента сжатия обыкновенных жидкостей; однако, если бы температурный интервал был достаточно широк для того, чтобы включить жидкие фазы металлов и ожиженные газы, то нет оснований предполагать, что пределы колебания коэффициентов сжатия были бы сколько-нибудь больше для твердых фаз, чем для жидкостей.

Если сравнить изменения объема, вызванные давлением, с изменениями объема, вызванными изменением температуры, то окажется, что для многих элементов уменьшение объема, вызванное давлением в $12\,000\text{ кг/см}^2$ при комнатной температуре, будет значительно больше, чем уменьшение, вызванное охлаждением при атмосферном давлении от комнатной температуры до абсолютного нуля. Это означает, что более подробные данные о том, как изменяются атомные силы, когда меняются расстояния между атомами, могут быть получены скорее изменением давления в экспериментальных пределах, чем изменением температуры.

По всей вероятности, весьма важным обстоятельством является тот факт, что коэффициент всестороннего сжатия металли-

ческих элементов и ионных решеток типа NaCl оказывается примерно одного порядка, что говорит за то, что их структура не является существенно различной. Коэффициент всестороннего сжатия ионной решетки типа NaCl был предметом многих теоретических обсуждений; сначала этим вопросом занимался Борн, рассматривавший его с классической точки зрения, в дальнейшем этот вопрос рассматривался с точки зрения волновой механики, так что теперь коэффициент всестороннего сжатия таких материалов, как NaCl, можно вычислить уже вполне удовлетворительным образом. В ионной решетке силы притяжения определяются просто электронными зарядами в узлах решетки. В состоянии равновесия силы отталкивания имеют в основном ту же величину, что и силы притяжения. Весьма существенно, что коэффициент всестороннего сжатия имеет ту же самую размерность, что и $e^{-2}d^{-4}$, где d — среднее расстояние между атомными центрами, а e — заряд электрона. Если коэффициент всестороннего сжатия определяется в основном взаимодействием ионных зарядов, то следует ожидать, что он окажется порядка величины $e^{-2}d^{-4}$, с которой он имеет одинаковую размерность. По принципу эквивалентности, предполагая простую кубическую структуру и выражая d через атомный вес, плотность и массу атома водорода, после подстановки числовых значений найдено, что коэффициент всестороннего сжатия должен быть следующего порядка:

$$8,6 \cdot 10^{-14} (\text{ат. вес/плотность})^{\frac{4}{3}},$$

или отношение

$$\frac{\text{коэффициент всестороннего сжатия}}{8,6 \cdot 10^{-14} (\text{ат. вес/плотность})^{\frac{4}{3}}}$$

должно быть порядка единицы. Табл. 6 содержит результаты для целого ряда металлов и щелочных галоидов. Вследствие сходства приведенных цифр кажется весьма вероятным, что механизм, определяющий коэффициент всестороннего сжатия, т. е. природа атомных сил, не может сильно разниться в металлах и ионных кристаллах. На самом деле недавние исследования в области волновой механики, в частности работа Слэтера¹⁵, содержат особые указания относительно природы этого сходства.

Кроме величины коэффициента всестороннего сжатия весьма существенно знать его изменение с давлением и температурой. Вполне естественно предполагать, что коэффициент всестороннего сжатия будет понижаться с увеличением давления, что обычно и

имеет место на самом деле, но, в противоположность общепринятому мнению, такое понижение является отнюдь не обязательным, и существуют некоторые, правда немногие, вещества, коэффициент всестороннего сжатия которых увеличивается с давлением. К этой категории принадлежат различные сорта стекла. Величина эффекта тесно связана с содержанием SiO_2 , причем эффект больше

ТАБЛИЦА 6

Вещество	Коэффициент всестороннего сжатия	Вещество	Коэффициент всестороннего сжатия
	$8,6 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{ат. вес}}{\text{плотность}} \right)^{\frac{4}{3}}$		$8,6 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{ат. вес}}{\text{плотность}} \right)^{\frac{4}{3}}$
Li	3,20	U	0,58
Na	2,67	Fe	0,51
K	2,56	Ni	0,50
Ca	0,86	Co	0,40
Sr	0,85	Pd	0,31
Mg	1,02	Pt	0,22
Zn	0,91	LiF	0,70
Cd	0,78	LiCl	0,71
Cu	0,60	LiBr	0,63
Ag	0,51	NaCl	0,60
Au	0,30	NaBr	0,58
Ge	0,51	KF	0,57
Sn	0,53	KCl	0,52
Pb	0,36	KBr	0,51
Sb	0,59	KJ	0,50
Bi	0,59	RbBr	0,51
Mo	0,20	RbJ	0,43
W	0,16		

у чистого кварцевого стекла, где коэффициент всестороннего сжатия при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ на 8% больше, чем при атмосферном давлении*. Начиная с этого значения, в зависимости от состава, колебания величины эффекта могут быть самые разнообразные вплоть до нуля. Нетрудно понять, как может произойти такой эффект, если считать молекулы при низком давлении почти сфероидальными вследствие быстрого вращательного движения, при высоких же давлениях вращательное движение уменьшается и молекулы располагаются более или менее

* Коэффициент всестороннего сжатия стекла пирекс и плавленного кварца весьма точно измерен Адамсом и Гибсоном до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, причем они также наблюдали значительное увеличение сжимаемости при высоких давлениях (см. литературу в конце главы 22).

единообразно, по всей вероятности, в виде лежащих бок о бок эллипсоидов, большая ось которых имеет одинаковое направление. Весьма существенным является тот факт, что эффект так ясно выражен в стекле, которое является аморфным, но может существовать и в кристаллической форме меньшего объема. Следует подчеркнуть, что, хотя и можно было предполагать, что аморфная фаза при высоких давлениях до некоторой степени примет кристаллическую структуру, однако настоящая кристаллизация все же не имеет места; соотношение между давлением и объемом не имеет следов гистерезиса, и, очевидно, процесс может быть в полной мере обратим.

Кроме стекла известна еще одна кристаллическая фаза, в которой коэффициент всестороннего сжатия увеличивается с увеличением давления, а именно модификация Се, существующая при низких давлениях. В данном случае могут быть некоторые особые моменты, что можно предположить хотя бы из того факта, что фаза, известная при низком давлении, при высоком давлении переходит в другую, более устойчивую.

„Мгновенный“ коэффициент всестороннего сжатия $-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$, очевидно, имеет большую тенденцию к увеличению при высоких давлениях, чем обычный коэффициент всестороннего сжатия $-\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$, который рассматривался выше, ибо множитель $\frac{1}{v}$ увеличивается с увеличением давления, тогда как $\frac{1}{v_0}$ является постоянным. „Мгновенный“ коэффициент всестороннего сжатия калия увеличивается к верхнему концу интервала давлений; это явление будет рассмотрено более подробно в дальнейшем.

За исключением этих немногих исключительных случаев коэффициент всестороннего сжатия понижается с увеличением давления, как и можно было предполагать. Это и можно заключить из рассмотрения табл. 5, так как изменение коэффициента всестороннего сжатия может быть непосредственно получено из указанных в этой таблице коэффициентов. Коэффициент всестороннего сжатия, который мы будем для краткости обозначать буквой α , был нами определен как

$$-\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau.$$

Коэффициенты a и b , приведенные в таблице, являются коэффициентами уравнения:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -ap + bp^2.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau = \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial p}\right)_\tau,$$

то мы имеем непосредственно:

$$a = a - 2bp$$

и

$$\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_\tau = -2b,$$

или изменение коэффициента всестороннего сжатия с давлением есть удвоенная величина коэффициента при члене второй степени, взятая с обратным знаком. Так как b положительно почти во всех случаях, то мы сразу видим, что коэффициент всестороннего сжатия почти всегда понижается с повышением давления.

Далее, уже при поверхностном рассмотрении становится очевидным, что вещества, для которых a велико, т. е. вещества, имеющие большой коэффициент всестороннего сжатия, также имеют и большую величину b или большую степень изменения коэффициента всестороннего сжатия с давлением. Этот факт был хорошо известен и раньше. Ричардс¹³ заметил, что большая часть исследованных им жидкостей при давлениях выше 500 кг/см² дают столь же резко выраженный эффект, так что если бы $2b$ нанести на график как функцию a , то точки для различных жидкостей лежали бы очень близко одна к другой на единой плавной кривой.

Адамс¹⁴ заметил ту же самую зависимость для ряда твердых тел, имеющих сжимаемость, достаточную для того, чтобы обнаружить изменение коэффициента всестороннего сжатия с давлением при помощи его метода. Он предполагал посредством соотношения между коэффициентами a и b , установленного с достаточной точностью его измерениями, найти вероятную величину изменения коэффициента всестороннего сжатия с давлением в тех случаях, когда этого нельзя было установить непосредственными опытами. Он пользовался этими величинами при рассмотрении вопроса о вероятном изменении скорости упругих сейсмических волн в глубине земной коры. Следует заметить, что

это соотношение в значительной степени теряет свою вероятность по мере того, как уменьшается коэффициент всестороннего сжатия.

Если мы пойдем дальше и рассмотрим отношение изменения коэффициента всестороннего сжатия с давлением к первоначальной величине коэффициента всестороннего сжатия, т. е. $\frac{1}{\alpha_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_\tau$, а из вышеизложенного мы знаем, что это отношение можно просто выразить как $\frac{2b}{a}$, то найдем, что (за исключением сильно сжимающихся щелочных металлов) для металлических элементов величина этого отношения будет порядка 10^{-5} . Интересно, что обратная величина отношения $\frac{1}{\alpha_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_\tau$, которая численно

будет порядка 10^5 , имеет размерность p , так что 10^5 кг/см^2 является порядком внутреннего давления, что, согласно с различными теориями (в частности с теорией Ричардса), характеризует внутреннее строение твердого тела. Также замечательно, что 10^5 является порядком давления, которое обнаружили бы различные металлы, если бы атомы всецело распались в газ из электронов и протонов, подчиняющийся основным законам идеальных газов и занимающий фактический объем металла.

Если мы пойдем немного дальше и составим отношение $\frac{1}{\alpha_0^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_\tau$, то найдем число, которое является наименьшим для наиболее сжимающихся металлов и колеблется от 2,18 для Sr до 36 для Ir и до 39 для Rh. Следует отметить, что величина $\frac{1}{\alpha_0^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_\tau$ не имеет размерности, и вследствие этого можно

предполагать, что порядок ее не очень велик, а также, что любая простая теория уравнения состояния и коэффициентов всестороннего сжатия твердых тел может дать верные результаты. Таково было предсказание теории твердых тел Грюнейзена, основанной на более или менее классическом представлении о межуатомных силах, а также и предсказание теории кристаллической решетки Борна с силами притяжения, обратно пропорциональными второй степени расстояния, и силами отталкивания, обратно пропорциональными девятой степени.

Объяснить теоретически уменьшение коэффициента всестороннего сжатия с увеличением давления было, однако, довольно трудно. Так, теория Борна, хотя и может дать вполне удов-

летворительные значения для коэффициента всестороннего сжатия, но не вполне объясняет изменения этого коэффициента с давлением. Паулинг (Pauling)¹⁶ в сравнительно недавней работе подчеркивает невозможность применять для данной цели волновую теорию, но, повидимому, этот вопрос в настоящее время находится на пути к своему разрешению в отношении простых ионных решеток, и Бирч (Birch) в своем еще неопубликованном труде получил довольно хорошие значения. Однако теоретически до сих пор еще не найдено удовлетворительного объяснения изменения коэффициента всестороннего сжатия с давлением или даже объяснение самого коэффициента всестороннего сжатия для металлов.

Величины, приведенные в таблице, дают материал для нахождения изменений коэффициента термического расширения с давлением. Однако следует признать, что точность температурных изменений, данных в таблице, не столь значительна по сравнению с точностью изменений давления.

Из известных уравнений вытекает, что

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_{p=0} = - \frac{\alpha(75^\circ) - \alpha(30^\circ)}{45},$$

где β есть коэффициент термического расширения, определяемый соотношением:

$$\beta \equiv \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p.$$

Если мы рассмотрим все вышеизложенное, то станет очевидно, что почти для всех металлов β уменьшается с увеличением давления. В других материалах, в особенности в целом ряде монокристаллов в определенных направлениях, будут встречаться исключения, при которых коэффициент термического расширения увеличивается с увеличением давления. Относительное изменение коэффициента термического расширения с давлением, т. е. выражение $\frac{1}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_{p=0}$, может быть получено путем вычисления, и для металлических элементов соответствующая величина будет порядка 10^{-5} подобно $\frac{1}{\alpha_0} \frac{\partial \alpha}{\partial p}$. Для большинства металлов относительное изменение коэффициента термического расширения с давлением несколько меньше, чем изменение коэффициента всестороннего сжатия, но это отнюдь не является общим пра-

вилом, что доказывает нам, например, поведение Cu, Al и Ir. С точки зрения теории размерности неудивительно, что порядок величины $\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial p}$ и $\frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial p}$ оказывается почти одинаковым, так как размерность обеих этих величин является в то же время размерностью давления. Что же касается отношения $\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial p}$, то оно соответствует, как мы уже видели, внутреннему давлению.

Можно предполагать, что влияние давления на β будет больше, чем на α , потому что при абсолютном нуле и атмосферном давлении, где в некоторых случаях объем будет значительно больше, чем при комнатной температуре и при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$, α остается конечным, а β исчезает. Однако мы уже видели, что в отношении жидкостей положение будет как раз обратным данному предположению, и термическое расширение остается значительным. Ближе всего к нашему предположению подходят металлы, но все же расхождение и здесь очень велико.

Внутренняя энергия вещества представляет значительный интерес и может быть вычислена, если известны величины α и β . Изменение внутренней энергии с давлением определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau = -\tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau.$$

Обычно $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ при низких давлениях отрицательно, т. е.

если вещество подвергается сжатию, то энергии в виде тепла выделяется больше, чем было приложено механической работы. Объяснение этому следующее: межуатомные силы под действием данных условий в среднем являются притягательными, и потенциальная энергия этих сил уменьшается, по мере того как атомы прижимаются друг к другу плотнее, на величину большую, чем увеличение потенциальной энергии отталкивающих сил. Однако все наши выводы приводят к совершенно определенному заключению, а именно, что когда атомы достаточно плотно прижаты друг к другу, отталкивающие силы должны превалировать, так что величина $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ должна в конце концов стать положительной. Вышеприведенное уравнение показывает, что

давление, при котором происходит эта перемена знака, дается формулой:

$$p = -\tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p : \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$$

В табл. 7 приведены величины этого давления для целого ряда металлов. При вычислении этих цифр мы учитывали как изменения $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$, так и $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$ в зависимости от давления.

ТАБЛИЦА 7

Металл	Р-давление, при котором $\left(\frac{dE}{dp} \right)_\tau = 0$ при 30° (в кг/см ²)	— $\Delta v/v_0$	
		Между атмосферным давлением и Р при 30° С	При охлаждении (при атмосферном давлении) от 30° С до абсолютного нуля
Ag	18 000	0,0163	0,012
Al	15 500	0,0161	0,012
Cu	20 700	0,0138	0,0090
Pb	10 900	0,0239	0,0188
Fe	20 000	0,0109	0,0065
Na	6 000 ±	0,002 ±	0,045 ±
Ir	21 700	0,0052	0,0033

Если не принимать в расчет этих изменений, то может получиться ошибка в 5—10%, и давление получается слишком низким. Величина давления, найденная этим путем, может соответствовать тому давлению, при котором силы отталкивания и притяжения находятся в равновесии. В первом приближении можно предполагать, что равновесие двух противоположных сил зависит только от объема. Но при абсолютном нуле и атмосферном давлении эти две силы находятся в равновесии, что видно непосредственно из уравнения, ибо $\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_\tau = 0$, когда $p = 0$, если τ тоже равно нулю. Поучительно сравнить объем, при котором $\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_\tau = 0$ при комнатной температуре, с объемом при абсолютном нуле и атмосферном давлении.

В таблице 7 показано уменьшение объема 1) при повышении давления при температуре 30° до величины, при ко-

торой $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\tau$ равно нулю, и 2) при понижении температуры при атмосферном давлении от 30° до абсолютного нуля. Мы видим, что в первом случае изменение объема значительно больше, чем во втором, т. е. объем при 30° и при давлении, при котором силы отталкивания и притяжения находятся в равновесии, меньше объема при абсолютном нуле, где также имеется равновесие.

Очевидное объяснение этого заключается в том, что сами атомы подверглись деформации вследствие высокого давления, так что действительная граница атома, т. е. зона, в которой быстрее всего возрастает интенсивность отталкивающих сил, при высоких давлениях находится ближе к центру атома, нежели при низких. Это соображение включает одно предположение, а именно, что потенциальная энергия сил взаимодействия между упругими атомами является функцией только объема. Это не совсем точно, хотя возможно, что это предположение сможет объяснить значительные объемные расхождения, найденные экспериментально.

Представляется заманчивым вычислить теплоемкость металла как функцию давления, так же, как и в жидкостях, используя формулу $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_\tau = -\tau \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$. Это, однако, выходит за пределы точности данных измерений и во всяком случае требует знания по крайней мере трех температур, в то время как измерения были выполнены только при двух различных температурах. Тем не менее первоначальная величина $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$ при атмосферном давлении для целого ряда металлов известна, так что можно найти порядок величины изменения c_p в зависимости от давления. Величина $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_p$ почти всегда положительна, так что c_p первоначально уменьшается с увеличением давления. Однако первоначальная скорость уменьшения оказывается обычно так мала, что потребовалось бы давление в 10^8 или 10^9 кг/см², чтобы свести c_p к нулю, если считать, что уменьшение продолжается с той же скоростью независимо от давления. Даже с таким легко деформирующимся металлом, как калий, потребовалось бы давление в $1,4 \cdot 10^7$ кг/см². Подобные давления настолько превосходят давления, достигаемые в настоящее время в лаборатории, что вполне оправдывается вывод относительно ничтожности изменения c_p на протяжении экспериментального интервала давления.

Разность между c_p и c_v , определяемая отношением $\tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p^2 : \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$, включает только первые производные и может быть вычислена как функция давления в зависимости от величин, уже приведенных выше. При фактических вычислениях было найдено, что общего правила нет, но что $c_v - c_p$ для одних металлов с давлением увеличивается, а для других уменьшается.

Энтропия S согласно уравнению $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\tau = - \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$ уменьшается с давлением. Если общая энтропия данного тела ограничена и при абсолютном нуле равна нулю, как этого требует третий закон термодинамики, то уменьшение энтропии, вызванное приложением безразлично какого давления, не может быть больше, чем общая энтропия тела, определяемая выражением:

$$\int_0^\tau \frac{c_p}{\tau} d\tau,$$

отсюда следует, что

$$- \int_0^\infty \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\tau dp \left(\equiv \int_0^\infty \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p dp \right)$$

не должно превышать некоторого точно установленного предела. Если производная $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$ не изменяется с давлением, то этот предел, очевидно, может быть превышен, так что уменьшение $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$ с увеличением давления представляется нам необходимостью, продиктованной законами термодинамики. Ограничение, поставленное конечным значением $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$, имеет большее значение для тех веществ, у которых эта производная $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$ является более значительной, а c_p сравнительно небольшой. Таковыми веществами являются легкоплавкие, механически мягкие вещества и в частности щелочные металлы. Данные, относящиеся к калию, известны достаточно точно, чтобы можно было

вычислить интеграл, принимая в расчет изменение $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p$ с давлением, в результате чего найдено, что уменьшение энтропии, вызванное воздействием давления в $12\,000\text{ кг/см}^2$ при 30° является только одной третью уменьшения энтропии при охлаждении от 30° до абсолютного нуля при атмосферном давлении, т. е. принимая во внимание среднюю скорость изменения на протяжении первых $12\,000\text{ кг/см}^2$, потребовалось бы около $40\,000\text{ кг/см}^2$ для того, чтобы довести энтропию до нуля. Но производная

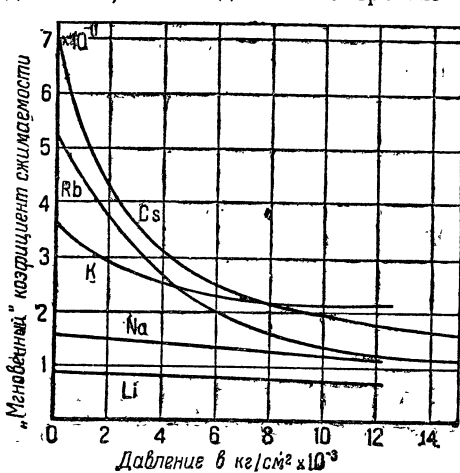


Рис. 43. "Мгновенный" коэффициент всестороннего сжатия $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau$ (в абс. единицах) щелочных металлов как функция давления.

$\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p$ в действительности становится меньше при высоких давлениях, так что, повидимому, должно быть достигнуто давление порядка $100\,000\text{ кг/см}^2$, прежде чем начнет играть решающую роль ограничение, вызванное энтропией. Однако если при давлениях такого порядка начнет распадаться сам атом, то изменение энтропии окажется гораздо больше, чем это допустимо с точки зрения третьего закона термодинамики.

В настоящее время имеется целый ряд специальных тем, связанных с коэффициентом всестороннего сжатия, к которым мы сейчас и перейдем. Интересно специально остановиться на коэффициенте всестороннего сжатия щелочных металлов, так как этот коэффициент является особенно значительным и так как в настоящее время с точки зрения волновой механики начинается все подробнее выясняется строение этой группы элементов. Числовые значения коэффициента всестороннего сжатия уже даны в табл. 5. Коэффициент всестороннего сжатия увеличивается с порядком атомного веса, причем наибольшим является коэффициент всестороннего сжатия Cs, который почти равняется коэффициенту сжатия наиболее сжимающихся жидкостей, как например эфира. Однако между коэффициентом всестороннего сжатия Cs

и эфира существует некоторая разница: коэффициент всестороннего сжатия C_s уменьшается с увеличением давления в меньшей степени, чем коэффициент сжатия эфира.

На рис. 43 представлен в зависимости от давления для пяти щелочных металлов „мгновенный“ коэффициент всестороннего сжатия, определяемый, как уже было установлено как $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$, в отличие от обыкновенного коэффициента всестороннего сжатия $\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau$.

Наиболее характерной особенностью графика является исключительное положение К. Его мгновенный коэффициент всестороннего сжатия падает с увеличением давления значительно меньше, чем этого можно было бы ожидать по поведению других металлов, и при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ даже начинает снова подниматься; кроме того он пересекает кривые Rb и Cs, так что при давлении выше 8000 кг/см^2 К является наиболее сжимающимся щелочным металлом. Это является одним из доказательств ненормальности структуры атома К, если предположить что при высоких давлениях большая часть коэффициента всестороннего сжатия происходит от сжатия атомов. Другим доказательством того же самого является атомный объем К при атмосферном давлении, который оказывается совершенно исключительным и резко отличающимся от атомного объема других щелочных металлов. Рис. 43 показывает также, что подобным же образом при высоких давлениях кривая Na пересечет кривую Rb, хотя этот эффект выражен не так резко.

Объем, занимаемый отдельным электрическим зарядом, если взять модель атома Бора, играет для щелочных металлов такую же, даже если не большую роль, как и объем, занимаемый атомной единицей. На рис. 44 объем, занимаемый отдельным электрическим зарядом, нанесен как функция давления.

Этот объем для удобства можно называть „объемом электрона“ или „электронным объемом“, которому он прибли-

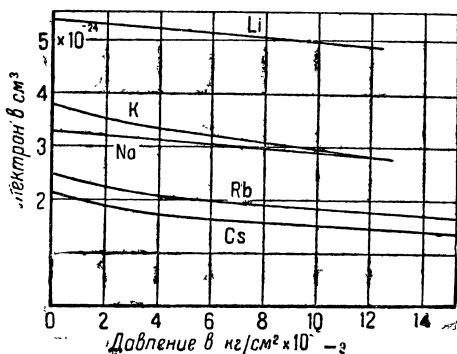


Рис. 44. Объем, рассчитанный на электрон (в см³) у щелочных металлов как функция давления.

тельно и равен, хотя в действительности является объемом, рассчитанным на отдельный электрический заряд, независимо от того, является ли этот заряд отрицательным или положительным. При данных конкретных условиях величина электронного объема получается путем деления объема атома, вычисленного из обыкновенной плотности и атомного веса, на 4 для Li, на 12 для Na, на 20 для K, на 38 для Rb и на 56 для Cs. На всем протяжении ряда от Cs до Li электронный объем меняется в 2,6 раза (он является наибольшим у Li), тогда как атомный объем на протяжении этого ряда меняется в 5,3 раза, причем атомный объем Cs является наибольшим. Исключительное положение K в отношении электронного объема представлено его кривой, пересекающей кривую Na. В верхнем конце интервала давлений влияние давления на электронный объем становится поразительно одинаковым для всех этих металлов, за исключением K. В табл. 8 дано в см^3 уменьшение объема, занимаемого электроном, для пяти щелочных металлов, вызванное возрастанием давления на 1 кг/см^2 как при атмосферном давлении, так и при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$.

ТАБЛИЦА 8
Объемное сжатие на 1 электрон,
на 1 кг/см^2

Металл	Сжатие на 1 электрон	
	Атмосферное давление	Давление в $12\,000 \text{ кг/см}^2$
Li	$4,7 \cdot 10^{-29}$	$3,5 \cdot 10^{-29}$
Na	5,1	3,2
K	13,5	5,9
Rb	12,5	2,2
Cs	14,5	2,5

Первоначальная сжимаемость у различных металлов различна в три раза; значительная часть первоначального эффекта, несомненно, происходит в связи с уничтожением межуатомных промежутков, о чем уже говорилось в главе, посвященной жидкостям. Наибольшим межуатомным промежутком обладает Cs. При давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$, когда большая часть этих промежутков уже уничтожена, коэффициент всестороннего сжатия данных металлов, рассчитанный на электрон, колеблется только на 50% (за исключением K), и теперь уже Li является наиболее сжимающимся.

Весьма существенным является тот факт, что объемы и коэффициенты всестороннего сжатия, рассчитанные на электрон, имеют величину того же порядка, как если бы электроны и ядра вместе представляли собой идеальный газ, кинетической единицей которого являлись бы электроны, отделившиеся от атомов. Давление, которое потребовалось бы для того, чтобы сжать такой идеальный газ, содержащий эквивалентное число электронов и ядер, до объема, действительно занимаемого щелочным металлом при атмосферном давлении и комнатной температуре, должно равняться примерно 700 кг/см^2 для Li, 10 000 для K, 11 500 для Na, 15 500 для Rb и 18 000 для Cs; все эти давления вполне достижимы экспериментальным путем. Если теперь внешнее давление, оказываемое на щелочные металлы, возрастает, уменьшая их объем, то давление, необходимое для того, чтобы сжать до того же самого объема соответствующий газ из электронов и ядер, будет также возрастать, но в незначительной степени. В случае с Li под действием давления в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ давление электронного газа возрастет только от 7000 до 7500, так что, не будь квантовых сил, более или менее прочно задерживающих электроны в атоме, структура Li должна была бы разрушиться под действием давления в $12\,000 \text{ кг/см}^2$.

При низком давлении объем металла меньше, чем он был бы в случае идеального газа, так что можно себе представить, что при низких давлениях квантовые силы имеют сжимающий характер. С другой стороны, очевидно, что при высоких давлениях роль квантовых сил изменяется, и они начинают растягивать структуру в противовес разрушительной тенденции внешнего давления. Давление, при котором происходит перемена знака, равняется приблизительно $14\,000 \text{ кг/см}^2$ для Na и K и, возможно, 20 000 или $30\,000 \text{ кг/см}^2$ для Rb и Cs. Интенсивность растягивающего действия квантовых сил возрастает по мере возрастания внешнего давления.

На рис. 45 по оси ординат нанесено давление, которое получилось бы у вещества в условиях идеального газа, или давление „электронного газа“, а по оси абсцисс внешнее давление. Если бы вещество было фактически идеальным газом, эти два давления должны были бы быть равными один другому, и на диаграмме получилась бы прямая линия под углом в 45° . Приближение фактической линии к 45° может быть принято как показатель близости металла к условиям идеального газа. Очевидно, что наибольшая близость наблюдается у K не только вследствие наклона кривой, близкого к 45° , но также и вслед-

ствие слабого изменения кривизны за пределами давлений в 8000 кг/см^2 , едва заметного на диаграмме, так что выше 8000 кг/см^2 кривая К вогнута вверх, как, очевидно, и должно быть, если линии в конце концов предстоит пойти под углом в 45° .

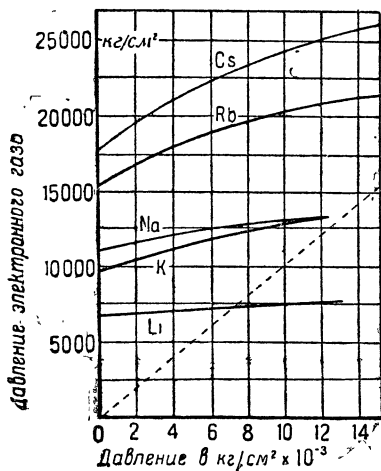


Рис. 45. Давление „электронного газа“ (см. текст) щелочных металлов при 0° , как функция внешнего давления.

Рассмотрим теперь коэффициент всестороннего сжатия, который имели бы щелочные металлы, если бы они находились в условиях идеального электронного газа. Коэффициент сжатия идеального газа равняется

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau = -\frac{1}{p}.$$

Обозначим через v_e объем, занимаемый одним электроном, который согласно нашей гипотезе является кинетической единицей. Тогда для идеального газа $p v_e = 1,35 \cdot 10^{-16} \tau$. Решая это уравнение для $\frac{1}{p}$ и под-

ставляя нужные величины, получим:

$$\frac{1}{v_e} \left[\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau \right] = \frac{-1}{1,35 \cdot 10^{-16} \tau} = -2,4 \cdot 10^{13}$$

при температуре 300° по абсолютной шкале; т. е. для идеального газа из электронов функция $\frac{1}{v_e} \left[\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau \right]$ имеет величину $-2,4 \cdot 10^{13}$ при 300° абс. независимо от давления. Но функция $\frac{1}{v_e} \left[\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau \right]$ может быть вычислена для действительных щелочных металлов при разных давлениях. Если мы назовем эту функцию „газовой функцией“ („gas function“), тогда точность, с которой газовая функция щелочных металлов приближается при температуре 300° абс. к постоянному значению $-2,4 \cdot 10^{13}$, независимо от давления, является мерой приближения действительного коэффициента всестороннего сжатия щелочных металлов к коэффициенту всестороннего сжатия эквивалентного

идеального газа из электронов. На рис. 46 нанесена газовая функция для пяти щелочных металлов в зависимости от внешнего давления; как видно, она далеко не постоянна, и само собою разумеется, не является величиной $2,4 \cdot 10^{13}$. Но газовая функция обнаруживает правильный порядок величины, и в случае К происходит перемена направления при давлении выше 6000 кг/см^2 , т. е. выше 6000 кг/см^2 газовая функция для К приближается к теоретическому значению.

Далее вполне естественно предположить, что при исключительно высоких давлениях может произойти какой-либо атомный распад; квантовые силы, поддерживающие структуру, уже не выдерживают, так что атомы в конце концов могут распасться в газ, состоящий из электронов и ядер. Этот вид атомного распада может быть получен при высоких давлениях и низких температурах и не относится к тому типу распада, который обычно рассматривается в астрономических исследованиях, как например в работах Эддингтона. Тот тип атомного распада вызывается высокой температурой вопреки давлению, тогда как данное атомное разрушение вызывается высоким давлением независимо от температуры. Если в действительности существует разрушение этого нового типа, то оно должно выявиться из характера кривых объема и коэффициента всестороннего сжатия, в случае приближения их к кривым электронного газа. То, что обе кривые для калия имеют некоторую тенденцию идти в этом направлении, является, по всей вероятности, предзнаменованием атомного распада, не могущего, впрочем, завершиться или даже скольконибудь существенно проявиться до наступления давлений, стоящих далеко за пределами экспериментальной возможности. Из всех рассмотренных элементов только у К имеется эта очень незначительная тенденция в более или менее заметной степени. Это именно и можно было предположить, принимая во внимание ненормальную атомную структуру К, что

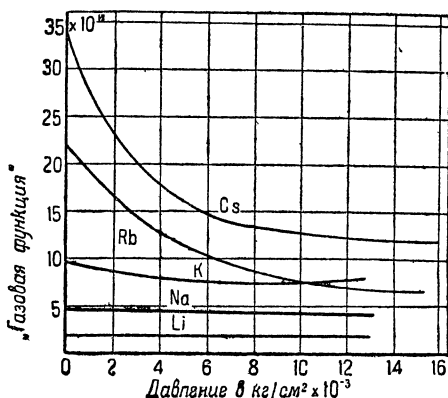


Рис. 46. „Газовая функция“ (см. текст) щелочных металлов в зависимости от внешнего давления.

доказывается его ненормально высоким атомным объемом, и это до некоторой степени подтверждает вышеизложенную точку зрения.

Если вещество под действием исключительно высокого давления может приблизиться к идеальному электронному газу, то его коэффициент термического расширения, определяемый как $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p$, должен приближаться к соответствующему значению

для идеального газа, т. е. к величине $\frac{1}{\tau}$.

Мы уже останавливались на том факте, что коэффициент термического расширения твердых тел и жидкостей не понижается с увеличением давления в той мере, как это возможно было предполагать, но остается довольно большим.

Теперь, покончив со щелочными металлами, мы должны сказать, что в отношении коэффициента всестороннего сжатия сплавов не было произведено никаких систематических исследований. Известны исследования Люссана¹⁷ для целого ряда латунных сплавов, но, повидимому, наибольшее количество сплавов было исследовано Мелем и Мэром¹⁸ (Mehl a. Mair), которые методом Ричардса измерили по крайней мере двенадцать сплавов до давлений в 500 кг/см^2 . В общем их коэффициент всестороннего сжатия оказывается меньше коэффициента, вычисленного по правилу аддитивности из чистых компонентов. Этого, собственно, и можно было ожидать ввиду того, что наблюдаемая плотность оказывается больше вычисленной. Эти факты качественно соответствуют тому, чего можно было ожидать согласно взглядам Ричардса на внутреннее давление. Данная тема была подробно разработана Мелем¹⁹.

Теперь займемся рассмотрением сжимаемости монокристаллов. Нас интересуют главным образом кристаллы некубической системы, так как коэффициент линейного сжатия кристаллов кубической системы одинаков во всех направлениях. Отсюда вытекает, что, поскольку вопрос касается гидростатического давления, между монокристаллами кубической системы и агрегатом микроскопических кристаллических зерен не имеется никакой разницы. Был измерен коэффициент линейного сжатия шести некубических элементов в форме монокристаллов, а именно: Zn, Bi, Sb, Te, Sn, Mg. Наиболее поразительным моментом в явлении сжимаемости этих веществ является ее очень большое различие в различных направлениях. У Zn коэффициент линейного сжатия параллельно гексагональной оси почти в семь раз пре-

вышает соответствующий коэффициент в направлении, перпендикулярном к этой оси, а у Cd оказывается даже в девять раз больше. Имеется также много указаний на то, что коэффициент линейного сжатия монокристалла As сильно разнится в различных направлениях. Существует общее правило, согласно которому сжимаемость оказывается наибольшей в направлении, перпендикулярном к наиболее резко выраженной плоскости спайности, или, в тех случаях, где плоскость спайности недостаточно резко выражена, — к поверхности наиболее легкого скольжения. Таким образом, как и можно предполагать, коэффициент линейного сжатия является наибольшим в направлениях, в которых расстояние между атомами наибольшее. Разница между различными направлениями наиболее ярко выражена для Te; здесь плоскость спайности не перпендикулярна к кристаллографической оси, а параллельна ей, так что можно предполагать, что коэффициент линейного сжатия должен быть больше в направлении, перпендикулярном к оси. Именно так и обстоит дело в действительности, и, кроме того, разница между двумя направлениями настолько велика, что коэффициент линейного сжатия в направлении, параллельном к оси, является фактически отрицательным, т. е. это означает, что если кристалл Te подвергнуть однородному гидростатическому давлению, то он увеличивается по длине в направлении, параллельном оси. Само собой разумеется, что уменьшение в перпендикулярном направлении должно быть достаточно велико для того, чтобы компенсировать это удлинение, так как общий объем под давлением должен уменьшиться. Тот факт, что плоскость спайности у Te идет параллельно оси вместо того, чтобы идти в направлении, перпендикулярном к ней, связан со структурой решетки, так как атомы расположены плотно по спирали в направлении кристаллографической оси. Мель²⁰ полагает, что между отрицательным коэффициентом линейного сжатия вдоль оси и вышеупомянутой особенностью структуры существует некоторая определенная связь.

Особенный интерес для нас представляет магний в форме монокристалла. Он кристаллизуется в гексагональной системе с плотной упаковкой, соотношение осей которой должно соответствовать структуре плотно упакованных шаров. В этом отношении магний отличается от Zn и Cd, которые также кристаллизуются в гексагональной плотно упакованной системе, но там мы, однако, имеем не сферы, а значительно удлиненные эллипсоиды, как это вытекает из соотношения осей. Гексагональные структуры тесно упакованных шаров не должны сильно отличаться от кубических тесно упакованных структур; на самом

деле, если структура решетки строится добавлением плоскостей, перпендикулярных к кристаллографической оси, тогда относительное положение любых двух плоскостей должно быть то же самое, как в гексагональной, так и в кубической решетке; единственная разница будет только в небольшом относительном смещении третьих плоскостей. Отсюда мы можем предположить, что гексагональная тесная упаковка шаров не будет значительно разниться по своим физическим свойствам от кубической тесно упакованной решетки, и в частности коэффициент линейного сжатия такого металла, как Mg, будет почти одинаков во всех направлениях, потому что коэффициент линейного сжатия кристалла кубической системы одинаков во всех направлениях. Цифры в табл. 5 показывают нам, что это действительно так и происходит на самом деле.

Температурный коэффициент сжимаемости или коэффициент давления термического расширения в этих кристаллах имеет довольно сильную тенденцию к ненормальностям. Нормальным поведением коэффициента сжатия является его увеличение с повышением температуры, как это и наблюдается в случаях с Zn и Sn. Но коэффициент линейного сжатия Bi и Sb уменьшается в обоих направлениях с повышением температуры, а у Te коэффициент линейного сжатия в направлении, перпендикулярном оси, возрастает, в то время как коэффициент в направлении, параллельном оси, уменьшается в размере, вполне достаточном для того, чтобы компенсировать увеличение, так что общий коэффициент всестороннего сжатия Te уменьшается с повышением температуры. Поведение магния еще более сложно: температурный коэффициент линейной сжимаемости имеет разные знаки в различных направлениях, и, кроме того, члены второй степени в формуле давления имеют различный характер, так что температурный коэффициент объемной сжимаемости является отрицательным при низких давлениях и положительным при высоких.

Сжимаемость некубических кристаллов химически сложных веществ с качественной точки зрения носит тот же характер, что и у элементов. В дальнейших работах предстоит заняться определением зависимости между рентгенографической структурой и упругими постоянными, в частности, исследованием в разных направлениях коэффициента линейного сжатия. В общем разница в разных направлениях у соединений менее резко выражена, чем у металлов. Среди всех рассмотренных металлоидов нет ни одного, в котором отношение коэффициентов линейного сжатия в разных направлениях было бы столь велико, как для Zn и Cd; в самом деле, отношение больше двух тут уже не обычно.

Нет ясной зависимости между коэффициентом сжатия в разных направлениях и отношением кристаллографических осей, так как имеется целый ряд примеров как большого, так и малого коэффициента линейного сжатия в направлении различных осей.

Однако отсюда еще не вытекает, что коэффициент линейного сжатия не является наибольшим в направлении максимального удаления атомов, ибо между отношениями кристаллографических осей и атомными расстояниями, найденными рентгенографическими исследованиями, никакой непосредственной зависимости не существует. Однако вполне естественно предположить, что интенсивность действия атомных сил сложной структуры, составленной из атомов различных родов, не может быть связана с атомными расстояниями таким простым образом, как это может быть сделано для простой металлической решетки, вследствие чего мы имеем все основания ожидать здесь некоторых отклонений от общего правила. В общем коэффициент линейного сжатия у большинства сложных кристаллов, так же как и у металлов, уменьшается во всех направлениях с повышением давления и понижением температуры, но в отношении температурного эффекта могут быть некоторые исключения, и имеется вообще сильная тенденция к неправильностям. На самом деле тут существует целый ряд случаев, когда температурный коэффициент сжимаемости имеет разные знаки в различных направлениях.

Один несомненный результат, который получен путем опытных измерений, сводится к тому, что кристаллы, находимые в природе, не являются вполне определенными структурами, но имеют индивидуальные особенности, которые иногда могут быть весьма существенными. Даже у такого вполне определенного и легко воспроизводимого вещества, как кварц, получаются довольно значительные расхождения. Так, испытанный мною (Б. 56) образец кварца имел первоначальный коэффициент сжатия на 6% больше, чем образец, измеренный Адамсом и Вильямсоном (Adams a. Williamson)²¹, и обладал весьма характерными особенностями в разных направлениях; так, его коэффициент линейного сжатия, перпендикулярный к тригональной оси, возрастал при давлениях выше 6000 кг/см^2 . Для проверки способа Адамса и Вильямсона я в дальнейшем измерил (Б. 63) небольшой брусок от образца, использованного этими авторами, и получил совпадение с первоначальным коэффициентом с точностью до $0,2\%$. Однако средний коэффициент сжатия из двух определений между атмосферным давлением и давлением в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ разнится значительно больше, а именно на $1,7\%$. Впрочем, этому расхождению не следует придавать слишком большого значения

ввиду возможного отсутствия полной однородности в большом кристалле Адамса и Вильямсона, и во всяком случае совершенно очевидно, что различные образцы могут различаться друг от друга на величины, значительно превышающие возможные экспериментальные ошибки.

Среди измеренных монокристаллов химических соединений имеется несколько органических веществ, у которых при исследовании разница в коэффициенте линейного сжатия в разных направлениях и оказалось не столь большой, как это можно было бы легко предположить на основании резко выраженных кристаллических свойств. Так, дифениламин, проявляющий сильную тенденцию кристаллизоваться из расплавленного состояния в тонкие пластинки, разнится в своем коэффициенте линейного сжатия в разных направлениях меньше чем на 12%. Наиболее резкое найденное до сих пор изменение дает виннокислотная кислота, коэффициент сжатия которой в направлении *a* является только одной шестой коэффициента в направлении *b*. Это вещество является также очень необычным и по своему очень высокому температурному коэффициенту сжимаемости, который приблизительно равен 0,0018 между 30 и 75°.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. MALLOCK, „Proc. Roy. Soc.“, **74**, 50 (1904).
2. E. GRÜNEISEN, „Ann. Phys.“, **33**, 1239 (1910); **39**, 284 (1912); „Verh. D. Phys. Ges.“, **13**, 491 (1911).
3. J. Y. BUCHANAN, „Trans. Roy. Soc. Edin.“, **29**, 589 (1880); „Proc. Roy. Soc. Edin.“, **73**, 296 (1904).
4. E. H. AMAGAT, C. R., **108**, 727 (1889).
5. S. LUSSANA, „Nouv. Cim.“, **7**, 1 (1904).
6. T. W. RICHARDS, „Carnegie Inst. Washington“, No. 76, 44 (1907).
7. W. C. ROENTGEN and J. SCHNEIDER, „Wied. Ann.“, **31**, 1000 (1881).
8. T. W. RICHARDS, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **37**, 1643 (1915).
9. L. H. ADAMS, E. D. WILLIAMSON and J. JOHNSTON, *ibid.*, **41**, 12 (1919).
L. H. ADAMS, „Jour. Wash. Acad. Sci.“, **11**, 45 (1921).
L. H. ADAMS and E. D. WILLIAMSON, „Jour. Frank. Inst.“, 195, 475 (1923).
L. H. ADAMS and R. E. GIBSON, „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **12**, 275 (1926).
L. H. ADAMS, „Jour. Wash. Acad. Sci.“, **17**, 529 (1927).
L. H. ADAMS and R. E. GIBSON, „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **15**, 713 (1929).
10. 2-я ссылка под номером 9.
11. T. W. RICHARDS, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **37**, 1643 (1915); „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **4**, 388 (1918); „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **50**, 3290 (1928).
12. J. C. SLATER, „Phys. Rev.“, **35**, 509 (1930).

13. T. W. RICHARDS, W. N. STULL, J. H. MATTHEWS and C. L. SPERRY, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **34**, 971 (1912).
14. 5-я ссылка под номером 9.
15. T. W. RICHARDS, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **46**, 1419 (1924).
16. L. PAULING, „Zs. f. Krist.“, **67**, 377 (1928).
17. S. LUSSANA, „Nouv. Cim.“, **19**, 182 (1910).
18. R. F. MEHL and B. J. MAIR, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **50**, 55 (1928).
19. R. F. MEHL, *ibid.*, **50**, 73 (1928).
20. R. F. MEHL, *ibid.*, **49**, 1892 (1927).
21. L. H. ADAMS and E. D. WILLIAMSON, „Jour. Frank. Inst.“, 195, 475 (1923).
22. L. H. ADAMS and R. E. GIBSON, Jour. Wash. Acad. Sci., 21, 381 (1931).
Реферат в „Jour. Soc. Glass Techn.“, 16, № 61, (1932), Abstracts, p. 109.

ГЛАВА VII

ЯВЛЕНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В первой главе мы уже достаточно подробно рассмотрели историю данного вопроса. Здесь мы только вспомним, что главнейшим экспериментальным вопросом является характер кривой плавления, а именно заканчивается ли кривая в критической точке, поднимается ли она до известного максимума, или же с нею происходят какие-либо другие явления. Вспомним также, что главная опытная работа в этой области была выполнена Тамманом; результаты этой работы, изложенные в двух его книгах, рассматриваются им как подтверждение его теории, сводящейся к тому, что кривая плавления поднимается до известного температурного максимума.

Результаты моих собственных опытов были опубликованы в 1912 г. (Б. 5, 6) и заключали в себе измерения кривых затвердевания ртути, подвергнутой давлению до $12\,000\text{ кг/см}^2$, и воды — до $21\,000\text{ кг/см}^2$. Вслед за этим в 1914 г. (Б. 14) я опубликовал исследование о плавлении под давлением 11 различных веществ, а в 1915 г. — о плавлении еще 11 других веществ (Б. 19). Этим исчерпываются мои работы, посвященные специально данному предмету. Тем не менее некоторые кривые плавления других веществ были изучены во время других исследований; часть их наблюдалась во время измерений влияния давления на полиморфные превращения (Б. 20, 24, 25), которые будут описаны ниже, другие же кривые плавления были определены, более или менее неполно, в связи с измерениями влияния давления на электрическое сопротивление, теплопроводность или вязкость (Б. 35, 46, 58). В двух случаях, а именно для ртути и галлия, давление, при котором происходит плавление, было определено в функции температуры путем наблюдения над разрывом непрерывности в электросопротивлении; однако фактически во всех остальных случаях применялся метод наблюдения разрыва непрерывности объема, которым пользовался Мак и особенно Тамман. Другой метод, применявшийся Тамманом, а именно метод медленного изменения температуры при посто-

янном объеме и построение графика зависимости давления от температуры, аналогичный обычному методу остановки, применяемому при определении точек плавления или превращения при атмосферном давлении, оказался недостаточно надежным вследствие трудности внесения надлежащей поправки на то, что система всегда бывает до известной степени выведена из состояния равновесия.

В настоящее время благодаря полному устранению утечки, достигаемому новой прокладкой, оказалось возможным добиться точных результатов при помощи метода разрыва непрерывности, причем точные результаты получаются не только для температур и давлений, при которых происходит плавление, но и для изменения объема во время плавления. Рис. 47 воспроизводит ряд экспериментальных точек, показывающих положение поршня при постоянной температуре, как функцию давления во время затвердевания одной из модификаций льда при высоком давлении. Если произвести ряд подобных отсчетов при различных температурах, то окажется возможным определить все обычные параметры, характеризующие термодинамические условия плавления. Это может быть выполнено при помощи уравнения Клапейрона:

$$\frac{d\tau}{dp} = \frac{\tau \Delta v}{L},$$

где p представляет собой функцию τ вдоль кривой плавления, так что $\frac{d\tau}{dp}$ также известно в каждой точке, а это в связи с экспериментально определенной величиной Δv позволяет вычислить скрытую теплоту L . Далее, разница в наклоне кривой смещения поршня выше и ниже разрыва непрерывности, очевидно, дает разницу коэффициентов сжатия вещества в твердом и жидком состоянии. Путем комбинирования в уравнениях (см. ниже) коэффициента сжатия с другими данными относительно кривой плавления представляется также возможным вычислить разницу в термическом расширении и в теплоемкости жидкой и твердой фаз.

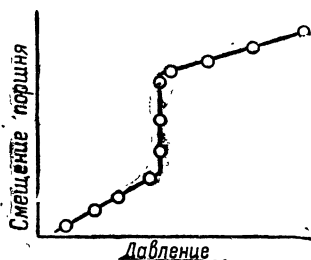


Рис. 47. Точки, установленные экспериментальным путем, показывающие резкое изменение объема во время затвердевания чистой жидкости.

К сожалению, во многих случаях то идеальное положение, которое показано на рис. 47, не сохраняется, так как, когда имеются посторонние примеси, температура плавления понижается на величину, зависящую от концентраций примесей. Если твердая фаза выделяется в чистом виде, как то обычно наблюдается, то по мере продолжения процесса затвердевания концентрация примеси, остающейся в жидком веществе, возрастает, так что вместо резко прерывистой кривой, показанной на рис. 47, получается закругленная кривая, изображенная на рис. 48. Очевидно, что получить из подобной кривой разницу в коэффициенте сжатия в твердом и жидком состоянии невозможно, да и разницу в объеме можно получить лишь путем экстраполяции,

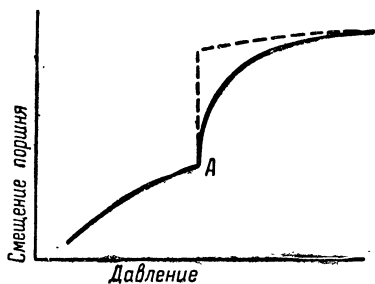


Рис. 48. Действие примесей на резкость точки разрыва непрерывности при замерзании.

как указано пунктиром. Когда количество примесей является ничтожным, то ошибка в Δv от закругления кривой не существенна. Более чем в половине наблюдаемых мною случаев количество содержащихся примесей было достаточно для того, чтобы вызвать заметное закругление, и в этих случаях получить разницу коэффициента всестороннего сжатия оказалось возможным лишь приблизительно, что будет описано ниже.

В связи с вопросом о посторонних примесях весьма существенным моментом является то, насколько велика зависимость между давлением и первоначальным понижением точки плавления, определяемым тою температурой, при которой чистое твердое вещество начинает выделяться из жидкости. Если это понижение действительно в сильной степени зависит от давления, то в форму кривой плавления может быть легко внесена ошибка, обусловленная наличием примесей. Обычная термодинамическая формула для понижения точки замерзания при наличии посторонних примесей $\frac{d\tau}{dn} = -\frac{R\tau^2}{L}$ остается в силе и при высоком давлении. Вообще говоря, в этой формуле L увеличивается вместе с температурой вдоль кривой плавления, но на величину меньшую, чем τ , так что вообще точка плавления при высоком давлении понижается. Это значит, что кривая плавления вещества с посторонними примесями будет подниматься не столь быстро, как кривая чистого вещества, однако рассмотрение чи

словых данных показывает, что эффект не столь уже значителен и что для уже исследованных жидкостей им можно пренебречь.

В тех случаях, когда количество примесей настолько велико, что нижняя часть линии, соответствующей разрыву непрерывности кривой, обозначенная на рис. 48 буквой А, отклоняется от вертикальной линии на величину, поддающуюся измерению, — теоретически возможно ввести поправку на понижение точки плавления, как это и было показано Тамманом. На практике, однако, этот метод неудобоприменим ввиду того, что время, нужное для достижения полного равновесия в каждой из промежуточных стадий замерзания, чрезвычайно продолжительно благодаря медленности диффузии, которая замедляется еще более вследствие сильного влияния давления на вязкость. Поэтому более целесообразно затратить время, которое пошло бы на учет ошибок, на устранение примесей в жидкости.

Общая установка аппарата заключается в следующем: исследуемое вещество помещается в нижний цилиндр, надлежащим образом отделенный от передающей жидкости, и в этом нижнем цилиндре поддерживается желаемая температура при помощи термостата с терморегулятором. Давление передается в нижний цилиндр обычным способом через трубку, входящую в верхний цилиндр, который находится при комнатной температуре. Смещение поршня в верхнем цилиндре измеряется обычным образом. В большинстве опытов было четыре микрометрических отсчета положения поршня, причем измерения производились таким образом, чтобы избежать ошибки от возможного изгибания рамы пресса. Манипулировать с давлением оказалось не всегда в одинаковой степени легко вследствие переохлаждения, которое наблюдается у большинства жидкостей перед замерзанием и которое в отдельных случаях бывает весьма значительным. Обычно бывает необходимо окончательно заморозить жидкость, подняв давление на несколько тысяч кг/см^2 выше давления, нужного для затвердевания, а затем уже производить измерения разрыва непрерывности в движении поршня при понижающемся давлении, что всегда возможно, так как твердая фаза почти никогда не перегревается. Если точка плавления находится вблизи верхнего предела интервала давления, то во

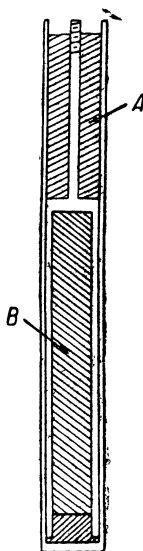


Рис. 49. Сосуд для определения кривой плавления под давлением.

многих случаях вызвать замерзание путем повышения давления оказывалось невозможным. В этих случаях приходилось вызывать замерзание путем понижения температуры значительно ниже предполагаемой температуры замерзания и затем по окончании замерзания возвращать температуру к первоначальной.

При переводе значений измеренной величины разрыва непрерывности в объемные изменения необходимо вносить поправку на растяжение цилиндра для давлений. Поправка во всем

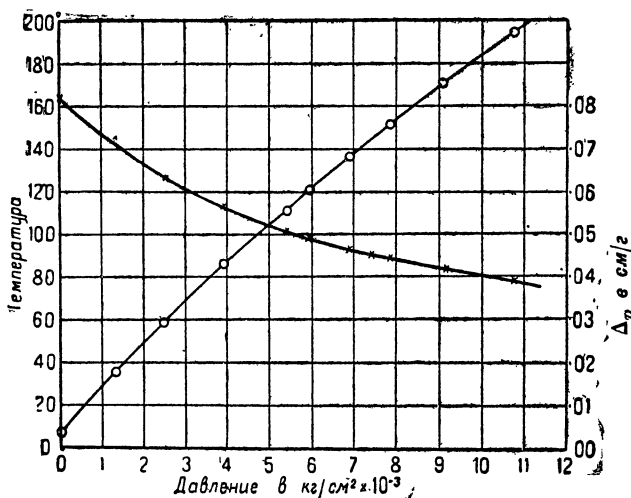


Рис. 50. Кривая замораживания и кривая Δv для нитробензола. Наблюдаемые температуры замораживания обозначены кружками, а наблюдаемые значения Δv — крестиками.

интервале давлений до $12\,000\text{ кг/см}^2$ оказывалась меньше 1% . Точно так же приходилось вносить вторую поправку на изменение в объеме передающей жидкости при переходе ее из нижнего цилиндра в верхний; это изменение происходит от разницы в температуре обоих цилиндров. Вторая поправка может повыситься до 10% , когда разность температур доходит до 200° ; в этом случае указанную поправку приходится определять из отдельного эксперимента, при котором зависимость p - v - t для жидкости определяется методами, описанными в главе V.

Способ, при помощи которого испытуемое вещество отделяется от передающей давление жидкости, имеет исключительно существенное значение. Так как передающая давление жид-

кость — керосин или петролейный эфир — может почти во всех случаях смешиваться с исследуемой жидкостью, то необходимо воспрепятствовать всякому соприкосновению между обоими веществами. Я полагаю, что некоторые из полученных Тамманом результатов до известной степени ошибочны благодаря частичному смешению обеих жидкостей. В моих опытах я пользовался в качестве разделяющей среды ртутью; для тех веществ, которые при комнатной температуре остаются твердыми, применялось приспособление,

показанное на рис. 49. Вещество *B* помещается в цилиндрическом сосуде, перевернутом вверх дном под ртутью *A*, налитой в более глубокий наружный сосуд. Вертикальный стержень, соединенный наверху с шайбой, не изображенной на чертеже, не позволяет внутреннему цилиндру подняться на поверхность ртути и облегчает его удаление по окончании опыта. Оказалось, что почти всегда необходимо пользоваться стальными сосудами, ибо напряжение, развивающееся в веществе во время кристаллизации под давлением, по большей части бывает настолько значительным, что может разрушить

стеклянный сосуд. Необходимость пользоваться стальными сосудами и ртутью влечет за собой известные ограничения в выборе веществ, могущих подвергаться исследованию; так, например, оказалось невозможным подвергнуть исследованию некоторые из более крепких органических кислот благодаря их химическому действию; существуют и другие вещества, химическое действие которых слишком энергично, чтобы их можно было подвергать исследованию. Если вещество, подлежащее исследованию, является при комнатной температуре жидким, то необходимо ввести изменение во внутренний сосуд, изображенный на рис. 49, добавив к его нижнему концу особый

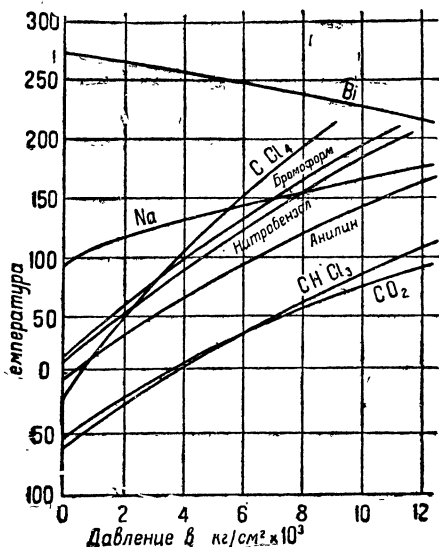


Рис. 51. Кривые плавления ряда типичных веществ.

капилляр для облегчения наполнения. При измерении кривой плавления для CO_2 пользовались шаром с клапаном, открывающимся внутрь, наподобие сосудов, описанных в главе V и применяемых для определения коэффициента сжатия газов.

Общее представление о точности наблюдений можно получить из кривых на рис. 50, которые дают экспериментально установленные точки для нитробензола: на этом рисунке точки p - t изображены в виде кружков с соответственной шкалой ординат на левой стороне и точки Δv в виде крестиков с соответственной шкалой на правой стороне. Δv , данные в этой диаграмме, выражены в $\text{см}^3/\text{г}$. На рис. 51 нанесены кривые плавления для целого ряда веществ, а на рис. 52 — значения Δv . Для облегчения сравнения между различными веществами на рис. 52 представлено Δv в $\text{см}^3/\text{г}$, помноженное на плотность при 0° и атмосферном давлении. На рис. 53 показана зависимость скрытой теплоты от давления для нескольких веществ; соответствующие цифры вычислены по уравнению Клапейрона из наклона кривой

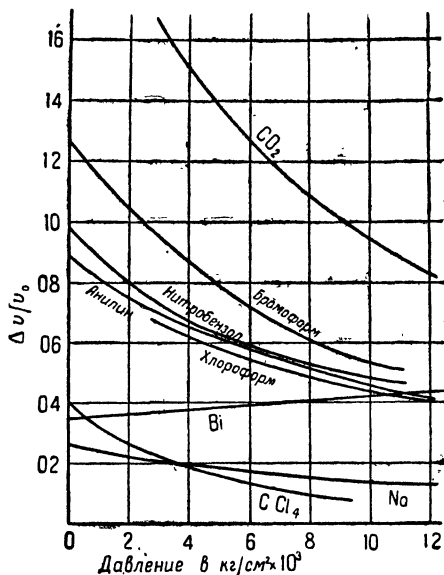


Рис. 52. Кривые относительных значений Δv для ряда типичных веществ.

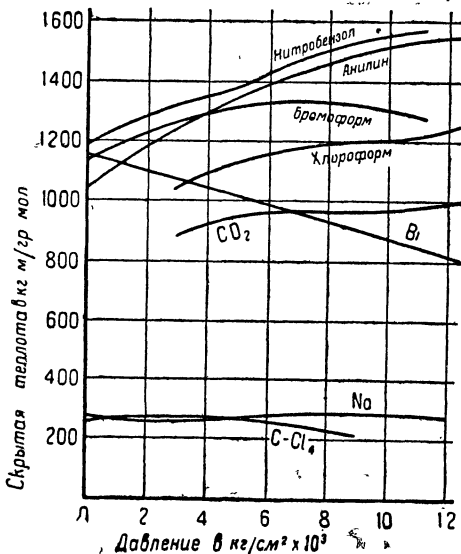


Рис. 53. Скрытая теплота вдоль кривой плавления различных типичных веществ.

ТАБЛИЦА 9
Сводка данных относительно плавления
под давлением

Вещество		Д а в л е н и е в кг/см ²			
		1	4000	8000	12 000
42,71 Li	<i>t</i>	° 178,4	° 191,8	° 201,6	°
22,32 Na	<i>t</i>	97,62	128,8	155,1	177,5
	Δv	0,02787	0,02072	0,01711	0,01393
16,186 P	<i>t</i>	44,2	99,3 (2000)	148,2 (4000)	191,9 (6000)
	Δv	0,01927	0,01667	0,01436	0,01218
16,155 K	<i>t</i>	62,5	115,8	152,5	179,6
	Δv	0,02680	0,01676	0,01073	0,00642
42,107 Ga	<i>t</i>	28,85	21,4	12,6	3,55
69,396 Rb	<i>t</i>	30,7	74,5 (2000)	95,9 (3500)	—
	Δv	0,0185	0,0119	0,0101	—
69,403 Cs	<i>t</i>	29,7	70,2 (2000)	98,5 (4000)	—
	Δv	0,0136	0,0088	0,0072 ~	—
7,432 Hg	<i>t</i>	— 38,2	— 18,4	+ 1,8	+ 21,9
	Δv	0,002534	0,002512	0,002445	0,002290
22,28 Bi	<i>t</i>	271,0	256,0	328,6	218,3
	Δv	0,00345	0,00378	0,00407	0,00429
16,161 CO ₂	<i>t</i>	— 56,6	8,5	55,2	93,5
	Δv	. .	0,0979	0,0697	0,0531

Продолжение

Вещество	Д а в л е н и е в кг/см ²			
	1	4000	8000	12 000
22,7 SiCl ₄ t Δv	— 10,0(2000) 0,522	42,6 0,428	139,4 0,0330	205,4 (11,000) 0,0297
16,175 CCl ₄ t Δv	— 22,6 0,02580	75,8 (3000) 0,01401	149,5 (6000) 0,00862	211,9 (9000) 0,00538
22,5 CHBr ₃ t Δv	7,78 0,0391	94,7 0,0266	163,2 0,0188	209,1 (11,000) 0,0157
16,163 CHCl ₃ t Δv	— 61,0 ..	3,4 0,0498	58,6 0,0389	207,9 0,0321
29,95 C ₂ H ₄ O ₂ I t укс. к-та Δv	16,68 0,1560	54,3 (2000) 0,0887	— —	— —
II t Δv	54,1 (2000) 0,1003	83,4 0,0828	129,6 0,0598	156,6 (11,000) 0,0520
29,101 C ₂ H ₅ NO I t Ацетамид Δv	81,5 0,1098	119,0 0,0423	— —	— —
II t Δv	111,57 0,0746	151,1 0,0492	173,5 (11,000) 0,0383
23,120 C ₃ H ₇ NO ₂ I t Уреган Δv	47,90 0,05990	64,2 (2000) 0,02774	— —	— —
II t Δv	67,3 (2500) 0,03130	75,8 0,01880	— —	— —
III t Δv	80,3 (4500) 0,06294	119,0 0,05000	156,7 0,03780
22,22 C ₄ H ₈ O ₄ t Щавелевокислый метил Δv	54,24 0,1453	132,6 0,0798	196,8 0,0606	— —
22,10 C ₆ H ₅ Br t Δv	— 31,1 ..	35,9 0,0345	85,7 0,0248	127,9 0,0205

Продолжение

Вещество	Д а в л е н и е в кг/см ²			
	1	4000	8000	12 000
22,9 C ₆ H ₅ Cl $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$	$\begin{matrix} \circ \\ -45,5 \\ \cdot \cdot \end{matrix}$	$\begin{matrix} \circ \\ 16,7 \\ 0,0469 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \circ \\ 64,0 \\ 0,0349 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \circ \\ 103,6 \\ 0,0285 \end{matrix}$
16,167 C ₆ H ₅ NO ₂ $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Нитробензол	$\begin{matrix} 5,6 \\ 0,0814 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 87,6 \\ 0,0555 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 153,8 \\ 0,0442 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 198,6 (11,000) \\ 0,0386 \end{matrix}$
22,17 C ₆ H ₅ NO ₃ $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$	$\begin{matrix} 42,4 \\ 0,0891 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 159,8 (2000) \\ 0,0614 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 198,8 (4000) \\ 0,0445 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$
16,171 C ₆ H ₆ $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Бензол	$\begin{matrix} 5,4 \\ 0,1317 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 96,6 \\ 0,0675 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 162,2 \\ 0,0485 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 204,2 (11,000) \\ 0,0394 \end{matrix}$
23,114 C ₆ H ₆ O I $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Фенол	$\begin{matrix} 40,87 \\ 0,0567 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 63,3 (2000) \\ 0,0280 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$
II $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$	$\begin{matrix} 62,1 (2000) \\ 0,0831 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 99,8 \\ 0,0714 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 158,8 \\ 0,0564 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 209,2 \\ 0,0468 \end{matrix}$
16,165 C ₆ H ₇ N $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Анилин	$\begin{matrix} -6,4 \\ 0,0854 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 64,5 \\ 0,0631 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 119,1 \\ 0,0502 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 165,3 \\ 0,0405 \end{matrix}$
16,181 C ₇ H ₈ O I $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Крезол-орто	$\begin{matrix} 30,8 \\ 0,0838 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 84,8 \\ 0,0406 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 118,1 \\ 0,0264 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$
II $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$	$\begin{matrix} \cdot \cdot \\ 102,7 (6000) \\ 0,0559 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 129,3 \\ 0,0499 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 175,9 \\ 0,0422 \end{matrix}$	
22,19 C ₇ H ₉ N $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Толуидин-пара	$\begin{matrix} 43,6 \\ 0,1413 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 131,3 \\ 0,0852 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 204,6 \\ 0,0647 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$
16,169 C ₁₂ H ₁₁ N $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$ Дифениламин	$\begin{matrix} 54,0 \\ 0,0958 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 144,9 \\ 0,0586 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 212,9 \\ 0,0448 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$
22,13 C ₁₃ H ₁₀ O $\begin{matrix} t \\ \Delta v \end{matrix}$	$\begin{matrix} 47,77 \\ 0,0904 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 142,0 \\ 0,0571 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 213,7 \\ 0,0442 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$

плавления и значения Δv в $\text{кг} \cdot \text{м}$ на граммоллекулу данного вещества. Числовые величины температуры плавления в Δv в функции давления даны в табл. 9 (стр. 201) для всех тех веществ, для которых мне удалось получить хорошие данные в большом интервале давлений.

Кроме этих измерений, произведенных в широком интервале давлений, имеется еще большое количество наблюдений Таммана над различными веществами под давлением до 3000 кг/см^2 и небольшое количество наблюдений других исследователей при менее высоких давлениях, всего приблизительно над сорока веществами. Эти данные приведены в International critical Tables (том IV, стр. 9); там даны также две постоянные величины параболической формулы $t - t_0 = ap + bp^2$, при помощи которой Тамман сумел воспроизвести полученные им результаты.

Почти во всех случаях кривая плавления повышается с повышением давления, что, конечно, соответствует тому, что обычно жидкость имеет больший объем, чем твердая фаза. Имелось только три случая понижения кривых плавления под давлением, а именно: висмут, галлий и вода. Во всех трех случаях кривая загибается в одном и том же направлении, с вогнутостью книзу, а это значит, что по мере повышения давления ненормальное понижение температуры плавления становится более резко выраженным. Это наводит на мысль об известного рода неустойчивости структуры, и действительно в отношении воды наблюдается такая неустойчивость, так что при давлении за пределами 2200 кг/см^2 вместо обыкновенного льда получается другая, более устойчивая форма, которую мы рассмотрим подробнее в дальнейшем.

Однако, если изгиб книзу кривых плавления для висмута и галлия также служит показателем приближающейся неустойчивости, то ожидаемая новая модификация появится, повидимому, позднее, при значительно более высоком давлении, так как галлий до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ не обнаруживает никаких видоизменений. Специальные опыты над висмутом также не дали никаких перемен при давлении вплоть до $20\,000 \text{ кг/см}^2$. Однако увеличение наклона кривой плавления этих металлов не очень зна-

чительно, и относительное увеличение $\frac{d\tau}{dp}$, вызываемое давлением в $12\,000 \text{ кг/см}^2$, составляет всего лишь 12% для галлия и 60% для висмута. Для воды при 2200 кг/см^2 , т. е. при давлении, при котором появляется новая форма, оно достигает почти 100% . Из этого ясно видно, что вся шкала давлений, сопровождающая это явление, гораздо меньше для воды, чем

для металлов, и не приходится удивляться, если для получения аналогичных эффектов с металлами потребуется значительно более высокое давление, чем какое бы то ни было достигнутое до сих пор.

Итак, за исключением висмута, галлия и воды, кривая плавления повышается с повышением давления. Абсолютная величина этого повышения различна у различных веществ, будучи наименьшей, как и следовало ожидать, у металлов и наибольшей у некоторых сложных органических соединений. Среди исследованных мною веществ наименьший эффект был обнаружен у лития, температура плавления которого поднимается на $3,7^\circ$ на 1000 кг/см^2 , соответствующее повышение для SiCl_4 оказывается $27,3^\circ$ на 1000 кг/см^2 и 62° для CBr_4 . Наибольший, когда-либо отмеченный эффект получился у Гулета (Hulett) с камфарой, точка плавления которой вначале увеличивается на 130° на 1000 кг/см^2 . Несмотря на эти сравнительно широкие вариации, мы все же вправе прийти к общему выводу, что влияние давления на плавление гораздо менее значительно, чем на парообразование, и что, грубо говоря, требуется давление в тысячи или десятки тысяч кг/см^2 , чтобы вызвать изменение в температуре плавления, равное изменению в температуре парообразования, вызванному давлением в сотни кг/см^2 .

Кривизна повышающихся кривых плавления без исключения тождественна с кривизной понижающихся кривых, т. е. они вогнуты книзу, или $\frac{d^2\tau}{dp^2} < 0$. Кроме того, для всех повышающихся кривых $\frac{d^2\tau}{dp^2}$ становится численно меньше при повышении давления, или $\frac{d}{dp} \frac{d^2\tau}{dp^2}$, нанесенная на график как функция давления p , дает кривую, выпуклую книзу. С другой стороны, понижающиеся кривые для воды и висмута таковы, что $\frac{d\tau}{dp}$ вогнута книзу, или $\frac{d^2\tau}{dp^2}$ является величиной положительной, а это наводит на мысль о возможности вертикальной касательной при каком-либо конечном давлении. Точность опытов еще не достаточна для того, чтобы дать кривую зависимости $\frac{d^2\tau}{dp^2}$ от давления. Ясно, что раз $\frac{d^2\tau}{dp^2}$ не есть величина постоянная, то и соотношение между температурой и давлением не может быть изображено с достаточной точностью при помощи формулы второй степени относительно давления.

То, что происходит с $\Delta\tau$ на всех подымающихся кривых, имеет некоторые общие важные черты. Цифровые данные показывают, что почти во всех случаях $\Delta\tau$ численно уменьшается по мере повышения давления, причем темп самого уменьшения становится медленнее при более высоких давлениях, так что $\Delta\tau$ выпукла в направлении оси давления. Имеются два исключительных случая. Первоначальные стадии кривой $\Delta\tau$ для одной из модификаций льда под давлением отличаются ненормальным изгибом, однако с повышением давления эта кривизна получает обратный характер и становится нормальной. Это явление, несомненно, надлежит поставить в связь с ненормальностями, наблюдаемыми в жидкой воде при низком давлении, которые, как известно, при высоком давлении исчезают. Другим исключением является жидкая ртуть. Изгиб кривой $\Delta\tau$ является также ненормальным и в данном случае, но изменение $\Delta\tau$ в целом, на всем протяжении интервала давлений, составляет всего лишь 10%, и этому явлению не приходится придавать особого значения ввиду известных ненормальностей, наблюдаемых у ртути в других отношениях.

Кривая зависимости скрытой теплоты от давления не обнаруживает такого однообразия, как кривые для температуры плавления, или для $\Delta\tau$, как то ясно видно из рис. 53. Однако в громадном большинстве случаев скрытая теплота немного повышается вместе с давлением, а в случаях ее понижения, как в отношении калия, CCl_4 , паранитрофенола и щавелевокислого метила, понижение составляет лишь ничтожный процент от всей величины. Понижающаяся кривая скрытой теплоты висмута, возможно, указывает на новую модификацию. Несмотря на известные неправильности, все же можно сделать следующий общий вывод: за исключением двух или трех единичных случаев, которые могут быть отнесены за счет экспериментальных ошибок, повышение скрытой теплоты с повышением давления, вдоль кривой плавления идет менее быстро, чем повышение температуры с увеличением давления, так что $\frac{d}{d\tau} \left(\frac{L}{\tau} \right) < 0$.

Много споров вызвал вопрос о дальнейшем ходе кривой плавления при бесконечном повышении давления, и я полагаю, что в настоящее время на него можно дать окончательный ответ ввиду открывающейся перед нами обширной перспективы, связанной с новейшими экспериментальными исследованиями. Раньше существовала всеобщая уверенность, что кривая плавления должна завершаться в критической точке, так же как и кривая испарения, а это означало бы что при правильном выборе

направления в отношении параметров p - t можно было бы обойти вокруг конца кривой и таким образом добиться непрерывного перехода от жидкого к твердому или кристаллическому состоянию. Одна из первых работ Планка ² трактовала о возможных координатах такой критической точки между жидкой и твердой водой. Той же теме были посвящены более ранние работы Пойнтинга ³ и Лоджа (Lodge) ⁴. Ван-Лаар (Van Laar) ⁵ составил гипотетическое уравнение, содержащее две области, подобные областям обычного уравнения Ван-дер-Ваальса, в котором три действительных корня постепенно сливаются, оставляя в области выше критической точки один действительный корень и два мнимых. Ван-Веймарн (Van Weimarn) ⁶ и Эйкен ⁷ выдвинули ряд доводов в пользу этой гипотезы. Вторая теория принадлежит Тамману, она прошла через разные стадии развития, причем высказывались разные мнения относительно вероятного состояния в области низких температур; однако то, что нас по преимуществу интересует, касается состояния при более высоких температурах, а в этом вопросе Тамман держался последовательно и неизменно одного взгляда, которого он не оставил и до настоящего времени. Его теория заключается в том, что кривая плавления подымается до известного температурного максимума, а затем падает, так что если нагревать обыкновенное вещество выше определенной температуры, то никаким давлением, даже самым высоким, не удастся заставить его принять кристаллическую структуру, между тем как при более низкой температуре его можно подвергнуть затвердеванию, применяя достаточное давление, а затем применением еще более высокого давления можно заставить данное тело снова расплавиться. Имеется также теория Шемса (Schams) ⁸, которая сыграла менее значительную роль, а именно, что кривая плавления при бесконечном давлении приближается асимптотически к определенной температуре.

В пределах непосредственного опыта ни одна из этих возможностей не была еще проверена. В некоторых из опубликованных мною диаграмм фаз кривые плавления доведены до некоторого конца; это ни в одном случае не означает критической точки, а означает лишь то, что дальше по той или иной причине не представилось возможности проследить кривую плавления — либо температура, либо давление выходили за пределы, доступные опыту, либо вещество при весьма высокой температуре разлагалось, либо вязкость становилась столь значительной, что дальше следить за процессом оказывалось уже слишком трудным. Поэтому во всех случаях необходимо попытаться экстраполировать кривые в еще не освещенную область и убе-

даться в том, указывают ли доступные наблюдению явления в этой области на максимум или на критическую точку. Существуют известные критерии, которые могут быть применены для разрешения этого вопроса.

Рассмотрим сперва возможность наличия критической точки. Прежде всего надо сказать, что изгиб кривой плавления во всех случаях тождественен с изгибом кривой давления паров; таким образом в этом отношении положение не неблагоприятно. Однако в критической точке наблюдаются и другие особенности. Здесь Δv и скрытая теплота исчезают одновременно, в то время как $\frac{dT}{dp}$ остается конечным. Необходимость этого становится очевидной из рассмотрения уравнений Клапейрона. Поэтому нам надлежит поставить следующий вопрос: является ли форма кривых Δv и кривых скрытой теплоты в области опытного наблюдения такой, чтобы пересечь ось при одинаковом давлении (или температуре) за пределом опытного наблюдения. Я полагаю, что простого рассмотрения диаграмм рис. 52 и 53 достаточно для того, чтобы дать отрицательный ответ; нет основания предполагать, что кривая плавления может закончиться критической точкой, если не произойдет резкой перемены в общем направлении, наблюдаемом в пределах опыта при давлениях, достижимых в настоящее время. Существование подобной критической точки между жидким и твердым состояниями противоречило бы нашим современным представлениям о природе кристаллической фазы; не легко, хотя и не невозможно представить себе, что правильное расположение атомов в кристаллической решетке может измениться непрерывным путем в хаотическую атомную структуру жидкости. В недавнее время Эйкен возродил гипотезу Веймарна о существовании конечной критической точки, при приближении к которой кристаллы непрерывно переходят в жидкость, распадаясь в коллоидальную суспензию с кристаллическими зернами, размер которых непрерывно уменьшается и которые в конце концов в самой точке перехода окончательно исчезают. Эйкен подтверждал эту теорию полученными мною данными для CCl_4 и калия, т. е. именно тех двух веществ из всех подвергнутых мною наблюдению, которые более всего благоприятствовали его теории и показывали, что измерения в пределах фактически достигнутых давлений не противоречат возможности такой экстраполяции, при которой и Δv и скрытая теплота исчезают одновременно. Однако мне кажется, что графическая экстраполяция может быть весьма опасной для кривых, которые подвержены стольким неправильным изменениям,

как кривые скрытой теплоты, в чем легко убедиться из рис. 53 на примерах нитробензола и CO_2 . Помимо экстраполяции скрытой теплоты, экстраполяция кривой Δv сама по себе является достаточно рискованной, несмотря на то, что Δv для CCl_4 и для К понизилась к концу интервала до 0,24 от своего первоначального значения. Так, например, если провести параболическую кривую через значение Δv начальных, средних и конечных точек, как для CCl_4 и для К, то постоянные величины окажутся такими, что кривые никогда не пересекут оси. К тому же ни CCl_4 , ни калий не являются типичными веществами; у CCl_4 имеются две модификации при высоких давлениях, из которых одна, вероятно, может подняться до кривой плавления и заменить обыкновенную модификацию при достаточно высоких давлениях, а у калия имеются ненормальности в отношении коэффициента всестороннего сжатия и других свойств, о чем уже упоминалось в главе VI. Есть и другой аргумент. Всякое обыкновенное вещество бывает более устойчивым в кусках крупных размеров, чем в мелких, если оба размера имеются налицо вместе; крупные части растут за счет мелких, как то доказывается, например, исчезновением мелких капель конденсированной жидкости и их слиянием в более крупные капли. Поэтому нет основания предполагать, что коллоидная фаза окажется более устойчивой, чем обычная твердая фаза, а скорее можно ожидать обратного. Взвесив все данные, я полагаю, что гипотеза существования критической точки между жидким и твердым состоянием вещества столь мало вероятна, что ее можно отбросить без дальнейшего обсуждения.

Теперь перейдем к рассмотрению данных, свидетельствующих в пользу теории Таммана о существовании максимума температуры плавления. Если бы такая точка максимума существовала,

то $\frac{d\tau}{dp}$ должна была бы стать равной нулю, Δv должно было бы исчезнуть в той же точке, а величина L должна была бы остаться конечной. Но какие же имеются данные за то, что $\frac{d\tau}{dp}$ когда-либо может превратиться в нуль. Чтобы ответить на

этот вопрос, выгоднее рассматривать $\frac{d\tau}{dp}$ как функцию температуры вдоль кривой плавления, а не как функцию давления.

На рис. 54 $\frac{d\tau}{dp}$ нанесена как функция температуры для целого ряда веществ. Все эти кривые выпуклы в направлении к темпе-

ратурной оси и, очевидно, не должны пересекать ось при какой-либо конечной температуре. Кроме того, если есть максимум температуры, то $\frac{dT}{dp}$ должна, приближаясь к этой температуре,

дать вертикальную касательную, причем это потребовало бы вогнутости в направлении оси температуры вместо выпуклости. Таким образом самая форма кривой плавления свидетельствует о невозможности существования максимума. О том же без единого исключения свидетельствуют и все изученные до настоя-

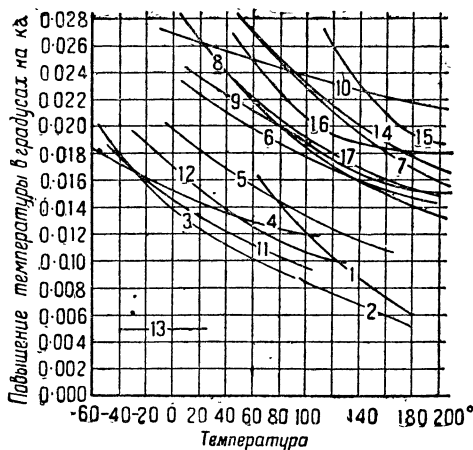


Рис. 54. Кривые плавления ряда веществ в функции температуры. Цифры, обозначающие кривые, указывают на вещества: 1—калий, 2—натрий, 3—углекислота, 4—хлороформ, 5—анилин, 6—нитробензол, 7—дифениламин, 8—бензол, 9—бромформ, 10—четырехлористый кремний, 11—хлорбензол, 12—бромбензол, 13—ртуть, 14—бензофенон, 15—парагитрофенон, 16—пара-толуидин, 17—шавелевокислый метил.

мости от температуры, как то было сделано для $\frac{dT}{dp}$. Здесь

опять-таки, если Δv исчезает при конечной температуре, то кривая должна пересечь ось температур в точке с вертикальной касательной, а потому и быть вогнутой в направлении оси, между тем как в действительности изгиб имеет противоположный характер. То же наблюдается даже и в отношении калия; кривая его для Δv приближается к линейности, но все же загибается в направлении, общем для всех кривых. Экстраполировать удовлетворительным образом то, что происходит с калием, гораздо труднее,

и, по видимому, это соответствует какому-то общему основному свойству кривых плавления. Теперь рассмотрим, что происходит с Δv . Кривая зависимости Δv от давления выпукла в направлении оси давления для всех веществ, подвергшихся исследованию (с двумя отмеченными ранее исключениями), и из рис. 52 видно, что форма этих кривых не такова, чтобы можно было ожидать их пересечения с осью абсцисс при каком-либо конечном давлении. Однако более удачным приемом экстраполяции было бы нанести Δv в зависи-

чем для каких-либо других исследованных веществ, но и здесь даже самое поверхностное рассмотрение показывает, что при всем желании заставить $\frac{d\tau}{dp}$ и Δv превратиться в нуль при какой-либо

конечной температуре они не могут исчезнуть при одинаковой температуре, что является обязательным для максимума.

Таким образом, повидимому, все данные определенно говорят против возможности существования температурного максимума. Труднее доказать невозможность асимптотической температуры, существование которой предполагает Шемс. Для этого потребо-

валось бы, чтобы кривые зависимости $\frac{d\tau}{dp}$ и Δv от температуры,

пересекали ось абсцисс при одной и той же конечной температуре. Нет основания утверждать, что это невозможно, однако до сих пор нет и никаких указаний на такую возможность, и я полагаю, что если не будет достаточных теоретических оснований к тому, чтобы ожидать именно такого хода явлений, мы должны признать, что экспериментальные данные, которыми мы располагаем в настоящее время, указывают на значительную вероятность того, что кривые плавления всех веществ бесконечно возрастают с постепенно убывающей скоростью, пока давление не достигнет такой высоты, что появятся явления совершенно нового типа, вроде тех, на которые намекает поведение калия, указывающее на возможность разрушения атомов.

Невероятность существования максимума в каком бы то ни было интервале давлений, при котором не затрагивалась бы атомная структура, еще более подтверждается недавними работами Симона (Simon) и его сотрудников⁹ над кривой плавления гелия. Применяя метод Кезома (Keesom)¹⁰ закупорки трубки, соединяющей два манометра, он проследил кривую плавления. Не приблизительно до 6000 кг/см^2 . Было составлено эмпирическое уравнение, которое соответствовало фактам, полученным для данного интервала давлений, и которое носило такой характер, что могло обозначать беспредельное повышение температуры с повышением давления. Согласно утверждению Симона действие, оказываемое давлением, вызывает у гелия такой небольшой эффект, что давление в 6000 кг/см^2 равноценно гораздо более высокому давлению у других веществ, предполагая притом, что происходящие с ними явления носят одинаковый характер.

Особые явления, сопровождающие плавление. Существует целый ряд разнообразных явлений, связанных с плавлением, которые необходимо рассмотреть особо. Мы видим, что

между кривыми плавления и испарения существуют лишь частичные моменты сходства, так что с физической точки зрения плавление и испарение представляются совершенно различными процессами. Это подчеркивается тем фактом, что, повидимому, между критической точкой жидкость — пар и кривой плавления нет никакой связи. При исследовании нескольких веществ кривую плавления удавалось проследить до температуры более высокой, чем критическая температура между жидкостью и паром. Впервые это проделал Тамман, который выбрал для этой цели хлористый фосфоний, вещество, критическая температура которого и обычная температура плавления лежат необыкновенно близко одна от другой. Подвергнув исследуемое вещество давлению в 2050 кг/см^2 , Тамман повысил температуру плавления до 102° , в то время как нормальная критическая точка соответствует давлению 75 кг/см^2 и 50° . Следующим примером служит CO_2 , кривую плавления которой я проследил до 93° и 12000 кг/см^2 , в то время как ее критическая точка соответствует 30° и 75 кг/см^2 .

Кроме этих двух веществ, Симон¹¹ в недавнее время исследовал еще ряд других; ему удалось проследить кривые плавления нескольких так называемых постоянных газов до давлений в несколько тысяч кг/см^2 , что вполне достаточно для поднятия температуры плавления значительно выше критической точки. Разумеется, именно здесь можно было бы рассчитывать легче всего найти искомый эффект. Поэтому существует высокая степень вероятности, что любой газ может быть конденсирован непосредственно в кристаллическую фазу применением достаточно высокого давления при любой температуре, превышающей критическую.

Существует и другого рода эффект, подчеркивающий разницу между плавлением и испарением. Процесс испарения всех веществ выражается уравнениями настолько однородного типа, что существует закон соответственных состояний. Нетрудно доказать, что подобного закона соответственных состояний для плавления быть не может. Если бы подобный закон существовал, то отношение температуры на кривой плавления, до которой упало Δv (скажем, например, до половины своей первоначальной величины), к температуре плавления при атмосферном давлении было бы одно и то же для всех веществ. Что это не так, доказывает, например, тот факт, что отношение для крезоло-орто равняется 1,17, а для нитробензола 1,64. Если принять во внимание, что явления плавления отчасти определяются свойствами твердой фазы, а что последние в свою очередь определяются характером

кристаллической решетки твердого тела, то ясно, что предполагать существование такого закона соответственных состояний никак нельзя.

Наблюдается ряд случаев, где кривая плавления дает тройную точку, выше которой обычная модификация, существующая при низкой температуре, заменяется второй модификацией, связанной с высоким давлением. Отсюда естественно вытекает вопрос, не могут ли неустойчивые формы, которыми, как известно, обладают многие вещества при атмосферном давлении, стать устойчивыми при более высоких давлениях таким образом, что известная нам более низкая точка плавления неустойчивых форм при обычных условиях может быть изображена как вознившая от продолжения назад в неустойчивую область кривой плавления, стабильной при более высоких давлениях, как указано на рис. 55. Влияние давления на плавление некоторых наиболее распространенных неустойчивых форм было исследовано Хьюлеттом¹², Кербером (Körber)¹³ и Валем (Wahl)¹⁴, причем во всех исследованных ими случаях они нашли как раз обратное, а именно, что кривые плавления с повышением давления расходятся вместо того, чтобы сближаться, так что можно подумать, что у большинства веществ тройную точку между жидкой и двумя твердыми формами легче найти под отрицательным давлением, как показано на рис. 56.

При этом естественно возникает вопрос о возможности продолжения кривой плавления за тройную точку в области, где другая твердая фаза является более устойчивой формой. Повидимому, общего правила в данном случае не существует, — встречается ряд случаев, в которых такое продолжение является возможным, но бывают и такие, где это невозможно, по крайней мере при современных экспериментальных условиях. Так, для воды можно продлить кривую плавления льда I в область устойчивости льда III, а также в этой же тройной точке продолжить кривую плавления льда III в область устойчивости льда I; аналогично в тройной точке между жидкостью, льдом III и льдом V можно провести кривую плавления либо льда V, либо

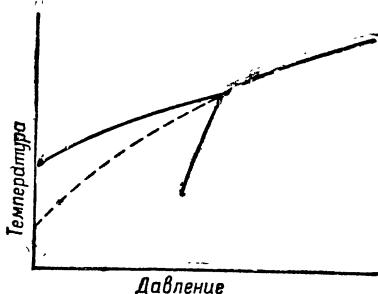


Рис. 55. Диаграмма плавления и превращения вещества с неустойчивой фазой при атмосферном давлении, которая становится устойчивой при высоких давлениях.

льда III в область устойчивости либо льда III, либо льда V. Однако, хотя на тройной точке между льдом V, льдом VI и жидкостью и возможно продлить кривую плавления льда VI мимо тройной точки к более низким давлениям и температурам в область устойчивости льда V, я все же несмотря на неоднократные попытки не смог продлить кривую плавления льда V к более высоким давлениям в область устойчивости льда VI.

Крезол-орто дает нам пример другого рода. В тройной точке: жидкость — I — II легко провести кривую плавления формы I к более высоким давлениям и температурам в область устойчивости II, но совершенно невозможно провести кривую плавления формы II назад к более низким давлениям и температурам в область устойчивости I. Повидимому, то, что свойственно

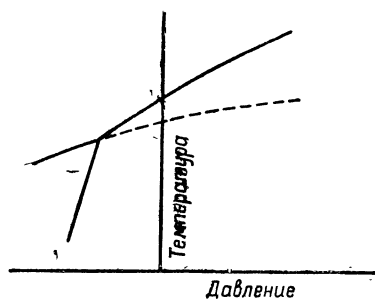


Рис. 56. Диаграмма плавления и превращения вещества с фазой, неустойчивой при атмосферном давлении, которая становится еще более неустойчивой при высоких давлениях.

крезолу-орто, наблюдается и у большинства других веществ, за исключением того, что у большинства этих веществ тройная точка между устойчивыми и неустойчивыми модификациями перемещается в область отрицательных давлений.

Имеется наглядный критерий того, может ли неустойчивая форма стать устойчивой при высоких давлениях; если объем неустойчивой формы меньше объема устойчивой, мы можем ожидать, что при высоких давлениях неустойчивая форма

станет устойчивой, в противном случае давление только увеличит относительную неустойчивость не стабильной формы.

Пожалуй, здесь стоит упомянуть об одном неопубликованном опыте, при помощи которого я пытался пролить некоторый свет на характерные особенности перегрева и переохлаждения. Хорошо известно, что обыкновенная жидкость может быть значительно переохлаждена, но что обыкновенное твердое тело вовсе не может быть перегрето. В этом правиле имеется лишь одно исключение, а именно: необычное поведение высоковязких силикатов, исследованных в Геофизической лаборатории, но эти явления считаются чрезвычайно редкими. Под давлением наблюдаются те же явления: твердое вещество никогда не может быть перегрето, в то время как жидкое вещество может выдерживать такое переохлаждение, при котором трудно установить

явления плавления. Интересный вопрос заключается в том, каковы причины, препятствующие перегреванию твердых веществ. При попытке ответить при обычных условиях на этот вопрос экспериментальным путем обыкновенно наталкиваются на следующие затруднения: твердое тело, повидимому, всегда начинает плавиться у своей периферии, что затрудняет интерпретацию результатов благодаря осложнениям на поверхности и некоторым термическим явлениям, сопровождающим плавление на поверхности. Повидимому, в обычных условиях нет способа избежать этого, ибо, когда твердое тело нагревается, то наружная поверхность нагревается всегда раньше середины. Однако, применяя давление, мы можем избежать этого эффекта; на самом деле, если внезапно ослабить давление, действующее на нормальное твердое вещество, и если это ослабление давления будет достаточно для того, чтобы перенести явления в область стабильности жидкости, то ясно, что твердое тело целиком переходит в область устойчивости жидкости, что происходит с быстротой распространения упругой деформации, чем и избегаются явления на поверхности. Точно так же, если твердое тело — лед, то можно путем повышения давления перенести его в целом и притом сразу в область устойчивости жидкости. Проведенный мною опыт заключался в наблюдении сквозь стекло за действием повышения давления на кусок льда. При этих условиях не было замечено ни малейших признаков внутреннего плавления, поэтому весьма вероятно, что невозможность перегрева обыкновенного твердого вещества обусловлена поверхностными явлениями.

Явления, сопровождающие плавление щелочных металлов, представляются настолько интересными, что их стоит рассмотреть особо. На рис. 57 даны кривые плавления пяти щелочных металлов, установленные опытным путем. Наиболее характерным тут является пересечение кривых Na и K, в результате чего при давлениях, превышающих 9000 кг/см^2 , температура плавления калия оказывается выше, чем у натрия. Далее, повидимому,

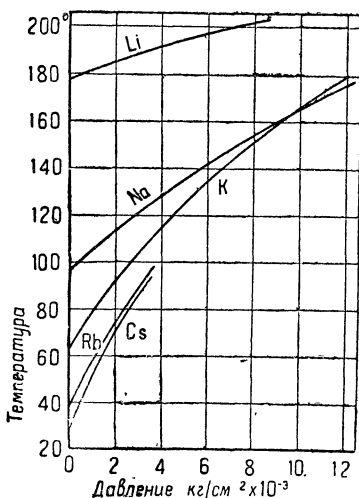


Рис. 57. Температуры плавления щелочных металлов как функция давления.

можно ожидать подобных же пересечений других кривых, так что возможно, что при давлениях выше $30\,000\text{ кг/см}^2$ порядок плавления примет обратное направление, и Cs будет иметь наивысшую точку плавления, а Li — самую низкую. За исключением Li, плавление щелочных металлов в нижнем интервале давлений и температур, грубо говоря, согласуется с законом соответственных состояний. Это показано в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Металл	Отношение температур (см. текст)
Na	1,123
K	1,138
Rb	1,103
Cs	1,124

Эта таблица дает нам отношение абсолютной температуры, при которой Δv упало до двух третей своей первоначальной величины, к температуре плавления при атмосферном давлении. Это отношение было бы постоянным, если бы существовал точный закон. Сходство, далее, подтверждается другими данными плавления, показанными в табл. 11, которая дает скрытую теп-

ТАБЛИЦА 11

Данные о плавлении при атмосферном давлении

Металл	Скрытая теплота $\text{кг} \cdot \text{м/г атом}$	Относительное изменение объема
Li	49	0,0060
Na	271	0,0271
K	215	0,0231
Rb	236	0,0284
Cs	219	0,0256

лоту плавления при атмосферном давлении в $\text{кг} \cdot \text{м}$ на граммом, а также относительное изменение объема при плавлении. Опять-таки, за исключением Li, величины оказываются примерно одинаковыми.

Различия между термодинамическими свойствами вещества в твердом и жидком состоянии. Вышеприведенные данные, касающиеся кривых плавления, могут быть объединены с разностью коэффициентов всестороннего сжатия в твердом и жидком состоянии, определенной из различия наклона кривых смещения поршня в зависимости от давления до и после плавления, что, как было разъяснено выше, дает разность термического расширения веществ в твердом и жидком состоянии, а также различие в теплоемкости во всех точках на кривой плавления. Этого можно достигнуть при помощи следующего уравнения. Обозначим разность коэффициентов всестороннего сжатия через $\Delta\tau$, разность коэффициентов термического расширения через $\Delta\beta$ и разность теплоемкости через Δc_p , т. е.:

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &= - \left\{ \left(\frac{\partial v_l}{\partial p} \right)_\tau - \left(\frac{\partial v_s}{\partial p} \right)_\tau \right\}, \\ \Delta\beta &= \left(\frac{\partial v_l}{\partial \tau} \right)_p - \left(\frac{\partial v_s}{\partial \tau} \right)_p, \\ \Delta c_p &= c_{pl} - c_{ps},\end{aligned}$$

причем индекс l означает жидкую, а s — твердую фазу. Тогда мы получим соотношения:

$$\frac{d\Delta v}{dp} = \frac{d\tau}{dp} \Delta\beta - \Delta\alpha \quad (1)$$

$$\frac{dL}{dp} = \frac{d\tau}{dp} \Delta c_p + \Delta v - \tau \Delta\beta. \quad (2)$$

Эти уравнения могут быть выведены весьма просто, и нет необходимости останавливаться на них подробно. Первое дает возможность вычислить $\Delta\beta$ через известные величины, и тогда второе даст нам Δc_p .

К сожалению, во многих случаях получить $\Delta\alpha$ при помощи непосредственного эксперимента невозможно вследствие того, что из-за примесей в значительной степени скрадывается характерный момент разрыва непрерывности. В таких случаях можно получить приблизительные данные, пользуясь некоторыми неравенствами, всегда получающимися из опыта. На рис. 58 величины $\Delta\alpha$, $\frac{d\tau}{dp} \Delta\beta$ и $\frac{1}{\tau} \left(\frac{d\tau}{dp} \right)^2 \Delta c_p$ расположены в некоторой определенной

последовательности по отношению одна к другой. Легко доказать, что относительные положения, показанные на диаграмме,

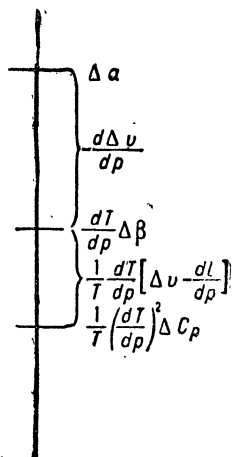


Рис. 58. Иллюстрация соотношения между разностью коэффициентов всестороннего сжатия, термическим расширением и теплоемкостью веществ в твердом и жидком состояниях на кривой плавления.

всегда сохраняются, т. е. что $\Delta\alpha$ всегда больше $\frac{dT}{dp} \Delta\beta$, которая в свою очередь всегда больше $\frac{1}{\tau} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 \Delta c_p$. Кроме того, расстояние, отделяющее $\Delta\alpha$ от $\frac{dT}{dp} \Delta\beta$, больше, чем расстояние, отделяющее последнее от $\frac{1}{\tau} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 \Delta c_p$. Доказательство этого следующее: на основании уравнения (1) расстояние между $\Delta\alpha$ и $\frac{dT}{dp} \Delta\beta$ равняется:

$$\Delta\alpha - \frac{dT}{dp} \Delta\beta = - \frac{d\Delta v}{dp}.$$

Но на основании опытных данных $\frac{d\Delta v}{dp}$ представляет собой всегда отрицательную величину, так что эта разница будет всегда положительной, как показано на рисунке. Далее, уравнение (2) может быть переписано, умножая его на $\frac{1}{\tau} \frac{dT}{dp}$, следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} \Delta\beta - \frac{1}{\tau} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 \Delta c_p &= - \frac{1}{\tau} \frac{dT}{dp} \left[\frac{dL}{dp} - \Delta v \right] = \\ &= - \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 \left[\frac{1}{\tau} \frac{dp}{dT} \left\{ \frac{dL}{dp} - \Delta v \right\} \right]. \end{aligned}$$

Между тем мы имеем хорошо известное термодинамическое соотношение:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{L}{\tau} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{dp}{dT} \left[\frac{dL}{dp} - \Delta v \right],$$

а на основании опытных данных мы знаем, что $\frac{d}{dT} \left(\frac{L}{\tau} \right)$ всегда представляет собою отрицательную величину. Подставляя обратно, получаем относительную величину $\frac{dT}{dp} \Delta\beta$ и $\frac{1}{\tau} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 \Delta c_p$.

И, наконец, доказательство того, что разница между $\Delta\alpha$ и $\frac{d\tau}{dp} \Delta\beta$ больше, чем разница между $\frac{d\tau}{dp} \Delta\beta$ и $\frac{1}{\tau} \left(\frac{d\tau}{dp}\right)^2 \Delta c_p$, дается уравнением:

$$\left(\Delta\alpha - \frac{d\tau}{dp} \Delta\beta\right) - \left(\frac{d\tau}{dp} \Delta\beta - \frac{1}{\tau} \left(\frac{d\tau}{dp}\right)^2 \Delta c_p\right) = -\frac{1}{\Delta v} \frac{dp}{d\tau} \frac{d^2\tau}{dp^2}. \quad (3)$$

Это уравнение можно получить дифференцируя уравнения Клапейрона для $\frac{d\tau}{dp}$ по p и подставляя значение $\frac{dL}{dp}$ в уравнение (2). Но теперь правая сторона уравнения (3) является положительной, так как Δv и $\frac{dp}{d\tau}$ — величины положительные, а $\frac{d^2\tau}{dp^2}$ всегда отрицательно; таким образом и левая сторона всегда будет величиной положительной, что и требовалось доказать.

Таким образом, раз для класса веществ, которые мы рассматриваем, $\frac{d\tau}{dp}$ — величина положительная, а $\frac{1}{\tau} \left(\frac{d\tau}{dp}\right)^2$ также представляет собою величину существенно положительную, мы можем сказать, что всякий раз, как Δc_p — величина положительная, $\Delta\beta$ и $\Delta\alpha$ также должны быть положительными и что если $\Delta\beta$ положительна, то и $\Delta\alpha$ тоже должна быть положительна, но что Δc_p может быть отрицательной величиной. Другими словами, если мы имеем новое вещество, о котором нам ничего неизвестно, кроме того, что общие соотношения, найденные для кривых плавления распространяются и на него, то больше всего вероятно, что $\Delta\alpha$ является величиной положительной, с меньшей степенью вероятности можно сказать, что $\Delta\beta$ — положительная величина, и наименее вероятно, что Δc_p окажется величиной положительной. Таким образом то, что коэффициент всестороннего сжатия больше у жидкости, чем у твердого тела, является более достоверным, чем то, что теплоемкость жидкости больше, чем теплоемкость твердого тела, хотя мы вправе были бы держаться и обратной точки зрения. Все же весьма вероятно, что в большинстве случаев Δc_p является положительной величиной; вышеприведенный довод доказывает, что $\Delta\alpha$ должна быть больше, чем

$$\frac{1}{\tau} \left(\frac{d\tau}{dp}\right)^2 \Delta c_p.$$

Мы можем воспользоваться этими неравенствами, чтобы по-

лучить хотя бы приблизительные числовые данные. Возьмем вещество, для которого $\Delta\alpha$ не может быть найдено опытным путем по причине присутствия в нем посторонних примесей, но для которого мы можем вполне удовлетворительно найти координаты кривой плавления. Тогда в уравнениях (1) и (2) мы знаем лишь две из трех неизвестных нам величин, тогда как разность между $\Delta\alpha$, $\frac{d\tau}{dp} \Delta\beta$ и $\frac{1}{\tau} \left(\frac{d\tau}{dp} \right) \Delta c_p$ нам известна через

данные кривой плавления. Если мы теперь примем Δc_p равным нулю и вычислим $\Delta\beta$ и $\Delta\alpha$ при помощи известных нам разностей, мы получим преуменьшенные значения. Далее, можно предполагать, что процентная ошибка этого значения $\Delta\alpha$ менее 30, что может быть установлено приблизительным расчетом, взяв среднее значение для $\frac{d\tau}{dp}$ и вероятные значения для Δc_p , выте-

кающие из предполагаемой известной нам теплоемкости твердой и жидкой фаз. Для найденного таким путем преуменьшенного значения $\Delta\beta$ процентная ошибка, очевидно, больше, чем соответствующая ошибка у $\Delta\alpha$.

Правильность приближенных значений, которые мы получаем, пренебрегая Δc_p , может быть проверена в тех случаях, когда $\Delta\alpha$ может быть измерена экспериментальным путем. Ричардс¹⁵ определил непосредственно опытным путем, что $\Delta\alpha$ для твердого и жидкого бензола составляет $4,7 \cdot 10^{-5}$, в то время как величина, вычисленная с пренебрежением Δc_p , составляет $5 \cdot 10^{-5}$. Для крезол-орто Ричардс нашел $\Delta\alpha = 1,9 \cdot 10^{-5}$, что точно совпадает с величиной, полученной путем вычисления.

В некоторых случаях имеются другие данные, позволяющие составить третье соотношение, необходимое для дополнения уравнений (1) и (2). Так, при атмосферном давлении были произведены непосредственные измерения $\Delta\beta$ для целого ряда веществ, а для других веществ мы имеем непосредственные измерения Δc_p . Однако следует подчеркнуть, что непосредственное измерение как $\Delta\alpha$, так и $\Delta\beta$ или Δc_p при атмосферном давлении связано с той же ошибкой, вызванной преждевременным плавлением вследствие наличия примесей. Эта ошибка обсуждалась нами уже раньше. В этом отношении особенной чувствительностью отличается Δc_p : достаточно присутствия самого ничтожного количества примеси, чтобы изменить знак Δc_p .

уже разоблачил этот вопрос (Б. 19) в связи с измерениями Δc_p , произведенными Гриффитсом¹⁶ для Na; насколько

мне известно, нет такого вещества, относительно которого, учтя эффект примесей, можно было бы с достоверностью сказать, что $\Delta\epsilon_p$ является для него отрицательным.

В табл. 12 приведены некоторые значения для $\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$ для различных давлений при плавлении ряда веществ. Эти значения были получены различными способами: или путем приравнивания $\Delta\epsilon_p$ нулю и использования данных о плавлении, когда не имелось других сведений, или путем комбинаций известных значений $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ или $\Delta\epsilon_p$, причем последняя всегда бралась при атмосферном давлении. Подробное изложение способов получения многих из этих значений можно найти в журнале „Physical Review“, VI, 100 (1915). Значения $\Delta\alpha$ в таблице, несомненно, более достоверны, чем значения $\Delta\beta$; последние надлежит принимать лишь как ориентировочные. Резко заметно понижение $\Delta\alpha$ вдоль кривой плавления: оно гораздо значительнее, чем понижение $\Delta\epsilon$. Это означает, что жидкие и твердые фазы гораздо скорее приближаются к равенству в отношении коэффициента всестороннего сжатия, чем к равенству в объеме. Это обстоятельство вполне согласуется с представлениями, вытекающими из других явлений, что при высоких давлениях самая существенная доля коэффициента всестороннего сжатия получается за счет сжатия атомов или молекул, из чего естественно следует, что жидкость и твердое тело приближаются к равенству коэффициентов всестороннего сжатия. Что же касается разности объемов, то она отчасти обуславливается различием в структуре, которое сохраняется и при сжатии, и, следовательно, оказывается более или менее постоянным, пока сохраняется кристаллическая решетка твердого тела. Значения, данные в таблице для $\Delta\beta$, в общих чертах выявляют результаты, уже найденные нами для жидкостей, а именно, что коэффициент термического расширения при высоких давлениях имеет менее сильную тенденцию к понижению, чем коэффициент всестороннего сжатия.

* Плавление двухкомпонентных систем. По существу нет причин рассматривать явления, сопровождающие плавление в системе из двух компонент, отдельно от общего рассмотрения зависимости p - v - t в двухкомпонентных системах, т. е. в бинарных смесях. Однако с экспериментальной стороны до сих пор еще не было произведено полного исследования влияния давления на двойные смеси, но рассматривались лишь отдельные, изолированные участки этой проблемы. Если, например, добавить к воде электролит, понизить температуру до на-

ТАБЛИЦА 12

Вещество	Разность коэффициентов всестороннего сжатия (= $\Delta\alpha$)					Разность коэффициентов расширения (= $\Delta\beta$)	
	1	3 000	6 000	9 000	12 000	1	12 000
Калий	0,0 ₅ 47	0,0 ₅ 34	0,0 ₅ 27	0,0 ₅ 21	0,0 ₅ 16	0,0 ₄ 75	—
Натрий	0,0 ₅ 33	0,0 ₅ 18	0,0 ₅ 11	0,0 ₅ 8	0,0 ₅ 8	0,0 ₄ 89	0,0 ₄ 4
Углекислота	—	0,0 ₄ 10	0,0 ₅ 9	0,0 ₅ 6	0,0 ₅ 35	—	0,0 ₄ 6
Хлороформ	—	0,0 ₅ 37	0,0 ₅ 39	0,0 ₅ 30	0,0 ₅ 16	—	0,0 ₄ 4
Анилин	0,0 ₅ 82	0,0 ₅ 48	0,0 ₅ 36	0,0 ₅ 29	0,0 ₅ 30	0,0 ₄ 3	0,0 ₄ 8
Нитробензол	0,0 ₄ 11	0,0 ₅ 7	0,0 ₅ 32	0,0 ₅ 27	0,0 ₅ 24 ¹⁾	0,0 ₃ 11	0,0 ₄ 6 ¹⁾
Дифениламин	0,0 ₄ 24	0,0 ₅ 7	0,0 ₅ 4	0,0 ₅ 33 ¹⁾	—	0,0 ₃ 28	0,0 ₄ 39 ²⁾
Бензол	0,0 ₅ 50	0,0 ₄ 13	0,0 ₅ 6	0,0 ₅ 44	0,0 ₅ 38 ¹⁾	0,0 ₃ 48	0,0 ₄ 8 ¹⁾
Четыреххлористый углерод	0,0 ₄ 12	0,0 ₅ 33	0,0 ₅ 33	0,0 ₅ 14	—	0,0 ₃ 12	—
Крезол-орто { L-II	0,0 ₄ 19	0,0 ₅ 8	0,0 ₅ 36	0,0 ₅ 21	—	0,0 ₄ 41	—
Фосфор	—	—	0,0 ₅ 30	0,0 ₅ 27	0,0 ₅ 14	—	0,0 ₄ 4
Бромформ	0,0 ₅ 43	0,0 ₅ 28	0,0 ₅ 14	—	—	0,0 ₃ 10	—
Четыреххлористый кремний	0,0 ₅ 49	0,0 ₅ 38	0,0 ₅ 28	0,0 ₅ 19	0,0 ₅ 16 ¹⁾	0,0 ₄ 46	0,0 ₄ 54 ¹⁾
Хлоробензол	—	0,0 ₅ 37	0,0 ₅ 37	0,0 ₅ 17	0,0 ₅ 12 ¹⁾	—	0,0 ₄ 21 ¹⁾
Бромобензол	0,0 ₄ 11	0,0 ₅ 58	0,0 ₅ 36	0,0 ₅ 26	0,0 ₅ 15	0,0 ₄ 13	0,0 ₄ 4
Бензофенол	0,0 ₄ 29	0,0 ₅ 49	0,0 ₅ 34	0,0 ₅ 17	0,0 ₅ 10	0,0 ₃ 21	0,0 ₄ 4
Нитрофенол-пара	0,0 ₄ 20	0,0 ₄ 16 ¹⁾	0,0 ₄ 12 ³⁾	—	—	0,0 ₄ 47	—
Толуидин-пара	0,0 ₄ 31	0,0 ₄ 13	0,0 ₅ 9	—	—	0,0 ₃ 11	—
Шавелевокислый метил	0,0 ₄ 67	0,0 ₅ 99	0,0 ₅ 6	0,0 ₅ 2 ³⁾	—	0,0 ₄ 44	0,0 ₃ 18 ²⁾
Висмут	0,0 ₄ 57	—	—	0,0 ₅ 7	—	0,0 ₄ 41	0,0 ₃ 19 ³⁾

1) 11 000 кг/см²

2) 8 000 "

3) 9 000 "

4) 2 000 "

5) 4 000 "

чала выделения льда, а затем изучить влияние давления на данную температуру, то такой опыт может с полным правом быть отнесен к числу работ, рассматривающих влияние давления на температуру плавления двухкомпонентных систем. Но если раствор будет сделан настолько концентрированным, что начнет выделяться твердая соль, и если мы будем исследовать влияние давления на условия, при которых это происходит, то в таком случае опыт уже может быть отнесен к разряду работ, изучающих влияние давления на растворимость. Рассмотрение этого вопроса мы отнесем в особую главу в конце нашей книги, здесь же мы рассмотрим первый вопрос. Данная схема классификации оказывается, очевидно, недействительной, когда оба компонента выделяются вместе, т. е. в эвтектической точке. Мы здесь опишем эвтектические явления, причем должен оговориться, что мы будем рассматривать вопрос несколько произвольно. Надо сказать, что вся работа по изучению двухкомпонентных смесей отнюдь не обширна ни по числу исследованных веществ, ни по величине применявшихся давлений, и поэтому метод классификации не имеет большого значения.

Лампа¹⁷ произвел измерение действия давления до 2000 кг/см^2 на слабый раствор сахара и NaCl . В этом интервале зависимость между температурой и давлением, при котором происходит замерзание, оказалась линейной. Наклон кривой, выражающей зависимость температуры плавления от давления, был больше чем для чистой воды, а также больше того значения, которое можно было вычислить по обычной термодинамической формуле для понижения точки замерзания. Такое расхождение можно объяснить влиянием давления на ассоциацию растворенного вещества.

По вопросу о влиянии давления на обычные растворы, по-видимому, не имеется никакой другой работы. Однако существуют другие более сложные системы, которые были изучены под давлением, причем наблюдавшиеся в них явления могут быть охарактеризованы как плавление. Так, например, если нагреть при атмосферном давлении до $62,6^\circ$ твердый $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то получается разложение на твердый $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и на его насыщенный раствор. Это явление может быть названо плавлением гексогидрата. Температура разложения или „плавления“ есть функция давления. Очевидно, что уравнение Клапейрона применимо к этому явлению так же, как и к плавлению однокомпонентных систем. Влияние давления на это „плавление“ было изучено Тамманом на трех системах. Температура разложения $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ оказалась по его исследованию линейной функцией

давления до 2800 кг/см^2 , причем в этих пределах температура поднималась от $61,1$ до 75° . $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ разлагается при атмосферном давлении при $19,6^\circ$, с уменьшением объема, на Na_2CrO_4 и его насыщенный раствор. Исходя из характера изменения объема, мы могли бы ожидать, что температура разложения должна падать с увеличением давления. Действительно Тамман проследил этот процесс до 0° и до 3050 кг/см^2 . Наконец, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, являющийся изоморфным с $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, разлагается таким же образом на Na_2SO_4 и его насыщенный

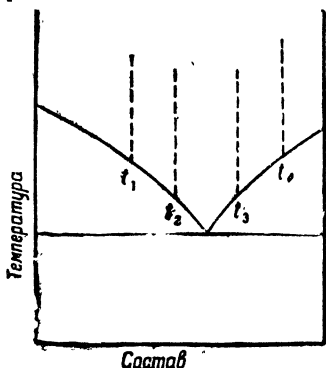


Рис. 59. Определение эвтектической точки под давлением нескольких кри-
вых охлаждения.

раствор при $32,6^\circ$ под атмосферным давлением, но при значительном увеличении в объеме, так что ввиду довольно значительной скрытой теплоты следовало бы ожидать с увеличением давления весьма малого повышения температуры разложения. И действительно Тамман нашел, что первоначально наблюдается очень небольшое возрастание, причем в максимуме увеличение температуры при 460 кг/см^2 будет только на $0,1^\circ$. Тамман придавал этому обстоятельству очень большое значение, видя

в нем подтверждение своих взглядов относительно максимума температуры плавления для обыкновенных чистых веществ. Однако для нас должно быть ясным, что между этими двумя явлениями нет никакого параллелизма, ибо в данном случае жидкая фаза является фазой изменяющегося состава благодаря действию давления на растворимость. В самом деле, Пушин¹⁸ в недавно опубликованной статье подробно рассмотрел этот вопрос и доказал, что максимум может быть всецело объяснен с точки зрения влияния давления на растворимость, и что отнюдь нельзя делать каких-либо общих заключений относительно одноконтонентных систем.

Ролов¹⁹ впервые исследовал действие давления на эвтектику, причем нашел, что эвтектическая температура нафталина и дифениламина повышается на $0,67^\circ$ под давлением в 23 кг/см^2 . Данное явление было также недавно исследовано Пушиным и Гребенщиковым²⁰ под давлениями вплоть до 4000 кг/см^2 над следующими системами: уретан-дифениламин, уретан-нитроанизол, уретан-бензол и натрий-ртуть. Метод, при-

мененный названными авторами, заключался в том, чтобы при помощи термопар найти температуру остановки, причем в этих опытах жидкие растворы различных составов подвергались охлаждению при разных постоянных давлениях. Так, предположим, что диаграмма обычной двухкомпонентной смеси при каком-нибудь постоянном давлении имеет вид, изображенный на рис. 59. Тогда путем нахождения температуры остановки на кривых охлаждения смесей разного состава мы будем иметь возможность определить точки t_1 , t_2 и т. д., а местоположение температуры эвтектики определится пересечением между собой кривых, соединяющих эти точки. Таким образом может быть установлено действие давления как на температуру эвтектики, так и на состав смеси в эвтектической точке. На самом деле положение оказалось именно таким, какого и можно было ожидать на основании геометрических соображений, вытекающих из диаграммы рис. 60. В общем действие давлений на температуру плавления каждого из двух чистых компонентов будет совершенно различным. Диаграмма показывает, что в общем следовало бы ожидать перемены состава в эвтектической точке и притом в таком направлении, чтобы эвтектическая смесь обогатилась именно тем компонентом, температура плавления которого увеличивается под действием давления в меньшей степени. Таким путем могут быть вызваны крупные изменения в эвтектическом составе; так, в смеси уретан-бензол эвтектика под атмосферным давлением содержит 4,4% уретана, между тем как под давлением в 4050 кг/см² процент уретана поднимается вплоть до 80%. В системе Na—Hg действие давления на эвтектику было слишком слабо, чтобы его можно было обнаружить.

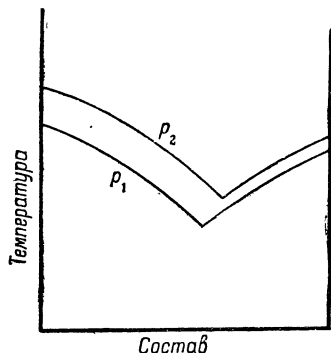


Рис. 60. Характер смещения эвтектической точки под давлением, когда действие давления на точки плавления двух чистых компонентов смеси является неодинаковым.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. HULETT, „Zs. f. Phys. Chem.“, **28**, 629 (1899).
2. M. PLANCK, „Wied. Ann.“, **15**, 446 (1882).
3. J. H. POYNTING, „Phil. Mag.“, **12**, 32 and 232 (1881).
4. L. LODGE, „Nat.“, **20**, 264 (1881).

5. I. VAN LAAR, „Proc. Amst.“, **11**, 765 (1909); **12**, 130, 133 (1909), **13**, 454, 636 (1910).
6. P. VAN WEIMARN, „Jour. Russ. Chem. Ges.“, **42**, 56 (1910).
7. A. EUCKEN, Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, **3**, 1, 492, Braunschweig, Vieweg (1925).
8. L. SCHAMES, „Ann. Phys.“, **38**, 830 (1912); **39**, 887 (1912).
9. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS, „Zs. f. Phys. Chem.“, **2**, 340 (1923); **6**, 62 (1929).
10. W. H. KEESOM, „Leiden Communications“, N° 184 (1926).
11. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS, „Zs. f. Phys. Chem.“, **6**, 331 (1930).
12. S. A. HULETT, *ibid.*, **28**, 629 (1899).
13. F. KORBNER, *ibid.*, **82**, 45 (1913).
14. W. WAHL, „Phil. Trans. Roy. Soc.“, **212**, 142 (1912).
15. T. W. RICHARDS, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **37**, 1648 (1915).
16. E. GRIFFITHS, „Proc. Roy. Soc.“, **89**, 561 (1914).
17. A. LAMPA, „Wien. Ber.“, **111**, 2A, 316 (1902).
18. N. A. PUSHIN, „Proc. Serbian Roy. Acad. of Nat. Sci.“, Feb. 1927, pp. 161—169. (Text in Serbian, with resumé in French.)
19. ROLOFF, „Zs. f. Phys. Chem.“, **17**, 325 (1895).
20. N. A. PUSHIN und E. V. GREBENSHIKOV, *ibid.*, **118**, 276 (1925).
21. N. A. PUSHIN, *ibid.*, **118**, 447 (1925).

ГЛАВА VIII

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Экспериментальные исследования влияния давления на полиморфные превращения начались позднее, чем исследования явлений плавления. Повидимому, первый опыт в этой области был произведен Малляром и Ле-Шателье (Mallard et H. Le Chatelier)¹ в 1883 г. Эти исследователи занялись изучением влияния давления на переход AgJ , при помощи наблюдения разрыва непрерывности на кривой объема. Было известно, что существует переход типа льда при атмосферном давлении и 140° , причем фаза высокой температуры отличается меньшим объемом, так что можно было ожидать, что при высоких давлениях переход будет иметь место при более низкой температуре. И действительно, Малляр и Ле-Шателье нашли переход при 20° под давлением в 2475 кг/см^2 . Однако, если вычислить первоначальный наклон $\frac{dT}{dp}$ линии перехода по уравнению Клапейрона,

исходя из известного изменения в объеме и из скрытой теплоты, то окажется, что следовало бы ожидать понижения температуры, сопровождающего переход при данном давлении лишь на 30° , а не на 120° . Другое затруднение заключалось в том, что найденная Малляром и Ле-Шателье прерывность объема оказалась гораздо больше, чем можно было ожидать. Впоследствии Тамман разъяснил это обстоятельство, доказав, что Малляр и Ле-Шателье в действительности открыли переход к третьей, до толе неизвестной модификации. В том же 1883 г. Рейхер (Reicher)² опубликовал в виде предварительного сообщения исследование влияния давлений до 12 кг/см^2 на переход между ромбической и моноклинической серой и доказал, что уравнение Клапейрона вполне применимо в данном случае. Хьюлетт (Hulett)² в 1889 г. изучил действие давления до 300 кг/см^2 на точку перехода между анизотропной фазой и обыкновенной жидкой фазой так называемых жидких кристаллов. В 1895 г. Люссана (Lussana)⁴ изучил точки превращения NH_4NO_3 , под давлением до 250 кг/см^2 , причем воспользовался методом на-

блюдения остановки температуры при охлаждении. Этот метод не может, впрочем, дать очень точных результатов. В 1897 г. Тамман предпринял обширный цикл исследований в пределах своего максимального интервала давлений, т. е. до 3000 кг/см^2 . С помощью своих учеников он продолжал эту работу в течение ряда лет и подробно описал ее в двух книгах. Нет надобности вдаваться в подробности полученных им результатов, так как я повторил все его измерения на протяжении более значительного интервала давлений, определяя в то же время и объемные изменения. Данные этих измерений будут рассмотрены нами ниже. Остаются не повторенными мною лишь очень немногие отдельные случаи, в частности я не повторял исследования сложной диаграммы фаз, предложенной Тамманом и Гольдманом для иодистого этилена. Я полагаю, однако, что эту работу Таммана и Гольдмана следует еще проверить, прежде чем принимать ее окончательно.

Другой работой в этой области является исследование Валя⁵, выполненное оптическим методом в 1912 г. над превращениями CBr_4 и $\alpha\beta$ -двухбромопропионовой кислоты под давлением до 1500 кг/см^2 . Кроме того, Иенеке (Jaeneske)⁶ опубликовал в 1915 г. свои исследования о переходах AgNO_3 , NH_4NO_3 и KNO_3 . Исследования были выполнены по методу наблюдения разрыва непрерывности давления при охлаждении через точку превращения при постоянном объеме. В том виде, как его применял Иенеке, этот метод дает скорее качественные, чем количественные результаты, так как давление у него не было в действительности гидростатическим.

В принципе, с термодинамической точки зрения, между гетерогенным равновесием жидкой и твердой фаз и двух твердых фаз разницы нет. Переход от одного твердого состояния к другому происходит, сопровождаясь изменением в объеме и выделением скрытой теплоты совершенно так же, как переход от твердого к жидкому состоянию, оба вида переходов подчиняются уравнению Клапейрона:

$$\frac{d\tau}{dp} = \frac{\tau \Delta v}{L}.$$

Однако существуют известные разнообразия в деталях превращений, которые могут повлечь за собою важные различия в методике физических опытов. Одно из существенных физических различий заключается в том, что, вообще говоря, любая твердая фаза может перейти в область, в которой она будет

неустойчива по отношению к другой твердой фазе без того, чтобы сразу не начался процесс, в то время как твердое вещество не может перейти в область устойчивости жидкости без того, чтобы не началось плавление. Это означает, что когда мы имеем дело с двумя твердыми состояниями, могут требоваться весьма сложные методы, чтобы получить нужные точки на линиях равновесия. Если применять метод объемной прерывности, которым я пользовался во всех моих работах, то во многих случаях одна фаза заходит в область устойчивости другой, прежде чем появится эта другая фаза, настолько далеко, что изменение объема во время перехода окажется недостаточным для того, чтобы автоматически вернуть давление к значению равновесия, прежде чем закончится переход. В таких случаях давление существенно изменяется после перехода, пока, наконец, не будет найдено то давление, вторичное изменение которого дает обратный знак. Давление, при котором происходит эта перемена знака, есть давление равновесия. Пользование этим методом сопряжено с дальнейшими осложнениями благодаря существованию ряда переходов между твердыми фазами, имеющими такой характер, что переход не будет протекать в известном порядке, сосредоточивающемся вокруг точки термодинамического равновесия, даже в том случае, когда обе фазы находятся в соприкосновении. Явления, сопровождающие такой переход, резко отличаются от явлений, сопровождающих переход между жидкой и газообразной или между жидкой и твердой фазами; к более подробному рассмотрению этих явлений мы перейдем позднее, пока же непосредственный интерес для нас представляет обстоятельство, что переходы с такой зоной безразличия действительно имеются. Зона безразличия редко простирается дальше нескольких сот кг/см^2 ; в подобных случаях единственное возможное предположение сводится к тому, что линия термодинамического равновесия проходит посередине этой зоны. Процентная ошибка при подобном предположении, когда мы имеем дело с давлениями в несколько тысяч кг/см^2 , не может быть значительной.

При измерении координат равновесия между двумя твердыми фазами мы встречаемся еще с одним затруднением, а именно с возможностью ложного равновесия. Предположим, например, что в аппарате находится фаза высокого давления и что мы снизим давление ниже равновесия в область устойчивости модификации низкого давления с большим объемом. Если переход к новой форме начинается на какой-нибудь точке внутри фазы высокого давления, то в таком случае модификация низкого давления немедленно подвергнется повышению давления вслед-

ствии разницы объема; при этом это давление на новую фазу не обязательно будет таким же, как давление в передающей жидкости, ибо модификация высокого давления, окружающая ядро формы низкого давления, сама по себе может иногда выдерживать довольно значительное механическое напряжение. В результате окажется, что переход внутри твердой массы будет протекать не в одинаковых условиях давления с передающей жидкостью, так что мы можем получить неверные величины, определяющие давление равновесия. Такое явление характеризуется тем, что точки перехода не лежат на плавной кривой. По счастью, в большинстве случаев переход начинается с наружной поверхности, т. е. совершенно так же, как начинается плавление, так что описанное выше явление нельзя считать обычным. Если встречается неправильная точка, то достаточно бывает вторичного определения, чтобы ввести нужное исправление. Когда наблюдается такого рода защитное действие, мы не только можем получить неправильные координаты равновесия, но равно и неправильные величины для Δv , что естественно случится, если переход не дойдет до конца, а непревращенная масса одной модификации сохранится заключенной в ограждающей ее оболочке другой фазы. С этим явлением мы иногда встречаемся, например тогда, когда реагирующее вещество плотно сжато в стальном сосуде, стенки которого обуславливают удерживающую силу. Давление, которое может получиться во время таких переходов, бывает весьма значительным. Случалось, что сосуд с толстыми стенками из хромо-ванадиевой стали разрушался под действием давления в несколько тысяч кг/см^2 . Я полагаю, что некоторые из эффектов, отмеченных Тамманом, в частности кривые превращения якобы нестойких модификаций льда, идущие параллельно линиям перехода устойчивых форм, могут быть объяснены этого рода ложным равновесием.

В противовес только что рассмотренным нами явлениям, благодаря которым часто бывает труднее найти место линии перехода, чем линии плавления, существуют, напротив, другие явления, способствующие определению перехода. Редко бывает — я, по крайней мере, встречался не более как с двумя случаями такого рода, — чтобы примеси, имеющиеся налицо в твердой фазе, находились в состоянии твердого раствора; это означает, что наличие примесей не вносит никаких изменений в точку превращения, так что преждевременного закругления у разрыва непрерывности не происходит. А это в свою очередь означает, что мы не только можем получить правильные данные о Δv , но также правильные значения разности коэффициента

всестороннего сжатия между различными твердыми фазами. Для получения числовых данных для разности коэффициентов термического расширения и теплоемкости можно сопоставить разность коэффициентов всестороннего сжатия с другими данными, полученными из кривой превращения способом, уже описанным в связи с плавлением. Таким образом мы в общем можем получить более точные данные в отношении этих разностей в случае перехода от одной твердой фазы к другой, чем в случае плавления.

В большом числе случаев диаграммы твердых тел содержат тройные точки; тогда данные, полученные от изучения тройной точки, дают возможность проверить правильность результатов. При наличии тройной точки имеется не менее трех условий, которым должна отвечать любая группа определенных данных. Прежде всего три линии перехода, которые определяются тремя самостоятельными группами опытов, должны быть размещены в таком взаимоотношении, чтобы они проходили через одну общую точку; во-вторых, изменения в объеме, определенные каждое в отдельности, должны в тройной точке соответствовать аддитивному отношению: $\Delta v_{12} + \Delta v_{23} = \Delta v_{13}$ и, в-третьих, три величины скрытой теплоты, вычисленные посредством уравнения Клапейрона для каждой из трех самостоятельных линий перехода, также должны отвечать аддитивному отношению: $L_{12} + L_{23} = L_{13}$. Непосредственно полученные результаты должны быть в некоторой мере соответственно исправлены, чтобы удовлетворить этим условиям.

Исправление данных производится чисто эмпирическим путем, но ясно, что любая поправка в наклоне линии перехода, необходимая согласно условию, чтобы три линии перехода прошли через общую точку, влечет за собой перемены в соответственных величинах скрытой теплоты, а эти перемены не всегда могут отвечать аддитивному отношению. Впрочем, на практике никогда не возникало вопроса о способе, которым следует производить поправку, да и вообще тот факт, что необходимая поправка никогда не превышала экспериментальной ошибки, сам по себе уже в достаточной степени свидетельствует о правильности добытых опытом точек. В частности, можно быть уверенным, что данные, удовлетворяющие условиям в тройной точке, не могут быть ошибочными из-за какого-нибудь ложного явления равновесия, будь то в отношении координат p - t или в отношении Δv .

В некоторых случаях линия перехода заканчивается тройной точкой и на том и на другом конце; если окажется возможным

произвести поправки в пределах экспериментальной ошибки в обеих тройных точках, то в таком случае можно быть тем более уверенным в правильности результатов.

Появление тройной точки представляет собой, кроме того, весьма желательное явление и вследствие тех данных, которые при этом можно почерпнуть относительно $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ и Δc_p для всех трех фаз. Мы уже видели, что в обыкновенной точке на линии перехода данные перехода дают нам лишь два условия, касающиеся этих трех величин, так что для окончательного определения этих трех величин, необходимо получить специальные данные, обычно связанные с непосредственным измерением $\Delta\alpha$. Между тем в тройной точке для полного определения $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ и Δc_p достаточно одних данных перехода, (т. е. знания t и Δv как функций давления вдоль линии перехода). Причину этого понять нетрудно. На тройной точке окажется всего три $\Delta\alpha$, три $\Delta\beta$ и три Δc_p , по одному значению на каждую из трех линий перехода, встречающихся в точке, что в общем составит искомые девять величин. Каждая линия перехода сама по себе дает соответственной группе трех величин два уравнения. Но, кроме того, в тройной точке имеются три аддитивные соотношения: $\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} = \Delta\alpha_{13}$ и т. д., т. е. всего девять соотношений, при помощи которых можно полностью определить девять искомых величин. Если же, кроме того, в области тройной точки отдельным опытом будет определено какое-либо из значений $\Delta\alpha$ или $\Delta\beta$, то мы к тому же будем иметь еще возможность произвести проверку.

Экспериментальный способ измерения точек превращения в существенных чертах тождественен с методом определения точек плавления и отличается от него лишь в несущественных деталях. Значительное число твердых веществ, подвергавшихся исследованию, — по преимуществу неорганические соли — нерастворимы в передающей давление жидкости — керосине, а потому они могли быть непосредственно приведены в соприкосновение с керосином без осложнения опыта промежуточным слоем ртути. Обычный прием заключался в том, что порошкообразный материал посредством шомпола забивался в тонкую стальную оболочку и затем непосредственно подвергался действию давления через керосин в нижнем цилиндре. В стальной оболочке просверлен целый ряд отверстий, чтобы открыть доступ давлению ко всем частям внутри оболочки и чтобы свести к минимуму возможность появления ложного равновесия. Большая часть органических веществ, подвергавшихся исследованию, растворяется в керосине, а потому их приходилось изолировать от

соприкосновения с ним посредством ртутного затвора, что осуществлялось почти так же, как это делалось для жидкостей за исключением того, что не было надобности в капиллярном устье, которое устраивается для жидкости, и вещество можно было забивать в сухом состоянии в цилиндрический сосуд, открытый с одного конца. Стенки этих сосудов приходилось делать довольно толстыми, приблизительно в $0,15\text{ см}$, при внутреннем диаметре в $1,25\text{ см}$. Самый сосуд был сделан из хромо-ванадиевой стали, подвергнутой термической обработке, достаточно прочной для сопротивления разрыву, часто являющемуся последствием объемных изменений сопровождающих переход.

Порядок производства опыта бывает различный в зависимости от того, исследуется ли переход, существование которого уже известно, или же переход является совершенно новым. Когда переход известен и известна разница в объеме обеих фаз, то бывает также известно, будет ли температура перехода подниматься или опускаться при повышении давления. Первый процесс заключается в том, чтобы найти приблизительное местоположение точки равновесия, что достигается способом наблюдения разрыва непрерывности объема. В зависимости от обстоятельств, наблюдения производятся при температуре выше или ниже температуры перехода при атмосферном давлении, вслед за чем следует установить точные данные перехода в этой точке. Затем из двух точек определяется наклон линии перехода, и таким образом мы получаем указание относительно новой температуры, при которой надлежит установить местоположение новой точки. Число точек, измеренных на линии перехода, зависит, разумеется, от кривизны линий и от величины изменений различных параметров вдоль линии, например Δv . Наблюдения производились в среднем через каждые 1000 кг/см^2 , так что для полного определения кривой устанавливалось около 12 точек.

Если вещество принадлежит к числу тех, полиморфные переходы которых неизвестны, то для установления вероятного местоположения точек приходится подвергать его некоторому предварительному исследованию. Общее число веществ, обследованных для нахождения новых форм, достигало приблизительно 150; интервал давлений доходил до 12 000 или 13 000 кг/см^2 , а температурный интервал колебался в пределах от комнатной температуры до 200° . Метод исследования сводится к тому, что на график наносятся перемещения поршня как функция давления при комнатной температуре и при температуре 200° . Точки давления берутся на близком друг от друга расстоянии, так чтобы из поля зрения не ускользнул разрыв непрерывности

объема в $0,01\%$. Если не обнаруживалось прерывности на двух изотермах в 20 и 200° , то предполагалось, что в данном ряду переходов не имеется, и данное вещество уже не подвергалось дальнейшим исследованиям. Впрочем, для того чтобы быть вполне уверенным, что в данных пределах переходов действительно нет, надо было бы обойти кругом все границы этой области, т. е. добавить к уже произведенному исследованию рассмотрение двух изобар при атмосферном давлении и при $12\,000\text{ кг/см}^2$ в температурном интервале от 20 до 200° . Однако к такому приему не прибегали, главным образом, для сбережения времени, так как всякая экспериментальная работа, при которой температура меняется как произвольно переменная величина, является гораздо

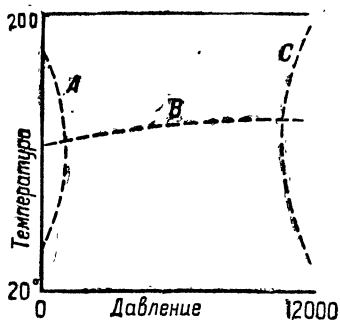
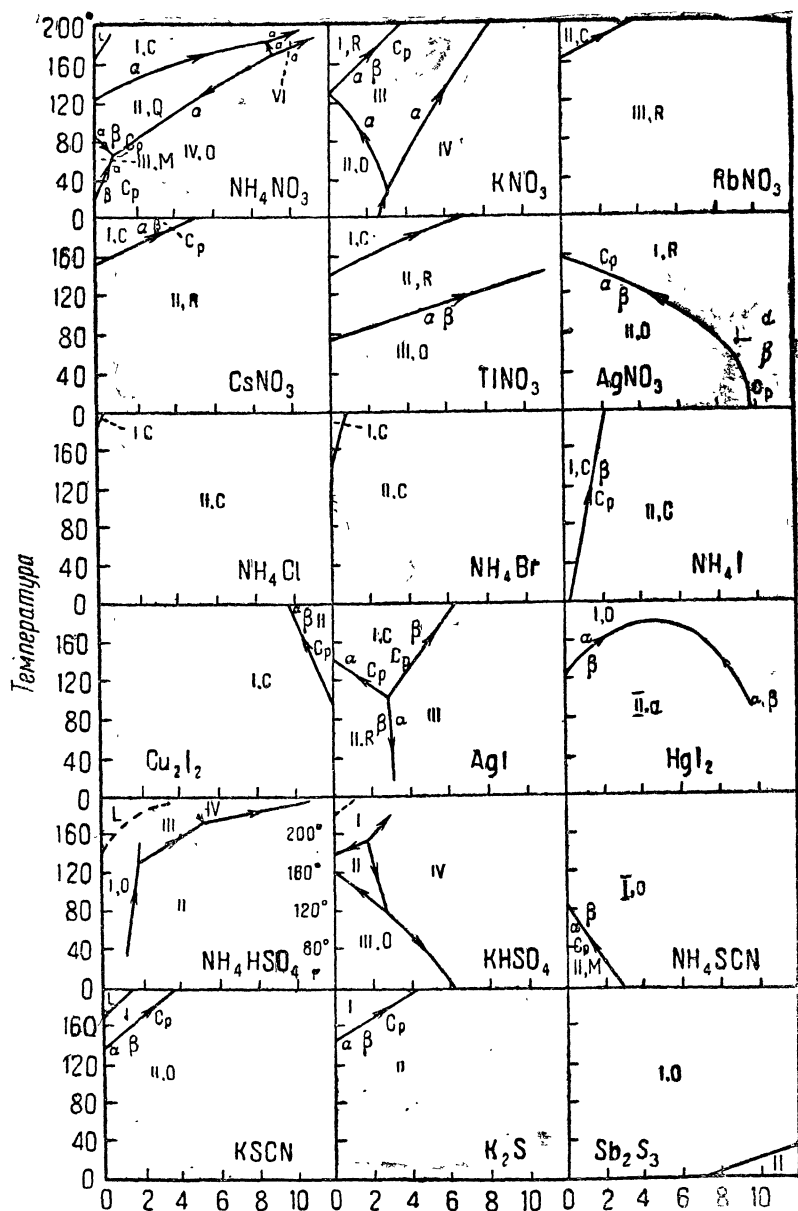


Рис. 61. Иллюстрация метода предварительного изыскания новых модификаций.

более тяжелой, чем работа, при которой переменной величиной является давление. Это объясняется тем, что для достижения термического равновесия в цилиндрах данного размера необходим очень большой промежуток времени. Далее, исследование, ограничивающееся двумя изотермами, может упустить лишь особые необычные типы линий переходов вроде тех, которые врезаются в неисследованную область (см. пунктир на рис. 61). Две линии переходов A и B исключаются с значительной сте-

пенью вероятности вследствие отсутствия каких-либо переходов при атмосферном давлении, так что единственной остающейся возможностью перехода является лишь линия типа C. Такого типа переход является, несомненно, крайне редким, хотя он иногда и встречается, как например в особой модификации бензола, известной при высоких давлениях. Если бы этот переход сместился в область более низких температур, я мог бы ее проглядеть, и следует признать возможным, что некоторые переходы этого типа могли ускользнуть от наблюдения, хотя лично я считаю, что вероятие этого очень мало. Далее, не следует забывать, что некоторые переходы, хотя и благоприятно расположенные, могли все же быть не обнаружены вследствие вязкости или других подобных эффектов.

Чувствительность метода не ограничивается объемными изменениями порядка $0,01\%$, но если бы было известно существо-



Давление в тысячах килограммов на кв. сантиметр

Рис. 62. Диаграммы фаз.

вание перехода, то его местоположение могло бы быть определено путем сближения экспериментальных точек. Такой прием вполне возможен даже в тех случаях, когда объемные изменения оказываются значительно меньше 0,01%. На самом деле, некоторые такие переходы были действительно изучены на практике. Однако произвести исследования для всех веществ, доводя работу до крайних пределов чувствительности, потребовало бы еще гораздо больше времени, а малое вероятие найти новые переходы, повидимому, не оправдало бы значительного уменьшения числа испытываемых веществ.

Из исследованных 150 веществ не более 40 обнаружили явления полиморфизма; диаграммы фаз 36 из них воспроизведены в малом масштабе на рис. 62 и 63.

Мы не имеем возможности воспроизводить здесь все числовые результаты, данные о которых можно получить в оригинальных трудах. Впрочем, на диаграммах даны условные обозначения, указывающие на известные качественные моменты. Так, стрелка на линии перехода указывает направление, по которому числовое значение Δv понижается, а буквы α , β и c_p с той или другой стороны линии перехода означают, что фаза, устойчивая на данной стороне линии, обладает большим коэффициентом всестороннего сжатия, или коэффициентом термического расширения, или теплоемкостью, чем другая фаза. Кроме того, здесь имеются условные знаки, обозначающие кристаллическую систему, когда таковая известна, а также и обозначение L для жидкостей.

Кристаллическая система известна лишь для тех фаз, область устойчивости которых спускается до атмосферного давления, где она может быть определена обычными методами. До сих пор мне ничего не было известно о каком-либо определении кристаллической системы для фаз, устойчивых лишь под высокими давлениями; казалось бы, что в некоторых случаях это возможно с помощью анализа рентгеновскими лучами через окна из берилла. Если бы это было так, то, несомненно, открылись бы интересные возможности для будущих исследований*.

Теперь мы приступаем к обсуждению данных, содержащихся на диаграммах фаз, изображенных на рис. 62 и 63. Рассмотрим их сперва в отношении отдельных веществ, а затем со статистической точки зрения для всех веществ вместе, с целью установления каких-либо общих закономерностей.

* Рентгенографические исследования выполнены в последнее время в лаборатории Бриджмена при давлениях до 300 кг/см² (Б, 86).

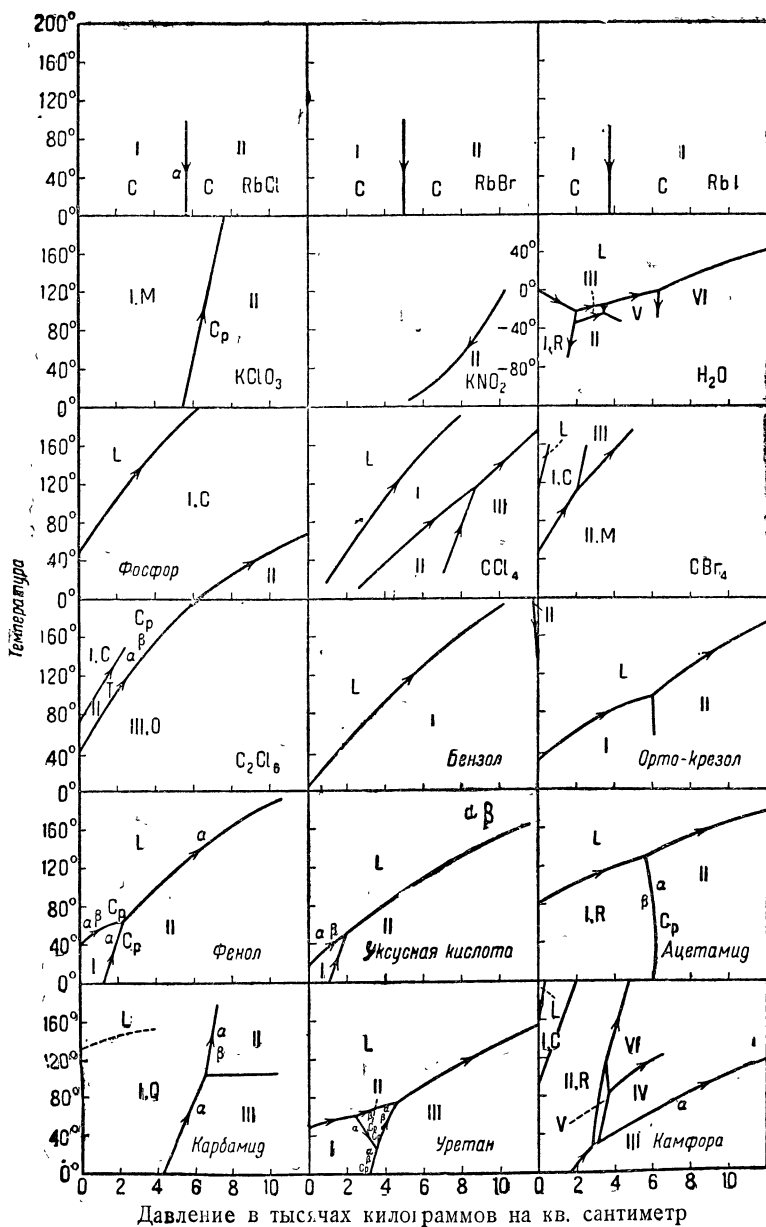


Рис. 63. Диаграммы фаз.

Прежде всего рассмотрим полиморфизм элементов. Нам известно среди элементов довольно значительное число случаев обратимых полиморфных изменений; но лишь небольшое число из них было рассмотрено под давлением. Есть разные причины, почему исчерпывающее рассмотрение этого явления было бы затруднительно; прежде всего многие перемены происходят лишь при температурах, далеко выходящих за пределы данной работы.

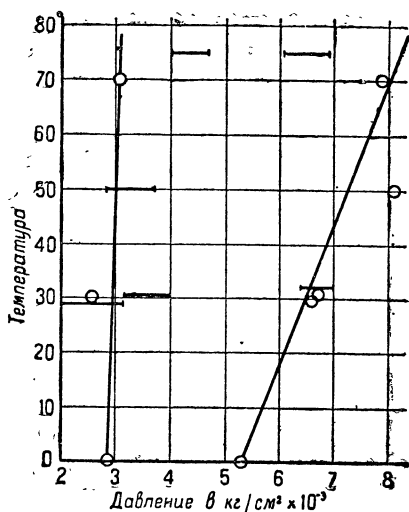


Рис. 64. Диаграмма фаз двух модификаций кадмия при высоких давлениях. Кружки означают данные, полученные при одновременном существовании обеих фаз, а горизонтальные линии показывают интервал, в пределах которого переход был скрыт от наблюдения благодаря другим отсчетам, полученным при одной только фазе, т. е. в условиях неустойчивого состояния.

Обыкновенный белый или желтый фосфор обладает при высоких давлениях новой модификацией; эта модификация впервые была найдена при комнатной температуре в процессе систематически поставленного исследования, а впоследствии была снова обнаружена при 80° под атмосферным давлением при помощи обычного метода остановки температуры при нагревании. Кристаллическая система этой новой модификации, по моему мнению, может быть определена посредством рентгеновских лучей и, как я уверен, будет найдена. Кроме этого обратимого перехода, фосфор под действием высоких давлений и высоких тем-

Однако в Вашингтонской геофизической лаборатории уже положили интересное начало, приступив к разрешению этой проблемы, для чего подвергнуто исследованию влияние давления на переход железа из немагнитного в магнитное состояние, и наоборот. Изучение других переходов, возможно, окажется более трудным, либо по причине медленности перехода, либо благодаря растворимости или явлениям диссоциации, иллюстрацией чего может, например, служить переход от ромбической к моноклинической сере. В рамках настоящей работы были исследованы четыре элемента. Фосфор, занимающий третье место сверху в левом столбце на рис. 63, представляет собой характерный пример.

ператур может подвергнуться также и особому необратимому переходу; этот переход мы рассмотрим в главе XIII.

Кадмий (Б. 53) при высоких давлениях имеет две новых полиморфных формы, которые показаны отдельно на рис. 64. Эти переходы относятся к несколько необычному типу. Они были впервые открыты в процессе измерения линейного коэффициента сжатия монокристаллов. Линейные размеры изменяются здесь так, что имеется приблизительная компенсация в разных направлениях, так что объем обеих фаз оказывается фактически тем же самым. Нарушение непрерывности было проверено измерениями электрического сопротивления в зависимости от давления для монокристалла с гексагональной осью, параллельной длине, что представляет собой наиболее благоприятную ориентацию. Нет никакой возможности обнаружить какую-либо прерывность в коэффициенте всестороннего сжатия или в электрическом сопротивлении обыкновенного поликристаллического куска кадмия. Повидимому, невозможно усмотреть связь между ориентацией первоначального кристалла и ориентацией той модификации, в которую он превращается; разрыв непрерывности в отношении длины может носить как характер увеличения, так и уменьшения. В случае обратного перехода монокристалл не восстанавливается, но по всей вероятности появляются несколько кристаллов первоначальной формы с произвольными ориентациями. В результате получается то, что если заставить переход пройти несколько раз вперед и назад, то утрачивается всякое сходство с первоначальным состоянием монокристалла, причем разрыв непрерывности с каждым последующим переходом все уменьшается до тех пор, пока окончательно не утратится, и монокристалл не примет обычной поликристаллической структуры.

Церий имеет при высоких давлениях новую структуру (Б. 62). Последняя была открыта во время измерений коэффициента всестороннего сжатия, а впоследствии проверена по разрыву непрерывности в электросопротивлении. Давление в точке превращения равняется приблизительно 7600 кг/см^2 при 30° и 9400 кг/см^2 при 75° . Повидимому, переход обладает чувствительностью к посторонним примесям; мои первые измерения были произведены над куском Се, заведомо имевшим некоторый процент посторонних примесей; при этом не обнаружилось ни малейших признаков перехода. Переход был найден лишь тогда, когда удалось найти более чистый материал. Но и тогда он не был достаточно резок. Можно предположить, что если бы удалось еще повысить степень чистоты материала, то

резкость перехода увеличилась бы еще гораздо больше. Если это так, то мы имеем в данном случае один из резких примеров, в которых примесь оказывается в такой мере растворимой в твердой фазе, что она влияет на переход. Модификация Se, существующая при низких давлениях, представляет аномалию в двух отношениях; коэффициент всестороннего сжатия возрастает с повышением давления, а температурный коэффициент всестороннего сжатия представляет собой отрицательную величину.

Наконец, мне удалось еще установить полиморфизм As под давлением (Б. 72). И в этом случае явления могут быть обнаружены только на монокристаллах; я и раньше исследовал обыкновенный поликристаллический As в поисках новых форм, но безрезультатно (применялись способы прерывности объема и электросопротивления). Удачные результаты получились лишь при изучении образца, полученного следующим образом: As плавился в электрической печи под давлением собственных паров в толстом кварцевом капилляре; затем капилляр медленно опускался из печи, причем в нем происходила сплошная кристаллизация As приблизительно в виде монокристалла. При изучении этого образца получились явления перехода, не обнаруживавшиеся в поликристаллических экземплярах. Существование новой формы было проверено как измерениями коэффициента всестороннего сжатия, так и электросопротивления. Резко выраженных результатов, как в случае с кадмием, тут, однако, не получилось. Переход при 30° находится в области давления в 5500 кг/см^2 ; можно почти с уверенностью сказать, что форма, связанная с низким давлением, значительно меняется по сжимаемости с изменением направления и, весьма вероятно, что коэффициент давления может иметь разные знаки в разных направлениях.

После элементов простейшими веществами, подвергнутыми исследованию, являются щелочные галоиды. Слэтер⁷, производя измерения коэффициента всестороннего сжатия RbBr и RbI, нашел при высоких давлениях новые полиморфные модификации; его аппарат, однако, был приспособлен для измерения лишь объемных изменений. Впоследствии я взялся за это дело с более подходящим аппаратом (Б. 64), а именно с уже описанным мною поршневым пьезометром, причем мне удалось установить местоположение точек перехода с большою точностью, а также определить изменение в объеме; кроме того, я нашел, что RbCl тоже испытывает превращения при высоких давлениях. Диаграммы фаз представлены на рис. 63. Линии переходов проходят почти вертикально, причем наблюдается систематическое изменение давления. Переходы не были

вполне резкими, и кроме того, в них наблюдалась необычайная тенденция к гистерезису; характер изменений в зависимости от чистоты материала дает основание предполагать, что в совершенно чистом веществе гистерезис наблюдаться не будет. Самый интересный вопрос, возникающий в связи с этими простыми солями, — это вопрос о характере кристаллической решетки при высоких давлениях. CsCl, CsBr и CsJ, как известно, кристаллизуются в пространственно-центрированную кубическую решетку, в то время как все прочие щелочные галоиды кристаллизуются в простой кубической системе. Поэтому естественно было ожидать, что модификации солей Rb при высоких давлениях будут иметь кристаллическую структуру солей Cs, особенно ввиду того, что изменение в объеме происходит в надлежащем направлении; однако мне казалось, что количественные объемные соотношения делали это невероятным, так как объем модификаций, появляющихся под высокими давлениями, вовсе не соответствует этой решетке, предполагая, конечно, при этом, что атомы ведут себя во время перехода как жесткие сферы.

Вскоре, однако, Гольдшмидт в частном письме и Паулинг в своей статье⁸ указали мне, что радиусы атомов в пространственно-центрированной кубической решетке и в простой кубической решетке должны быть различны, и если принять это соображение, то объемные соотношения получаются почти совершенно правильными. Поэтому едва ли остается какое-либо сомнение, что эти новые формы, полученные при высоких давлениях, имеют пространственно-центрированную кубическую решетку, подобно солям Cs. В связи с этим интересно отметить, что у KJ и KBr не обнаружилось подобных переходов под давлением вплоть до $20\,000\text{ кг/см}^2$ и что CsF, кристаллизующийся простыми кубами, не обладает переходами до давлений в $12\,000\text{ кг/см}^2$. Условия стабильности простой кубической и пространственно-центрированной кубической решетки чрезвычайно чувствительны по отношению к малейшим изменениям в параметрах кристаллов. Паулинг⁹ занялся рассмотрением этого вопроса и пришел к заключению, что пока мы еще не в состоянии вычислить на основании других данных, где можно ожидать перехода, даже в таких простых случаях, как данный. Вследствие крайней чувствительности к малейшим изменениям в параметрах представляется отчасти удивительным, что давления перехода трех солей Rb настолько сходны между собой.

Следующими наиболее важными веществами, подвергавшимися исследованию, были галоиды аммония. Уже раньше было известно, что NH_4Cl и NH_4Br обладают при атмосферном давлении двумя аллотропическими формами. Обе эти модификации принадлежат к одной и той же подгруппе кубической системы и, кроме того, отличаются значительной разностью объема, достигающей 15% и более. Линии перехода обоих этих веществ проходят почти вертикально, так что явления при температурах в пределах до 200° ограничены весьма низким интервалом давлений. Известно было, что обыкновенная форма NH_4J обладает такою же структурой, как и форма NH_4Cl и NH_4Br при высокой температуре, так что вскоре начались поиски другой формы NH_4J при атмосферном давлении⁹, которая соответствовала бы низкотемпературной форме хлорида и бромид; работа, однако, не дала никаких результатов. При этих поисках температура была понижена до -16°, что казалось достаточным ввиду сравнительной близости температур перехода хлористого и бромистого аммония, а именно 184,3 и 137,8°. Ожидаемая форма была найдена почти сразу при опытах с давлением, причем оказалось, что линия перехода проходит почти параллельно к обеим другим линиям, лишь несколько смещаясь в сторону высоких давлений. Точка перехода при атмосферном давлении оказалось равной -18°; однако получить новую форму в процессе охлаждения при атмосферном давлении оказалось довольно сложным вследствие различных задержек*.

Уже после того, как я проделал измерения под давлением над переходами солей аммония, в данной области были поставлены рентгенографические структурные исследования, и в настоящее время между этими солями и солями рубидия найден полный параллелизм. Модификации трех солей аммония, появляющиеся при высокой температуре или при низком давлении, по своей структуре подобны NaCl , а модификации, появляющиеся при низкой температуре или высоких давлениях, подобны CsCl . Далее, характер линий перехода в рядах аммония

* В появившейся недавно статье Бриджмен (Б. 76) подробно излагает результаты, полученные при изучении зависимости $p-v-t$ для бромистого и хлористого аммония. При этом кроме обычных температур 0, 30 и 75° измерение производилось при температуре -72°. При этой температуре давление удалось довести до 7500 кг/см². Было обнаружено несколько точек разрыва непрерывности на изотермах объема, причем эти точки вполне соответствуют разрывам на кривой термического расширения, изученной Симоном и Ругеманом. Посредством обобщенной формулы Клапейрона Бриджмену удалось подсчитать термический эффект этих полиморфных превращений. (Прим. перев.)

и рубидия приблизительно одинаков; в обоих случаях эти линии идут вертикально, причем скрытая теплота весьма мала. Однако порядок изменения давлений перехода является различным для обоих рядов; в ряде рубидия это давление при постоянной температуре понижается от Cl до J, между тем как в ряде аммония оно повышается.

Этим исчерпывается список исследованных простых веществ как элементов, так и с простыми решетками а также список веществ с однотипными диаграммами фаз. Примеров такого полного сходства, какое наблюдается у галоидов рубидия и аммония, более не встречается. На самом деле во всех других случаях химическое сходство, повидимому, еще не является разгадкой сходства в диаграммах фаз, а, наоборот, диаграммы фаз веществ, находящихся в близком родстве, могут быть весьма различны.

Характерный пример несходства диаграмм фаз близких между собой веществ представляют CCl_4 и CBr_4 . Каждое из этих веществ имеет три твердые фазы, но диаграмма фаз CBr_4 представляет прямую противоположность диаграмме CCl_4 , ибо фаза CBr_4 , являющаяся устойчивой при высокой температуре, соответствует фазе CCl_4 , стабильной при низкой температуре. Однако до тех пор, пока не будет выяснена структура этих форм, мы не можем быть уверены в том, что нами правильно установлено соответствие между этими модификациями, так что вполне возможно, что несоответствие далеко не носит такого ярко выраженного характера, как мы только что предположили. Все же диаграммы фаз будут по всем вероятностям сильно отличаться.

Другим примером химически родственных веществ с совершенно различными диаграммами фаз могут служить две пары: NH_4SCN , KSCN и NH_4HSO_4 , KHSO_4 .

Одновалентные нитраты представляют интересную группу, в которой имеется много любопытных свойств, несбывшихся в настоящее время. Все три нитрата с простейшими диаграммами, а именно RbNO_3 , CsNO_3 и TiNO_3 , имеют одну линию перехода, столь сходную во всех трех диаграммах, что мы вправе предполагать, что между ними существует некоторое глубоко скрытое сходство в строении. Эта линия перехода представляет собой: линию II—III у RbNO_3 , линию I—II у CsNO_3 и линию I—II у TiNO_3 . Во всех случаях эта линия расположена в той же области диаграммы фаз; с повышением давления она подымается до более высоких температур, и ею отмечается переход между кубической формой, устойчивой при более высокой температуре, и ромбической формой, стойкой при более низкой темпе-

ратуре. Но линия II—III TiNO_3 не имеет аналогичной линии в других диаграммах; может быть, ее удастся найти при более низких, до сих пор еще не исследованных температурах. Однако мы встречаемся еще с некоторым осложнением, а именно: RbNO_3 обладает, повидимому, переходом при атмосферном давлении¹⁰ при 219° (выше температурного интервала диаграммы), каковой переход не встречается у других нитратов. Однако обычными способами исследования я не был в состоянии найти эту модификацию RbNO_3 .

Далее, существует сходство между диаграммами этих трех нитратов и областью высоких давлений диаграммы NH_4NO_3 . Это сходство относится к фазам I, VI и IV. Здесь переход I—VI NH_4NO_3 является аналогией с переходом I—II TiNO_3 , а переход VI—IV NH_4NO_3 — аналогией с переходом II—III TiNO_3 . Аргументом в пользу такого отождествления может служить то обстоятельство, что кристаллическая система известных нам форм тождественна, т. е. I у NH_4NO_3 и I у TiNO_3 являются кубическими, а IV у NH_4NO_3 и III у TiNO_3 орторомбичны. Отсюда, повидимому, вытекает, что форма VI у NH_4NO_3 ромбична так же, как и II у TiNO_3 .

Существуют и другие поверхностные черты сходства в других диаграммах этой группы; возможно, хотя этого и нельзя утверждать окончательно, что эти черты сходства обуславливаются некоторыми определенными причинами. Так, например, линия I—II у AgNO_3 намекает на линию II—III у KNO_3 ; в обоих случаях фаза низкой температуры орторомбична, и кроме того, известно, что высокотемпературная фаза AgNO_3 является ромбической. Таковую же, весьма вероятно, является кристаллическая система III у KNO_3 , так как нам известно, что она представляет собой форму, отличающуюся полной неустойчивостью при атмосферном давлении¹¹, которая встречается только поблизости от линии перехода I—II и, несомненно, является модификацией, возникшей при высоких давлениях и перенесенной в область ее неустойчивости на несколько сот $\kappa/\text{см}^2$. Но, с другой стороны, мы встречаемся с тем затруднением, что AgNO_3 не образует смешанных кристаллов ни с одной из азотнокислых солей, что, повидимому, объясняется скорее большою разницей в размерах структурных единиц, а не различием в типе кристаллических решеток.

На первый взгляд тут как будто открывается еще одна возможность, вытекающая из очевидного сходства между областями низких давлений диаграммы NH_4NO_3 и KNO_3 . Тройная точка для II—III—IV KNO_3 представляет собою прямую аналогию

тройной точке II—III—IV NH_4NO_3 , а точка I—II—III для KNO_3 могла бы быть аналогией нереализованной в действительности тройной точке I—II—III для NH_4NO_3 , относящейся к области отрицательных давлений. Затруднение, с которым мы встречаемся в данном случае, заключается в том, что известные нам кристаллические системы не соответствуют друг другу; соответственные фазы у NH_4NO_3 и KNO_3 , т. е. I и I, одна кристаллизуется в кубической, а другая в ромбической системе, II и II — одна тетрагональная, другая ромбическая, а III и II — одна моноклиническая, другая орторомбическая.

Диаграмма фаз для NH_4NO_3 отличается интересной особенностью, выходящей за пределы температур данной диаграммы. Существует еще одна точка перехода к модификации V при температуре приблизительно -20° при атмосферном давлении. Модификация V отличается большим объемом, чем IV, так что переход принадлежит к типу льда; это явление изучено Беном (Behn)¹², форма V, как известно, принадлежит к той же кристаллической системе, как и II, так что возникает вопрос, не являются ли II и V на самом деле одной и той же фазой, что с термодинамической точки зрения вполне возможно, но что до сих пор не было еще установлено фактически. Исследование Бена не окончательно опровергает эту возможность, но делает ее менее вероятной, чем это казалось первоначально.

Другой интересной чертой этой диаграммы является то обстоятельство, что Боуэн (Bowen) в Геофизической лаборатории обнаружил точку превращения на неустойчивом продолжении линии II—IV в сторону атмосферного давления.

Одна из интереснейших диаграмм фаз — это диаграмма воды. Тамман первый нашел две новые формы — I и III и проследил кривую плавления модификации III на протяжении некоторой области давлений и установил линии перехода между формами I и III и между I и II до низких температур. Он нашел пересечения линии перехода I—II и I—III, но не мог найти линии перехода II—III, которая на основании положений термодинамики должна исходить из точки пересечения. Он нашел, однако, значительное число других точек превращения по соседству с этими линиями, каковые он объяснил, предположив существование других, менее стабильных форм, обладающих свойствами, весьма сходными с устойчивыми формами; Тамман даже создал для этого целую сложную теорию. Мне лично не удалось найти этих форм, хотя я и обнаружил явления, подобные описанным Тамманом, так что я убежден (Б. 13, 17), что объяснение всех этих неправомерностей заключается только в ложном равновесии, возни-

кающем вследствие внутренних напряжений, о чем мы уже говорили раньше. Тамман проделал чрезвычайно интересный опыт охлаждения формы II до температуры жидкого воздуха, вслед за чем он выключил давление и извлек форму II из аппарата при атмосферном давлении. Он выяснил, что до тех пор, пока вещество остается холодным, переход к устойчивой форме I не совершается благодаря значительному внутреннему трению, но по мере того как форма II медленно нагревается, приближаясь к области, где реакция происходит с заметной скоростью, она сразу вздувается, увеличиваясь в объеме на 20%, и распадается в порошок, имеющий модификацию обыкновенного льда.

Модификации льда V и VI были за пределами наблюдений Таммана. Как было уже сказано выше, я впервые нашел форму VI, производя измерения коэффициента сжатия жидкой воды при температуре, близкой к комнатной. Я проследил кривую плавления между жидкостью и льдом VI за пределы диаграммы вплоть до давления в $21\,000\text{ кг/см}^2$, причем не обнаружил никаких следов новой формы. Повидимому, как лед, так и жидкая вода становятся нормальными при высокой температуре. В области низкого давления у линии жидкость — лед VI наблюдаются некоторые особенности, в частности, ненормальным следует считать изгиб кривой Δv по отношению к давлению, которая является вогнутой в направлении к оси давления; однако это изменяется в обратную сторону вблизи давления в $9\,000\text{ кг/см}^2$, и, начиная с этого момента, явления носят нормальный характер.

Условия, при которых появляются различные модификации льда, крайне разнообразны, и часто приходится прибегать к весьма сложным приемам, чтобы достичь желаемой части диаграммы фаз. Весьма характерными являются особенности, наблюдаемые, например, вблизи тройной точки лед V — лед VI — вода, между 0 и -10° и между $5\,000$ и $6\,000\text{ кг/см}^2$ давления. С аппаратом обычной формы, где вода помещается в стальном пьезометре под давлением, передаваемым ей посредством ртути, получить модификацию V крайне трудно. Так, если сжимать воду, пересекая кривую плавления при -10° , жидкость продолжает оставаться в переохлажденном состоянии неопределенно долгое время и не замерзает в устойчивую форму V. Но если воздействие будет продолжаться до неустойчивого продолжения линии вода — лед VI, то после пересечения линии, несмотря на то, что устойчивость формы V больше, чем VI, произойдет замерзание в форму VI. А для того чтобы заставить появиться лед V, можно охладить лед VI на 30 или 40° , и тогда модификация VI сама собой превратится в V, которая является устойчивой

формой. Если теперь ослабить давление, скажем, до 5000 кг/см^2 , а температуру поднять до кривой плавления V, то сразу наступит плавление, и таким образом окажется возможным найти координаты кривой плавления. Предположим теперь, что после полного завершения плавления мы продержим жидкую воду в течение нескольких дней в области линии плавления, а затем снова повысим давление поперек кривой плавления при -10° ; тогда окажется, что в то самое мгновение, когда пересекается линия плавления модификации V, жидкость замерзает и превращается в лед V. Это наводит на мысль, что в жидкой фазе сохранилась известная структура, не обнаруживаемая обычными опытами, производимыми в крупном масштабе, структура, благоприятствующая образованию льда V. Теперь из рентгенографического анализа известно, что определенная структура может существовать и у жидкой фазы; наш опыт наводит на мысль о специфичности этих структур, что могло бы сделаться предметом дальнейшего изучения.

Надлежащие свойства поверхности могут благоприятствовать образованию центров кристаллизации льда V. Так, если мы приведем в непосредственное соприкосновение с жидкостью стекло, скажем, введем в сосуд немного стеклянной ваты, или если мы заключим воду в стеклянный сосуд вместо стального, то замерзание в форму V произойдет немедленно, без малейшей задержки — тотчас же после того, как жидкость перейдет через линию замерзания.

Перейдем теперь от специальных случаев к некоторым общим соображениям. Теперь мы ознакомились с достаточным количеством отдельных случаев, чтобы получило смысл чисто статистическое изучение переходов. Повидимому, во всех этих случаях оправдывается один общий вывод: между твердыми фазами ни разу не было найдено критической точки. Всякий раз как линия перехода как будто заканчивается на диаграмме, объяснение этому приходится искать в каком-либо другом явлении. Так, во многих случаях вещество при высоких температурах разлагается; примером этого являются линии I—III и III—IV для NH_4SO_4 , линии I—III и III—II для CBr_4 или линия I—II для CCl_4 . Линия VI—IV для камфары иллюстрирует другую возможность: здесь переход дальше проследить не удалось, так как его скорость сделалась невероятно малой; это явление наблюдается очень часто, когда приходится следить за линией, ведущей к низким температурам; на восходящей линии оно встречается реже. Однако следует признать, что на восходящей линии наблюдаются две противоположно направленные тенденции —

повышение температуры стремится повысить скорость перехода, а повышение давления стремится понизить таковую, что отчасти происходит вследствие увеличения вязкости за счет давления. Иногда, как например у камфары, задержка, вызванная давлением, оказывается сильнее, чем ускорение, вызванное температурой.

Невозможно предполагать существование критической точки между двумя твердыми веществами с сопровождающей ее возможностью непрерывного перехода от одной твердой формы к другой, ибо такая перемена одного типа решетки на другой противоречит всем тем обширным опытам, результаты которых нашли себе выражение в законе Неймана, сводящемся к тому, что симметрия структуры находит свое полное выражение во внешней кристаллической форме. Так, например, если бы кубический кристалл мог непрерывно превращаться в тетрагональный, то в первоначальной кубической структуре пришлось бы предположить существование некоторого предпочтительного направления, т. е. направления конечной тетрагональной оси, что не согласовалось бы с его полной кубической симметрией.

Помимо невозможности появления критической точки, видимо, не существует никаких ограничений, связанных с диаграммами фаз твердых тел. Положение здесь совершенно другое, чем то, которое наблюдается в отношении кривых плавления, в которых можно проследить ряд закономерностей. Почти у всех кривых плавления температура повышается с увеличением давления; существуют только три кривых типа льда, т. е. кривых, у которых температура понижается с увеличением давления, а из них сам лед бывает устойчив лишь в пределах давления до 2000 кг/см^2 . Уже поверхностное рассмотрение диаграмм фаз твердых тел показывает, что существует сравнительно большое число понижающихся линий перехода, и действительно, почти четверть исследованных линий принадлежит к этому типу. Далее, ниспадающая кривая не должна обязательно содержать в себе видимые признаки присущей ей неустойчивости, которая бросалась в глаза у понижающейся кривой плавления льда, заканчивавшейся появлением твердой формы с более нормальными свойствами.

Все кривые плавления повышаются до бесконечности. Однако существует один пример вещества HgJ_2 , линия перехода которого подымается до известного максимума, а затем падает. Видимо, нет никаких существенных причин, вследствие которых были бы невозможны кривые с минимумом; возможно, что резорцин, исследованный Деннеке (Dennecke)¹³, может оказаться

образцом такого вещества, если только удастся найти какой-нибудь способ преодоления чрезвычайно быстро возрастающего замедления перехода при низких температурах и высоких давлениях. При максимуме температуры на линии перехода, при котором превращение протекает без изменения в объеме, наблюдается интересное соотношение между коэффициентами всестороннего сжатия обеих фаз. Самого беглого рассмотрения достаточно, чтобы показать, что влево от точки максимума HgJ_2 фаза I, которая здесь обладает большим объемом, чем фаза II, является более сжимаемой, чем фаза II. Эта большая сжимаемость продолжает характеризовать форму I даже вправо от максимума, т. е. там, где эта форма уже является фазой меньшего объема. Это означает, что одно лишь существование максимума температуры влечет за собой необходимость существования условий, при которых фаза меньшего объема будет обладать более высоким коэффициентом всестороннего сжатия.

Линии перехода могут обладать не только горизонтальными касательными, но и вертикальными. Ни те, ни другие в масштабе диаграммы в достаточной степени не выявляются, но линия перехода между льдом I и льдом III имеет вертикальную касательную, при которой давление составляет максимум, а линия перехода между двумя модификациями бензола обладает вертикальной касательной с минимальным давлением. Самое существование таких вертикальных касательных, при которых переход протекает без всякой скрытой теплоты, означает, что существуют условия, при которых фаза, устойчивая при более низкой температуре, отличается более высокой теплоемкостью. Так, модификация бензола I при температуре ниже вертикальной касательной обладает большей теплоемкостью, чем II. Это можно доказать при помощи простого кругового процесса, проведенного под давлением, слегка превышающим минимальное, начиная с модификации I ниже линии перехода, проводя I через линию перехода и превращая ее в II, поднимая температуру формы II при постоянном давлении до тех пор, пока снова будет достигнута линия перехода, далее пр. вода II через линию перехода с превращением ее в I и затем проводя I прямо назад к исходной точке при постоянном давлении через область устойчивости II, причем на этот раз превращение в модификацию II не происходит.

Как кривая плавления, так и кривая давления паров загнута в одном и том же направлении, т. е. они бывают вогнуты в направлении оси давления. Существует целый ряд линий перехода между твердыми телами с противоположной кривизной;

KNO_2 и NH_4SCN дают примеры соответственно понижающейся и повышающейся линии, у которых кривизна представляется весьма значительной.

В табл. 13 собраны результаты статистического изучения всех линий перехода. Классификация соответствует различным характерным чертам кривых, во-первых, в отношении направления, а именно: опускается ли кривая или поднимается; во-вторых, в отношении кривизны, — вогнута ли кривая в направлении

ТАБЛИЦА 13
Статистическое исследование параметров
перехода

Характер наклона линии перехода	Кривизна		Δv		Δx		$\Delta \beta$		ΔC_p	
	нор- мальная	ненор- мальная	нор- мальная	ненор- мальная	нор- мальная	ненор- мальная	нор- мальная	ненор- мальная	нор- мальная	ненор- мальная
Повышающиеся 53	18	9	34	4	8	7	4	4	4	5
Понижающиеся 16	8	1	6	8	1	4	2	1	3	1

оси давления, и тогда она называется нормальной, или выпукла, т. е. ненормальна; в-третьих, в отношении изменения Δv вдоль линии перехода, называемого нормальным, если Δv уменьшается с увеличением температуры вдоль кривой, и ненормальным, если Δv увеличивается; в-четвертых, в отношении разности коэффициентов всестороннего сжатия отдельных фаз, которая называется нормальной, если фаза большего объема обладает и большею сжимаемостью, в противном случае она считается ненормальной; в-пятых, в отношении разности коэффициентов термического расширения, называемой нормальной, если фаза, являющаяся устой-

чивой при более высокой температуре, обладает и бóльшим коэффициентом расширения, и ненормальной в противном случае; и наконец, в отношении разности теплоемкости, называемой нормальной, если фаза, являющаяся устойчивой при более высокой температуре, обладает и большей теплоемкостью; в противном случае она признается ненормальной. В тех случаях, когда изменение было слишком незначительно для того, чтобы его можно было обнаружить, линия перехода классифицировалась как нормальная.

Особенный интерес представляет сравнительно большое число случаев с „ненормальными“ явлениями. О числе кривых с ненормальной кривизной мы уже говорили. То, что происходит с $\Delta\alpha$ (разность коэффициентов всестороннего сжатия), является особенно любопытным; здесь мы видим 10 нормальных и 17 ненормальных случаев. Это значит, что более чем в половине известных нам случаев фаза меньшего объема отличается большей сжимаемостью. Такое положение легко можно было понять в отношении жидкой воды и льда: меньшая сжимаемость льда, очевидно, зависит от устойчивости кристаллической решетки, но при двух решетках различного типа такое явление оказывается совершенно неожиданным. Точно так же мы имеем больше ненормальных, чем нормальных случаев термического расширения: 10 и 7. Это, впрочем, не так удивительно, если принять во внимание, что термическое расширение сопряжено с отклонением упругого напряжения от линейной зависимости, причем ясно, что это напряжение должно изменяться весьма разнообразным и сложным образом, что вытекает из разнообразия явлений превращения. Разница в теплоемкости нормальна в 11 случаях и ненормальна в 8. Напрашивается мысль о том, что теплоемкость служит критерием внутренних степеней свободы и что следует ожидать большего числа степеней свободы, а потому и большей теплоемкости у модификаций, существующих при высоких температурах. Количество случаев, отличающихся обратными свойствами, повидимому, велико, хотя, впрочем, оно не превышает половины общего числа. Всякое вещество, у которого теплоемкость модификации, появляющейся при высокой температуре, меньше теплоемкости модификации, существующей при низкой температуре, должно отличаться также ненормальной зависимостью теплоемкости от температуры при атмосферном давлении. Если мы примем, что третий закон термодинамики приложим к любой паре кристаллических фаз, тогда в точке перехода фаза низкой температуры превратится в фазу высокой температуры с увеличением энтропии. Но фаза высокой темпера-

туры не может иметь большую энтропию, чем фаза низкой температуры, если ее теплосмкость меньше на всем пути вниз вплоть до абсолютного нуля. Из этого следует, что кривые теплосмкости должны пересечь одна другую, и притом при температуре достаточно высокой для того, чтобы общая площадь, ограниченная кривою зависимости $\frac{C_p}{T}$ от T , оказалась большей для фазы

высокой температуры, чем для фазы низкой температуры.

Кроме данных, помещенных в табл. 13, большое значение имеет кристаллическая система, свойственная данной форме. К сожалению, кристаллические системы известны лишь для форм, существующих при атмосферном давлении. Наиболее плотная упаковка осуществляется в системах кубической и гексагональной, и поэтому естественно ожидать, что у модификаций высоких давлений, создавшихся из форм низких давлений с уменьшением объема, будет наблюдаться склонность к уплотнению в кубическую и гексагональную системы. Однако на деле наблюдается как раз противоположное, а именно то, что вообще та из двух форм, которая обладает более высокой степенью симметрии, отличается также и большим объемом. Так, в вышеприведенных примерах имеется 17 случаев, в которых одна из двух фаз является кубической, и в 10 из этих случаев кубическая модификация оказывается больше по объему, так что действующие давления сводится к тому, чтобы заставить форму с высокой степенью симметрии перейти в форму более низкой степени симметрии. Точно так же, в четырех из пяти случаев, в которых решетка одного из веществ является гексагональной, фаза большего объема отличается и большей симметрией. Объяснение этому явлению найти нетрудно. Вышеуказанная плотная упаковка, будь то кубическая или гексагональная, представляет собою совокупность сфер, лежащих вплотную друг к другу. Трудно предположить, что давление не вызовет еще большего уплотнения упаковки; тот факт, что упаковка под давлением не становится кубической или гексагональной, означает, что молекулы вообще не сферичны, так что плотной упаковке соответствует более сложная картина. С другой стороны, при низких давлениях, когда молекулы не так тесно сжаты, части силовых полей, определяющих относительное положение ионов в решетке, начинают подходить ближе к сферической симметрии; это происходит совершенно так же, как в электростатике, где поле, окружающее любое заряженное тело, приближается к полю симметрии точечного заряда на достаточно

большом расстоянии, и в таком случае ясно, почему преобладает сферическая структура с плотной упаковкой.

До сих пор мы рассматривали только взаимоотношения между фазами у линии перехода, но ведь у тройной точки могут существовать три фазы. Относительное положение каждой из трех линий перехода у тройной точки зависит от относительного объема и соотношения энергии этих трех фаз. Розебум (Roozeboom)¹⁴ делит все возможные тройные точки на 8 классов в зависимости от относительного положения, занимаемого каждой из линий перехода в четырех квадрантах плоскости p - t в согласии с требованиями термодинамики. В то время, когда он писал, был известен образец только одного из этих восьми типов тройных точек. Переходы, показанные на вышеприведенных диаграммах рис. 62 и 63, доводят число установленных в настоящее время типов тройных точек до шести, так что теперь недостает только двух случаев. Есть все основания предполагать, что недостающие точки в случае рассмотрения достаточного количества веществ будут также с течением времени найдены. В одной из своих статей (В. 25) я изложил подробности классификации Розебума. Она не настолько существенна, чтобы ее стоило здесь подробно обсуждать; важно для нас лишь то, что здесь мы имеем дополнительные соображения к вопросу о многообразии соотношений между полиморфными модификациями.

До сих пор мы рассматривали только термодинамические параметры твердых тел. Существует, однако, другая группа явлений, которая имеет не меньшее значение для того, чтобы дать полную физическую картину происходящих превращений,— я имею в виду скорость перехода из одной фазы в другую или различные явления задержки или запаздывания переходов, которые с термодинамической точки зрения являются возможными, если судить по признаку равенства термодинамических потенциалов. В связи с многочисленными измерениями перехода, описанными выше, я произвел целый ряд наблюдений над скоростями перехода, что и изложено в отдельной статье (Б. 24). Одно из наиболее характерных явлений—это огромный температурный коэффициент скорости некоторых переходов. Особо разительный пример представляет лед I—III. Вблизи верхнего конца линии перехода, заканчивающейся на тройной точке жидкостью, переход протекает чуть ли не со скоростью взрыва. На самом деле изменение давления так быстро следует за изменением в объеме, вызванным движением поршня, что манометр просто не успевает отметить никакой перемены

в давлении. С другой стороны, при температуре всего лишь на 20° ниже переход протекает так медленно, что требуются часы для его завершения, а ниже -70° проследить за линией перехода вообще уже невозможно. Этот процесс резко отличается от обыкновенных химических реакций, скорость которых обычно удваивается при увеличении температуры на 10° . То, что скрывая теплота перехода от льда I ко льду III практически равна нулю, делает это явление особенно характерным, так как видимая скорость перехода не ограничивается необходимостью удаления теплоты за счет теплопроводности. Если не считать с этим осложнением, то нет причин отрицать существование и других веществ с таким же большим температурным коэффициентом скорости перехода.

Метод измерения скорости перехода в подобных случаях чрезвычайно прост; он состоит лишь в том, чтобы наблюдать за скоростью, с которой давление самопроизвольно меняется при постоянстве объема. Так как разница в объеме реагирующих фаз известна, то это дает нам возможность тотчас же пересчитать ее в куб. сантиметры или граммы превращенного вещества в минуту. Из полученной величины можно в свою очередь вычислить, если это представляется необходимым, скорость перемещения поверхности, разделяющей две фазы, так как почти во всех случаях можно быть уверенным, что превращение протекает на поверхности, разделяющей две фазы, причем поверхность эта пересекает вдоль материал, имеющий форму цилиндрического стержня.

Очень много наблюдений сделано над зависимостью давления от времени в течение превращения. Скорость перехода можно определить по наклонам этих кривых, и тогда эту скорость можно нанести на график как функцию давления. В общем можно ожидать, что скорость превращения в том или другом направлении становится больше по мере увеличения смещения давления в сторону от равновесия. Это предположение в конце концов и оправдывается, кроме тех случаев, когда смещение настолько велико, что наступает новое явление, аналогичное тому, которое наблюдается у жидкостей при замерзании, а именно: скорость может снова уменьшиться ввиду вступления в область, в которой внутреннее трение оказывается слишком велико. Это явление вязкости было отмечено несколько раз, в частности у AgNO_3 , но в общем его трудно наблюдать, и обычно переход на более значительном расстоянии от кривой равновесия протекает более или менее быстро. — С приближением давления к величине равновесия многие переходы твердых тел, хотя

далеко и не все, обнаруживают явление, не имеющее себе аналогичного среди явлений плавления и указывающее на определенное различие в самой закономерности. Если вещество в твердом состоянии соприкасается с тем же веществом в расплавленном состоянии, то процесс будет протекать до тех пор, пока одна из двух фаз не окажется исчерпанной, или пока не будет достигнуто давление равновесия; направление, откуда оно будет достигнуто — сверху или снизу — является в конце концов безразличным. То же, разумеется, можно сказать и о равновесии между жидкостью и ее паром. В обоих этих случаях, несомненно, устанавливается своего рода динамическое равновесие, так как в обоих направлениях существуют течения молекул, из которых одни оставляют фазу пара и конденсируются на поверхности жидкости, а другие оставляют жидкую фазу и испаряются. При равновесии скорость обоих потоков одинакова, когда же равновесие нарушено, скорость того или другого потока становится большей, и равновесие восстанавливается автоматически. Существует много твердых переходов, где процесс носит совершенно другой характер. Это можно иллюстрировать при помощи воображаемого примера. Предположим, что две фазы *A* и *B*, взятые в одинаковых количествах, приведены между собой в соприкосновение при давлении и температуре термодинамического равновесия. Поддерживая температуру на том же уровне, повысим давление на 500 кг/см^2 в ту область, где *A* является устойчивой формой. Теперь переход к *A* протекает с уменьшением объема, и давление снова понижается со скоростью, которая может быть измерена и которая так быстро уменьшается, что переход приостанавливается уже тогда, когда давление все еще стоит на 100 кг/см^2 выше первоначального и пока еще остается значительное количество *B*. То же происходит, если понизить давление на 500 кг/см^2 ниже первоначального давления; в этом случае *B*, обладающее большим объемом, представляет устойчивую фазу, и переход протекает так, что снова возвращает давление к его первоначальному значению, но со скоростью, которая быстро уменьшается до тех пор, пока переход совершенно не приостанавливается при давлении в 100 кг/см^2 ниже первоначального давления. Это означает, что существует область шириной в 200 кг/см^2 , в пределах которой переход протекает с мало заметной скоростью, хотя обе фазы и находятся в соприкосновении между собой. Это может быть проверено искусственной установкой давления на любой точке в пределах указанной области, и тогда окажется, что никакого перехода

не происходит. Можно было бы думать, что это явление не носит закономерного характера и что объяснение его надо искать лишь в предположении, что скорость перехода становится настолько низкой, что не поддается измерению. Однако ответ на этот вопрос дают фактические кривые зависимости скорости превращения от давления. Типичный пример такого перехода между двумя видами желтого фосфора представлен на рис. 65. Я думаю, что можно смело экстраполировать кривые так, чтобы они пересекли ось; это означает, что скорость перехода в области между двумя пересечениями равна нулю. Разумеется, проверка этого вывода непосредственным опытом потребовала бы наблюдений, которые длились бы неопределенно долгое время; как бы то ни было, иногда скорость превращения изменялась в 5000 раз, причем не наблюдалось ни малейшего следа изгибания кривых на нижнем конце, что неизбежно должно было бы произойти, если бы вышеуказанное возражение было основательно.

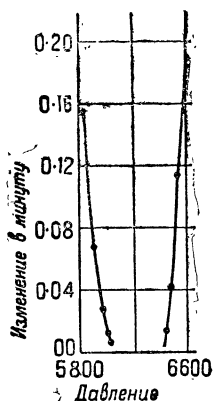


Рис. 65. влияние давления на скорость превращения двух модификаций желтого фосфора при 0°.

Область, в пределах которой не происходит превращения, хотя бы две фазы и находились в соприкосновении между собой, была мною названа областью безразличия. Ширина области бывает различной в разных точках вдоль линии перехода, в зависимости главным образом от особенностей данного вещества. Многие вещества вовсе не имеют области безразличия, другие обладают областью, которая может либо увеличиваться

в ширине, либо уменьшаться по мере перемещения вдоль линии к точкам при высокой температуре; либо на одном конце может быть область, которая сойдет на-нет до ширины, равной нулю, на конечном расстоянии на линии перехода. В большинстве случаев ширина области не превосходит несколько сот кг/см^2 , хотя в одном, крайнем случае у AgNO_3 наблюдалась ширина, достигавшая 1500 кг/см^2 .

В подробной моей статье читатель найдет кривые для значительного количества веществ, которые дают ширину области безразличия как функцию температуры вдоль линии перехода; тот факт, что точки, подвергавшиеся наблюдению, лежат на плавных кривых, даст лишнее подтверждение тому, что мы в данном случае имеем дело с вполне определенным явлением.

Кривые скорости превращения в зависимости от давления, образец которых можно видеть на рис. 65, отличаются еще одним интересным свойством — они несимметричны. Сразу бросается в глаза, что на диаграмме левая кривая идет по направлению к оси менее круто, чем правая. Обе предельные касательные в точке, где эти кривые пересекают ось, характеризуют в известном отношении механизм превращения; в упомянутой моей статье дан ряд таких предельных касательных, рассматриваемых в функции положения на линии перехода. Фактически во всех случаях явление тождественно с тем, которое изображено на рис. 65, т. е. наклон больше на стороне высоких давлений. Этого, пожалуй, и следовало ожидать: на этой стороне линии перехода превращение протекает с уменьшением объема, т. е. превращение идет в том же направлении, в каком действует давление, так что с увеличением давления за пределы области безразличия переход может приобрести большую скорость легче, чем на стороне низкого давления, где он идет против давления.

Такую же несимметрию мы вправе ожидать и на линии плавления; однако на практике не всегда можно наблюдать таковую, так как скорость плавления или кристаллизация обычно бывает так велика, что всецело регулируется необходимостью отвода скрытой теплоты, причем этот процесс всегда является симметричным для не слишком больших разностей температур. Если же жидкость принадлежит к числу тех, в которых кристаллизация протекает настолько медленно, что не всецело зависит от теплопроводности, то следует ожидать явлений асимметрии, которые фактически и наблюдались у бензофенола — вещества, кристаллизующегося чрезвычайно медленно.

Самое существование области безразличия означает, что координаты на линии перехода, где обе фазы находятся в термодинамическом равновесии, не могут быть определены достаточно точно при помощи метода наблюдения прерывности объема. Лучшее, что можно сделать при данных обстоятельствах — это поместить линию перехода посередине области безразличия. Ошибка при этом не может быть велика, ибо, как уже было сказано выше, ширина всей полосы редко превышает $100 - 200 \text{ кг/см}^2$, что представляется ничтожной величиной по сравнению с общими значениями давлений в тысячи кг/см^2 .

Эти эффекты скорости, столь отличные для превращений твердых тел от соответственных явлений плавления и испарения, наводят на мысль, что здесь должно быть основное различие в самой закономерности. Нельзя себе представить, чтобы пере-

ход между двумя фазами, обладающими областью безразличия, мог сводиться к вопросу о динамическом равновесии между двумя потоками молекул, идущими в противоположных направлениях; надо предполагать, что в данном случае мы имеем явление скорее статического порядка. Ниже мы даем некоторое вероятное объяснение, взяв в качестве примера, возможно, даже чрезмерно, упрощенный случай. Вообразим, что тип решетки может быть определен одним лишь параметром, который подвержен непрерывным изменениям. Потенциальную энергию решетки при постоянном давлении и при постоянной

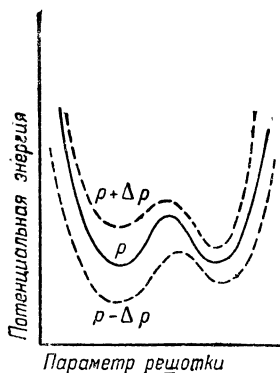


Рис. 66. Вероятная схема относительной потенциальной энергии в непосредственной близости к давлению равновесия.

температуре нанесем на график в функции этого параметра. Любая физически возможная решетка будет соответствовать некоторому минимуму на кривой потенциальной энергии. Если выбранные нами давление и температура соответствуют координатам какой-либо точки на линии перехода, то на кривой потенциальной энергии окажутся два минимума, отвечающие обеим модификациям и обладающие одинаковой абсолютной величиной потенциальной энергии, так как обе фазы находятся в равновесии между собой. Теперь примем, что давление при постоянной температуре сначала уменьшается, а затем увеличивается. Одна из фаз становится относительно более устойчивой в первом случае, а другая — во втором. Это означает перемещение кривых для потенциальной энергии по отношению к параметру решетки вроде того, как указано пунктиром на рис. 66. По мере того как увеличивается изменение давления, тенденция, обнаруживаемая обеими кривыми, становится все более ярко выраженной до тех пор, пока, наконец, при достаточно больших смещениях тот или другой минимум не исчезает окончательно.

Это подсказывает нам, почему возможно существование области безразличия. Если одна фаза может перейти в другую, когда обе они находятся в соприкосновении в точке термодинамического равновесия, то необходимо, чтобы некоторые молекулы в этой фазе перешли через промежуточный максимум потенциала, отделяющий их от другой фазы, прежде чем они смогут раз-

меститься в своем втором положении равновесия. Переход через промежуточный максимум облегчается тепловым движением; если максимум оказывается слишком высоким, а тепловое движение слишком малым, то молекулам не удастся преодолеть максимум, и превращение по соседству с точкой равновесия протекать не будет. Но так как давление смещено с точки равновесия, то диаграмма наводит на мысль, что высота максимума потенциала уменьшается до тех пор, пока, наконец, не будет достигнута точка, где случайная энергия теплового движения окажется уже достаточной для того, чтобы произвести скачок. Если бы распределение скоростей действительно соответствовало уравнению Максвелла, то некоторые из молекул были бы способны произвести скачок, как бы высок ни был максимум, и области безразличия не было бы. Если мы предположим, что закономерность, с которой параметры решетки распределяются между молекулами, меняется с изменением давления и температуры вдоль линии перехода, как то и должно быть, то нетрудно усмотреть, что ширина области безразличия может меняться вдоль линии перехода. Конечно, набросанная выше схема является весьма приблизительной. Так, например, я не усматриваю никакой обязательной связи между областью безразличия и законом распределения Максвелла, но все же я полагаю, что с качественной точки зрения действительное положение должно обладать чертами, общими с набросанной здесь картиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. MALLARD and H. Le CHATELIER, C. R, **97**, 102 (1883).
2. L. Th. REICHER, „Rec. Trav. Chim. Pays Bas“, **2**, 246 (1883).
3. G. A. HULETT, Zs. f. Phys. Chem., **28**, 629 (1899).
4. S. LUSSANA, Nouv. Cim., **1**, 97 (1895).
5. W. WAHL, „Trans. Roy. Soc.“, **212**, 217 (1912).
6. E. JANECKE, „Zs. f. Phys. Chem.“, **90**, 257, 280, 313 (1915).
7. J. C. SLATER, „Phys. Rev.“, **23**, 488 (1924); „Proc. Amer. Acad.“, **61**, 135 (1926).
8. L. PAULING, „Zs. f. Krist.“, **69**, 35 (1928).
9. R. C. WALLACE, „C. Bl. f. Min.“, p. 33 (1910).
10. F. WALLERANT, „Bull. Soc. Fr. Min.“, p. 311 (1905).
11. F. C. KRACEK, „Jour. Phys. Chem.“, **34**, 225 (1929).
12. U. BEHN, „Proc. Roy. Soc.“, **80**, 444 (1907—1908).
13. W. DENNECKE, „Zs. f. Anorg. Chem.“, **108**, 1 (1919).
14. B. ROOZEBOOM, Die Heterogenen Gleichgewichte, vol. i, p. 192, Vieweg und Sohn, Braunschweig 1901.

ГЛАВА IX

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В историческом введении нашей книги уже упоминалось об исследованиях влияния давления на электросопротивление. Достаточно будет, если мы здесь кратко повторим историческую часть, подчеркнув ряд пунктов, раньше не отмеченных. Вортман¹ в 1859 г., повидимому, первый начал исследования в этом направлении. Он не нашел никакой разницы в сопротивлении медного прута, подвергнутого гидростатическому давлению, равному 9 кг/см^2 , но нашел увеличение сопротивления, когда тот же прут был сжат неизвестным давлением в листах гуттаперчи между стальными плитами в гидравлическом прессе. Наблюдаемый им эффект объясняется главным образом влиянием температуры. В 1882 г. Хвольсон² нашел, что сопротивление Cu, Pb и латуни понижается при давлении в 60 кг/см^2 , и, кроме того, он имел возможность установить, что сопротивление точно так же оказывается ниже нормального, если внести поправки на изменение размеров. В 1883 г. Томлинсон³ установил уменьшение сопротивления Cu и Fe при давлении в несколько сот кг/см^2 . Люссана⁴ в 1899 г. изучал действие давления до 1000 кг/см^2 на сопротивление целого ряда металлов, причем нашел два рода эффекта: временный эффект, сказывавшийся тотчас же после применения давления, и постоянный эффект остаточного характера. Ни одному исследователю (за одним лишь исключением) не удалось воспроизвести результатов, полученных Люссана, и в настоящее время едва ли может существовать какое-либо сомнение в их неправильностях. Возможные ошибки в работе Люссана подробно рассмотрены в диссертации Лизелля⁵. Действие давления на сопротивление жидкой ртути было измерено до 60 кг/см^2 Ленцем⁶ в 1882 г., до 400 кг/см^2 Барусом⁷ в 1890 г. и до 2000 кг/см^2 де-Форест Пальмером⁸ (de Forest Palmer)⁸ в 1897 г. Последний измерял силу давления при помощи манометра типа свободного поршня, причем полученные им результаты по своей точности превосходили все предшествующие. В 1903 г. Лизелль⁵ опубликовал

результаты своих исследований, с давлением до 3000 кг/см^2 , для шести чистых металлов и нескольких сплавов; это была самая обширная работа из выполненных до того времени в данной области. Он выразил зависимость между давлением и сопротивлением с помощью формулы второй степени и рекомендовал пользоваться катушкой из манганина в качестве относительного манометра. В 1907 г. Вильямс⁹ исследовал несколько металлов под давлением до 700 кг/см^2 и первый открыл положительный коэффициент давления висмута. В 1909 г. Лафай¹⁰ изучил поведение манганина, плагин и ртути при давлении до 3500 кг/см^2 и подтвердил справедливость линейного соотношения между сопротивлением и давлением для манганина. В том же году Монтен¹¹ с помощью аппарата Лизелля измерил сопротивления Se и AgS. В 1911 г. Бекман¹² также с помощью аппарата Лизелля измерил сопротивление колчедана, гематита Fe_2O_3 и ряда сплавов Cd—Pb и Ag—Au. Коэффициент давления колчедана составлял приблизительно $-2,3 \cdot 10^{-5}$, а Fe_2O_3 от $-6,8$ до $-8,2 \cdot 10^{-6}$. Бекман опубликовал также и другие работы¹³ на ту же тему: в 1912 г. о сплавах Au—Ni и в 1917 г. о Ti, Ta, Mo и W под давлением до 2000 кг/см^2 . В 1917 г. я опубликовал первую серию своих работ, каковые и будут теперь подробно изложены (Б 26, 27, 28, 32, 34, 35, 36, 37, 40, 45, 49, 53, 54, 62, 65, 66, 67, 72, 73).

Результаты самых первых исследований влияния давления на сопротивление были крайне противоречивы, так что на данный вопрос стали смотреть как на особо трудную тему для физического исследования, гораздо более трудную, например, чем исследование коэффициента сжатия жидкостей. Главная причина первоначальных затруднений заключалась в незначительности эффекта, что было обусловлено в свою очередь малой величиной интервала давлений. В самом деле, эффект был настолько невелик, что легко мог быть замаскирован явлениями, вызванными изменениями температуры, связанными с изменениями в давлении. В этом легко отдать себе отчет, если принять во внимание, что для некоторых металлов влияние изменения температуры в 1° на сопротивление равняется влиянию изменения давления в $3000\text{—}4000 \text{ кг/см}^2$. Однако с увеличением интервала давлений до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ эти затруднения исчезают, и в настоящее время исследование влияния давления на сопротивление рассматривается как одно из простейших измерений.

При измерениях следует принимать целый ряд предосторожностей. Разумеется, температура должна поддерживаться постоянной или же непрерывно измеряться для внесения необходимых

поправок на ее изменение с точностью, соответствующей коэффициенту давления данного металла и желаемой точности результатов. Металл, особенно если он обладает высокой точкой плавления и способен выдерживать внутреннее напряжение, должен быть предварительно подвергнут упрочнению, что достигается предварительными температурными воздействиями и применением высоких давлений. Давление должно передаваться жидкостью, которая не затвердевала бы под действием давления и не становилась бы настолько вязкой, чтобы вызывать в металле напряжение. Особое внимание следует уделить устройству клемм, причем поверхность, на которой произведено закрепление, должна быть достаточно мала, так, чтобы небольшое относительное движение различных кусков металла у контакта, возникающее благодаря различной сжимаемости металла и припоя, не вызывало существенных изменений в сопротивлении.

Для исследования применялись два разных метода в зависимости от размеров образцов металла. Некоторые металлы могли быть вытянуты в тонкую проволоку, которая изолировалась шелковой обмоткой. Изолированная проволока наматывалась в безиндукционные катушки, подобные манганиновой измерительной катушке, а сопротивление измерялось обычным способом на мостике Кари-Фостера. Другие металлы, которые можно было получить лишь в виде сравнительно коротких кусков, притом малого сопротивления, исследовались посредством потенциометра. К испытываемому образцу присоединялись четыре клеммы, две соединялись с источником тока, а две служили для измерения потенциала, причем разность потенциалов на последних клеммах сравнивалась по нулевому методу с падением потенциала в цепи того же тока, протекающего через определенную комбинацию известных сопротивлений. При последнем способе необходимо применять специальные изолированные пробки, через которые вводятся в аппарат давления три изолированных провода.

Кроме твердых металлов был исследован также ряд жидких металлов. Последние в большинстве случаев удобно исследовать, заключая их в тонкие стеклянные капиллярные трубки, снабженные четырьмя впаянными в них платиновыми контактами, причем разность потенциалов измеряется по способу, указанному выше.

Некоторые затруднения могут возникнуть в связи с платиновыми контактами, которые легко могут вызвать растрескивание стекла благодаря неодинаковому коэффициенту всестороннего сжатия стекла и платины. Эти затруднения почти устраняются при пользовании тонкою платиновой проволокою в 0,0025 см в диаметре. Совершенно устранить растрескивание стекла на

практике невозможно, но при применении очень тонких вводов стекло обычно держится даже после образования в нем трещин.

В течение 13 лет со времени опубликования моих первых измерений мною было изучено влияние давления на сопротивление для 52 чистых металлов, из них для 5 монокристаллов и для 24 сплавов. Я намерен в дальнейшем увеличивать насколько возможно список исследованных металлов и стараюсь пополнять его при всякой возможности найти какой-либо новый или старый металл в возможно более чистом виде.

Сопротивление химически чистых элементов. Первые исследования влияния давления не давали повода ожидать значительной разницы в поведении различных металлов. Первые по времени измерения были произведены над обыкновенными металлами, из которых легче всего приготовить проволоку и которые обладают сравнительно высокими точками плавления и сравнительно мало подвержены сжатию; таковыми являются Fe, Ag, Cu и Pt. Оказалось, что их сопротивление понижается с повышением давления, но в незначительной степени. В 1907 г. Вильямс открыл ненормальный положительный коэффициент давления у Bi. Это в продолжение некоторого времени оставалось исключением, так как по мере пополнения списка оказывалось, что другие обыкновенные металлы обладают отрицательными коэффициентами. Но по мере исследования более редких элементов начал накапливаться чрезвычайно богатый материал, так что в настоящее время охарактеризовать влияние давления на сопротивление в общем виде гораздо труднее, чем это казалось сначала. В дальнейшем мы будем придерживаться метода классификации, переходя от простого к более сложному; желательно было бы, впрочем, разработать в дальнейшем более рациональный способ классификации; казалось бы, что классификация согласно положению, занимаемому элементом в периодической системе, удовлетворила бы этому требованию, однако именно подобная классификация и является неудовлетворительной, потому что ненормальные явления разбросаны по всей периодической системе как бы совершенно случайно, без всякой закономерности. Здесь необходимо рассмотреть отдельно те металлы, которые кристаллизуются в кубической системе, и отдельно те, которые кристаллизуются в какой-либо другой системе; первые обладают одним и тем же сопротивлением во всех направлениях, а потому имеют постоянный коэффициент давления, тогда как сопротивление вторых изменяется с переменой направления, и коэффициент давления является также функцией направления.

Как мы уже отмечали, у всех резко выраженных металлических элементов с высокой точкой плавления и отличающихся механической твердостью, сопротивление уменьшается под действием давления приблизительно на 1 или 2% при повышении давления на 12 000 кг/см².

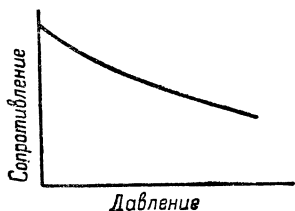


Рис. 67. График, показывающий направление кривизны почти всех кривых в случае уменьшения сопротивления с давлением.

Изменение сопротивления с давлением не является линейным, но по мере увеличения давления становится меньше, другими словами, если вычертить кривую сопротивления в зависимости от давления, то она будет выпуклой в направлении к оси давления, как это изображено на рис. 67.

На рис. 68 изображено действительное сопротивление натрия как функция давления, причем температурный интервал был взят настолько значительным, чтобы охватить на диаграмме как

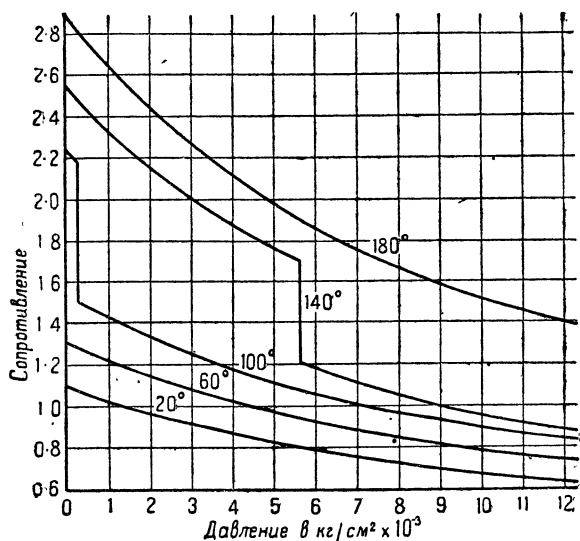


Рис. 68. Относительные сопротивления натрия при постоянной температуре как функция давления.

твердую, так и жидкую фазы. У натрия кривизна является весьма резко выраженной. Точность опыта достаточно велика, так что можно считать окончательно установленным для большинства случаев, что формула второй степени по отношению к давлению не

в состоянии точно воспроизвести результаты. Общего заключения относительно члена третьей степени нельзя сделать, так как встречаются примеры как положительных, так и отрицательных коэффициентов, но, пожалуй, более обычным является отрицательный знак, так что для большинства случаев изменение сопротивления может быть изображено следующим уравнением:

$$\Delta R/R_0 = -ap + bp^2 - cp^3,$$

где a , b и c являются положительными величинами.

В оригинальных статьях по данному вопросу полученные результаты изображены графически, что является более точным, чем употребление степенного ряда. Следует указать, что воспроизведение моих результатов в Международных критических таблицах формулой с двумя постоянными не вполне точно. Главные результаты, полученные для элементов и двух соединений TiN и TiC, представлены в табл. 14, в которой относительные величины сопротивлений указаны при 0, 4000, 8000 и 12 000 кг/см², обычно при двух температурах. В таблице отмечены те вещества, которые удовлетворяют линейному или квадратному уравнению.

Влияние давления на сопротивление для значительного числа металлов было определено при различных температурах между 0 и 100°. Оказалось, что с изменением температуры коэффициент давления почти не изменяется. В согласии с этим температурный коэффициент сопротивления почти не зависит от давления. Этого и можно было ожидать ввиду того факта, что температурный коэффициент для многих металлов почти одинаков и равен $\frac{1}{\tau}$. Поскольку металл в обычных условиях и тот же

самый металл, подвергнутый давлению, могут рассматриваться как особый случай двух разных металлов, то неудивительно, что давление лишь слабо действует на температурный коэффициент.

Образцы металлов, к которым относятся вышеприведенные замечания, — это Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zr, Hf, Th, Nb, Pr, La, Ta, Mo, W и U. В этой группе численно наименьший коэффициент давления наблюдается у Zr, который равен $-0,32 \cdot 10^{-6}$, а самый большой у Ag, равный $-3,83 \cdot 10^{-6}$. Как следовало ожидать, вследствие того, что температурный коэффициент почти не зависит от давления, коэффициент давления имеет тенденцию изменяться с переменной температуры в большей степени, когда коэффициент по абсолютной величине мал, чем когда он велик. Так, коэффициент давления у Zr равен $-4,3 \cdot 10^{-7}$ при 30° и $-6,0 \cdot 10^{-7}$ при 75°, в то время

ТАБЛИЦА 14
Относительные сопротивления под давлением

Элемент	Давление в кг/см^2				
	0	4000	8000	12 000	
Li					
Твердое состояние	$\begin{cases} 0^\circ \\ 50^\circ \\ 100^\circ \\ 14580 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0285 \\ 1,2468 \\ 1,4396 \\ 1,5446 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0594 \\ 1,2842 \\ 1,5446 \\ 1,7932 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0927 \\ 1,3246 \\ 1,5932 \\ 1,8124 \end{cases}$	
Жидкое состояние, линейная зависимость	$\begin{cases} 202^\circ \\ 237^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0371 \\ 1,0897 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0742 \\ 1,1287 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,1124 \\ 1,1688 \end{cases}$	
Be					
Формула второй степени	$\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 0,99575 \\ 1,12538 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,99189 \\ 1,11850 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,98241 \\ 1,11256 \end{cases}$	
C Графит					
Аморфный, результат непостоянный	$\begin{cases} 50^\circ \\ 30^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0125 \\ 0,9332 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0179 \\ (6000) \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0183 \\ - \end{cases}$	
Na					
Интервал давлений до $12\,000 \text{ кг/см}^2$	$\begin{cases} \text{Тверд.} \\ \text{Жидк.} \end{cases}$	$\begin{cases} 0,7924 \\ 1,0971 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,6658 \\ 0,9100 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,5854 \\ 0,7908 \end{cases}$	
Интервал давлений до $18\,000 \text{ кг/см}^2$	$\begin{cases} 140^\circ \\ 200^\circ \\ 30^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 1,866 \\ 2,235 \\ 0,7156 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,053 \\ 1,758 \\ (12\,000) \end{cases}$	$\begin{cases} 0,885 \\ 1,464 \\ 0,4974 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,885 \\ 1,464 \\ (18\,000) \end{cases}$
Mg					
	$\begin{cases} 0^\circ \\ 100^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 0,98168 \\ 1,36510 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,96513 \\ 1,34286 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,95104 \\ 1,32298 \end{cases}$	

Продолжение

Al Формула второй степени	0° 100°	1,00000 1,46680	0,98448 1,44227	0,96797 1,41886	0,95046 1,39657
Si	0—100°	1,00	Данные приближенные, материал с примесями.		
P (черный)	0° 50° 100°	1,000 0,662 0,421	0,372 0,239 0,1517	1,1079 0,0766 0,0542	0,297 0,238 0,0209
K Измерение сопротивления неизолированной проволоки	0° 30°	1,000 1,163	0,564 0,648	0,372 0,421	0,305 { 0,271 0,242 (16 000) 0,211 (20 000)
Измерение в стеклянном капилляре. Результаты исправленные и представляют относительное удельное сопротивление. Жидкое состояние ниже пункта	60° 95° 130° 165°	1,307 2,387 2,724 3,040	0,636 0,777 1,346 1,586	0,464 0,508 0,551 0,928	0,330 0,350 0,369 0,889
Ca	0° 50° 100°	1,0100 1,1552 1,3327	1,0447 1,2039 1,3865	1,0963 1,2599 1,4470	1,1550 1,3229 1,5146
Ti (с примесями)	20°	Средний коэф. $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ (?)			

Продолжение

Элемент		Давление в кг/см ²			
		0	4000	8000	12 000
Cr	Линейная зависимость 30°	1,0000	0,9377	0,9954	0,9930
Mn	с примесями, формула второй степени 30°	1,0000	0,97285	0,94750	0,92396
Fe	Формула второй степени 0° 100°	1,00000 1,62060	0,99057 1,60535	0,98152 1,59010	0,97287 1,57484
Co	Линейная зависимость 30°	1,0000	0,9963	0,9925	0,9888
Ni	Формула второй степени 0° 100°	1,00000 1,63450	0,99255 1,622041	0,98523 1,60988	0,97804 1,59804
Cu	0° 100°	1,00000 1,42930	0,99222 1,41918	0,98504 1,40906	0,97802 1,39894
Zn	Монокристалл. Ось кристалла перпендикулярна к длине 0° { 95° 0° { 95°	1,00000 1,39100 1,03900 1,41700	0,95375 1,32938 1,01814 1,38547	0,91406 1,27340 0,99927 1,35113	0,87672 1,22304 0,98287 1,31399
Ga	Линейная { Твердое состояние зависимость { Жидкое состояние 0° { 30° 0° { 100°	1,0000 0,6456 0,6824	0,9901 0,6308 0,6657	0,9802 0,6171 0,6522	0,9704 0,6044 0,6386

Продолжение

Aз	30°	Имеется превращение при 5500 кг/см ² . Коэффициент давления модификации, существующей при них давлений, значительно меняется с изменением направления и даже может иметь различные знаки в разных направлениях. Средний коэффициент между 0 и 5500 кг/см ² равняется — 1,5·10 ⁻⁶			
Kb	<div> <div>0°</div> <div>30°</div> </div>	1,000	0,583	0,428	0,360
		1,176	0,653	0,474	0,397
<div> <div>Величины для жидкости</div> <div>являются относитель-</div> <div>ными сопротивлениями</div> </div>		<div> <div>.....</div> <div>2,195</div> <div>2,417</div> </div>	<div> <div>.....</div> <div>1,679 (2000) ;</div> <div>1,695 (2000) ; 0,820</div> </div>	0,565	<div> <div>0,367</div> <div>(16 000)</div> <div>0,365</div> <div>(18 000)</div> <div>0,369</div> <div>(20 000)</div> </div>
Zr	30° 75°	1,00000 1,16340	0,99838 1,16071	0,97697 1,15824	0,99566 1,15598
Sr	0° 100°	1,00000 1,3828	1,2220 1,6214	1,4916 1,9331	1,8160 2,3144
Nb	30° 75°	1,0000 1,0925	0,9953 1,0870	0,9906 1,0815	0,9859 1,0761
Mo	0° 100°	1,0000 1,43360	0,99475 1,42622	0,98960 1,41897	0,93457 1,41184

Продолжение

Э л е м е н т	Д а в л е н и е в кг/см ²			
	0,	4000	8000	12 000
Rh Формула второй степени	1,00000 1,12600	0,99320 1,11818	0,98672 1,11073	0,98054 1,10364
Pd	1,00000 1,31780	0,99221 1,30784	0,98469 1,29802	0,97726 1,28834
Ag	1,00000 1,40740	0,98588 1,38767	0,97259 1,36872	0,96002 1,35063
Cd Монокристалл при 0° Гексагональная ось под углом 5° к длине Гексагональная ось под углом 37° к длине	Средний коэф. давления на 2000 кгз — $1,450 \cdot 10^{-5}$ " " " " 2000 кгз — $0,623 \cdot 10^{-5}$			
n	1,0000 1,1990	0,9451 1,1300	0,8974 1,0699	0,8550 1,0186
Sn Сопровождение { в ориентации па- { раллельной оси { принято за единицу { углом 74° к длине	0,9897 1,4093 0,8546 1,2315	0,9499 1,3497 0,8228 1,1861	0,9130 1,2968 0,7936 1,1451	0,8791 1,2474 0,7671 1,1066
Te Поликристалл	1,000	0,600	0,370	0,808
I	Очень высокое сопротивление вплоть до 8000 кгз/см ²			

Продолжение

Sb	Цифры очень близки к фактическому удельному сопротивлению	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Тригональная ось под углом } 7^{\circ} \text{ к длине} \\ \text{Тригональная ось под углом } 83^{\circ} \text{ к длине} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 30^{\circ} \\ 75^{\circ} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 34,60 \cdot 10^{-4} \\ 42,47 \\ 44,41 \\ 53,37 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 37,78 \\ 45,94 \\ 45,11 \\ 53,51 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 41,70 \\ 50,02 \\ 45,80 \\ 53,78 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 46,20 \\ 54,60 \\ 46,50 \\ 53,78 \end{array} \right\}$
Cs	в твердом состоянии в виде неизолированной проволоки	$\left\{ \begin{array}{l} 0^{\circ} \\ 63,4^{\circ} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,000 \\ 2,099 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,709 \\ 1,721 (1500) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,794 \\ - \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,994 \\ - \\ - \end{array} \right\}$
	Жидкое состояние, в стеклянной оболочке	$\left\{ \begin{array}{l} 95,8^{\circ} \end{array} \right\}$		2,080	1,851 (1500)	1,661 (3000)	
Ba		$\left\{ \begin{array}{l} 0^{\circ} \\ 75^{\circ} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,000 \\ 1,4380 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9764 \\ 1,3805 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9705 \\ 1,3586 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9764 \\ 1,3620 \end{array} \right\}$
La	Линейная формула формула второй степени	$\left\{ \begin{array}{l} 30^{\circ} \\ 75^{\circ} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,0000 \\ 1,08640 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,99920 \\ 1,07871 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,99041 \\ 1,07134 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,98561 \\ 1,06433 \end{array} \right\}$
Ce	Две модификации	$\left\{ \begin{array}{l} 30^{\circ} \\ 75^{\circ} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,0000 \\ 1,0485 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9823 \\ 1,0369 \end{array} \right\}$	Коэффициент модификации, существующей при высоких давлениях, не зависит от температуры и равен $1,42 \cdot 10^{-8}$. Начальное сопротивление взято при 9000 кг/см^2	
	Форма низких давлений						
	Линейная зависимость						
Pt	Линейная зависимость	$\left\{ \begin{array}{l} 30^{\circ} \\ 75^{\circ} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,0000 \\ 1,0668 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9988 \\ 1,0633 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9975 \\ 1,0597 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9963 \\ 1,0562 \end{array} \right\}$

Продолжение

Элемент	Давление в кг/см ²			
	0	4000	8000	12 000
Nd Формула второй степени	0°			
	75°	1,00000 1,04000	0,99079 1,02983	0,98227 1,12043
Ta Формула второй степени	0°			
	100°	1,00000 1,29730	0,99413 1,29044	0,98841 1,28173
W Формула второй степени	0°			
	100°	1,00000 1,42090	0,99448 0,41300	0,98911 1,40522
Hf Линейная зависимость	30°	1,0000	0,9960	0,9920
Ir Формула второй степени	30°			
	95°	1,00000 1,18870	0,99465 1,18240	0,98934 1,17625
Pt Формула второй степени	0°			
	100°	1,00000 1,38680	0,99224 1,37638	0,98476 1,36618
Au Формула второй степени	0°			
	100°	1,00000 1,39680	0,98781 1,37995	0,97650 1,36369
Hg Жидкое состояние {	0°	1,0000	0,8894	0,2409
	50° 100°	1,0480 1,0959	0,9268 0,9611	0,8377 0,8650
				Твердое состояние 0,2192 0,7684 0,7855

Продолжение

Ti	0° 100°		1,0000 1,5170	0,9487 1,4329	0,9033 1,3592	0,8519 1,2938
Pb	0° 100°		1,0000 1,4207	0,9454 1,3428	0,8976 1,2722	0,8546 1,2071
Bi	Формула второй { Тригональная ось под 30° степени, можно { углом 86° к длине 75° экстраполировать { Тригональная ось под 30° до 20 000 кг/см ² { углом 8° к длине 75° Жидкость. Сопротивление при 271° и атмо- сферном давлении, принятом за единицу { 250° { 240°		1,0000 1,1788 1,2630 1,4869 1,0019 — —	1,0466 1,2336 1,3710 1,6189 0,9584 0,9520 —	1,1027 1,2985 1,5316 1,7802 — 0,9167 0,9088	1,1683 1,3734 1,7150 1,9707 — — 0,8783
Th	30° 75°	Формула второй степени	1,00000 1,09690	0,98915 1,08428	0,97891 1,07241	0,96928 1,06131
Ug	30°	Линейная зависимость	1,0000	0,9826	0,9651	0,9477
TiN	30° 75°	Линейная зависимость	1,00000 1,07350	0,99626 1,07519	0,99252 1,07089	0,98878 0,06659
TiC	30° 75°	Линейная зависимость	1,00000 1,00953	0,99450 0,00408	0,98800 0,99863	0,98850 0,99318

18

Бриджмен. Физика высоких давлений,

как коэффициент Ag равен $— 3,62 \cdot 10^{-6}$ при 30° и $— 3,59 \cdot 10^{-6}$ при 75° . Несмотря на сравнительно большое процентное изменение в коэффициенте давления Zr средний температурный коэффициент между 30 и 75° снижается лишь с $0,00351$ при атмосферном давлении до $0,00346$ при давлении в $10\,000 \text{ кг/см}^2$.

Здесь же надлежит отметить, что влияние давления на эти металлы носит специфический характер. Данный коэффициент получен обычным способом с помощью контактов, прикрепленных к образцу. Но под действием давления размеры меняются, так что необходимо ввести поправку в коэффициент давления измеренного сопротивления для получения коэффициента давления удельного сопротивления. Очевидно, здесь следует учиты-



Рис. 69. График, показывающий направление кривизны почти всех кривых в случае увеличения сопротивления с давлением.

вать линейную сжимаемость, так как измеренное сопротивление оказывается слишком мало (в отношении линейной сжимаемости) по причине уменьшения длины и слишком велико (в отношении удвоенной линейной сжимаемости) по причине уменьшения поперечного сечения.

В случае с Zr , где поправка наиболее велика, коэффициент давления удельного сопротивления при 30° составляет $— 8,30 \cdot 10^{-7}$ вместо $— 4,31 \cdot 10^{-7}$ для коэффициента давления, полученного непосредственным измерением сопротивления. Для большинства прочих металлов поправка гораздо меньше; так, коэффициент удельного сопротивления Fe при 30° равняется $— 2,62 \cdot 10^{-6}$, а коэффициент измеренного сопротивления $— 2,42 \cdot 10^{-6}$.

За группой более твердых металлов с высокими точками плавления следует группа более мягких металлов с более низкими точками плавления. Сюда относятся: Al , Mg , Zn , Pb , Cd , Tl , Sn , In и Hg . Не все эти металлы кристаллизуются в кубической системе. Те, которые были исследованы в форме монокристаллов, будут подробно рассмотрены нами в дальнейшем, а пока мы разберемся в среднем коэффициенте давления для поликристаллических металлических структур. В этой категории металлов коэффициент давления колеблется от $— 4,1 \cdot 10^{-6}$ для Mg до $— 15,0 \cdot 10^{-6}$ для In и до $— 23,6 \cdot 10^{-6}$ для твердой ртути. Общее правило заключается в том, что кривизна кривых зависимости сопротивления от давления тем больше, чем больше абсолютная величина коэффициента. Так, для In коэффициент

давления $\frac{1}{R_0} \frac{dR}{dp}$ имеет значение $-15,0 \cdot 10^{-6}$ при атмосферном давлении и $-9,9 \cdot 10^{-6}$ при $12\,000 \text{ кг/см}^2$, что составит уменьшение в 34% , между тем как для Al соответственные цифры будут $-4,16 \cdot 10^{-6}$ и $-3,47 \cdot 10^{-6}$, т. е. уменьшение на $16,6\%$. Однако это соотношение далеко не всеобщее; так, изменение коэффициента Mg с давлением почти столь же велико, как у Zn.

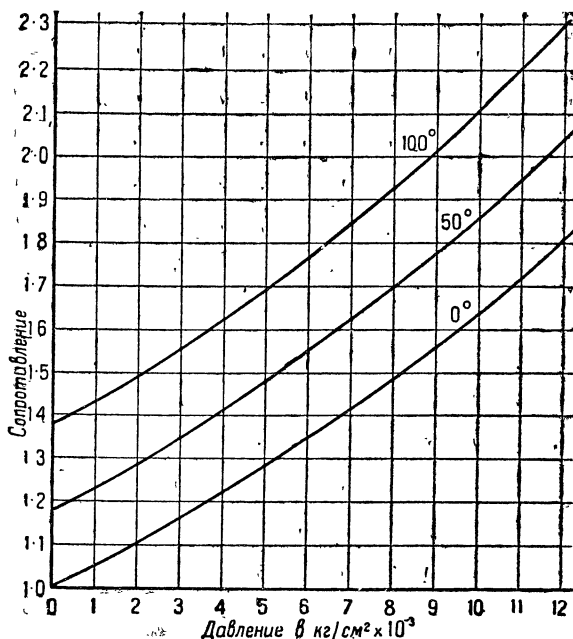


Рис. 70. Относительное сопротивление стронция при нескольких температурах как функция давления.

Можно также сказать про эти металлы, что температурный коэффициент почти не зависит от давления; наблюдаются лишь незначительные колебания и отсутствие единообразия в знаке: коэффициент давления может либо увеличиваться, либо уменьшаться с температурой.

Этим завершается список металлов, которые можно рассматривать как нормальные. Кроме них существует 15 или 16 других металлов, которые по той или другой причине следует считать ненормальными. Ясно, что поскольку приходится считать столь большое количество металлов ненормальными, понятию „нормальный“ уже нельзя придавать особого значения.

Как мы уже говорили, первым металлом, являющимся ненормальным в отношении давления, является Вi; Вильямс нашел, что его коэффициент давления — положительная величина. Я довел свои измерения над Вi до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, а в одном случае даже до $18\,000 \text{ кг/см}^2$, экспериментируя с образцами в виде стержней, вырезанными из монокристаллов с различной ориентацией. Первый полученный мною результат заключается в том, что коэффициент давления становится все более определенно положительным в этом интервале; это означает, что кривая зависимости сопротивления от давления выпукла в направлении к оси давления, как это видно на рис. 69. Напомним, что и в случаях понижения сопротивления кривая также выпукла к оси давлений. На рис. 70 показаны кривые зависимости сопротивления от давления для стронция, при нескольких различных температурах; загибание кривых вверх выражено тут весьма резко. Этого и следовало бы ожидать, если бы сопротивление уменьшалось с давлением, но это является картиной как раз противоположной тому, чего можно было ожидать при увеличении сопротивления. На самом деле естественно ожидать замедления скорости этого процесса при высоких давлениях, основываясь на постепенном истощении всех возможностей. Именно такая картина и наблюдается у металлов, сопротивление которых повышается с повышением давления, но у Вi влияние давления усиливается все по мере увеличения давления.

Весьма резко выражено влияние ориентации кристаллов, так что коэффициент давления при протекании тока перпендикулярно к плоскости основания (являющейся в то же время главной плоскостью спайности) оказывается почти вдвое больше, чем соответствующий коэффициент при протекании тока параллельно плоскости основания. Путем экстраполяции опытов, произведенных при ориентациях в 8 и 80° , можно получить такие результаты:

ТАБЛИЦА 15

Угол между плоскостью основания и длинной	Температура	
	30° C $\Delta R/R$ (при атм. давлении и 30°)	75° C $\Delta R/R$ (при атм. давлении и 75°)
0°	$1,039 \cdot 10^{-5} p + 2,94 \cdot 10^{-10} p^2$	$1,47 \cdot 10^{-5} p + 2,65 \cdot 10^{-10} p^2$
90°	$2,03 \cdot 10^{-5} p + 8,16 \cdot 10^{-10} p^2$	$1,99 \cdot 10^{-5} p + 6,19 \cdot 10^{-10} p^2$

Таким образом оказывается, что сопротивление в направлении, перпендикулярном плоскости основания, возрастает быстрее

с ростом давления, чем сопротивление параллельно плоскости основания. Но сопротивление перпендикулярно плоскости основания при атмосферном давлении больше, чем сопротивление в плоскости, в отношении 139 к 109, а это означает, что разница между этими двумя направлениями становится более резко выраженной при высоких давлениях. Действительно, отношение сопротивления в том и другом направлениях возрастает с 1,275 при атмосферном давлении до 1,48 при давлении в 12 000 кг/см².

С определенной точки зрения нельзя ожидать преимущественного влияния давления на сопротивление в направлении, перпендикулярно плоскости основания, так как одной из причин увеличения сопротивления является то, что плоскость спайности испытывает особого рода деформации, которые затрудняют прохождение тока. Эта точка зрения должна была бы вызвать в нас ожидание, что под давлением расстояние между плоскостями спайности уменьшится, а соответственно уменьшится и разница в сопротивлении в различных направлениях. Тот факт, что давление действует как раз наоборот, наводит на мысль, что ненормальный эффект давления так или иначе связан со структурой решетки. Это подтверждается тем, что происходит с жидким Bi под действием давления. Жидкий Bi совершенно „нормален“ в том смысле, что его сопротивление уменьшается с увеличением давления, кроме того, кривая сопротивления выпукла по отношению к оси давления, а температурный коэффициент почти не зависит от давления. При 275° коэффициент давления составляет —12,3·10⁻⁶, что представляет величину одинакового порядка с коэффициентами давления других низкотемпературных металлов, как например Pb или Sn. Позднее мы снова вернемся к вопросу сопротивления жидких веществ.

Естественно было ожидать, что Sb окажется ненормальным так же, как и Bi, что и оправдалось на самом деле. В 1917 г. я нашел, что сопротивление обыкновенной поликристаллической сурьмы возрастает с ростом давления, причем средний коэффициент до 12 000 кг/см² был 12,2·10⁻⁶. Эффект был нерегулярный, так как наблюдались гистерезис и смещение нуля. Впоследствии были произведены измерения влияния давления на металлические стержни из монокристаллов различных ориентаций. В этих условиях неправильности исчезали, и сопротивление становилось однозначной функцией давления. Несомненно, что неправильные результаты, полученные для поликристаллических материалов, обусловлены внутренними напряжениями, возникающими из неодинаковой сжимаемости отдельных моно-

кристаллических зерен в разных направлениях. Таких явлений всегда приходится ожидать в металлах, кристаллизующихся не в кубической системе, — соображение, которому до сих пор не придавали достаточного значения. Например, приходится ожидать неправильностей в термическом поведении таких металлов вследствие неодинакового коэффициента термического расширения в различных направлениях; весьма возможно, что нечто в этом роде служит объяснением и полиморфного перехода Sb, существование которого предполагали вблизи 150° , а также является объяснением многочисленных других неправильностей в поведении Zn и Cd.

Сопротивление монокристалла Sb под давлением отличается многими другими неправильностями помимо ненормальности знака. При атмосферном давлении Sb является единственным до сих пор измеренным кристаллом, в котором сопротивление перпендикулярно плоскости наибольшей спайности меньше, чем в плоскости спайности. Действие давления сводится к тому, что Sb становится таким же, как и другие металлы, и, действительно, при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ и температуре в 75° сопротивление становится больше в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, чем параллельно ей, между тем как при температуре ниже 75° для получения этого явления потребовалось бы несколько более высокое давление. Такое поведение сурьмы сопряжено с большой разницей в коэффициенте давления в различных направлениях. В плоскости, параллельной основанию, влияние давления в значительной мере зависит от температуры; при 30° сопротивление незначительно возрастает с давлением по линейному закону, в то время как при 75° сопротивление сначала слегка увеличивается при нормальном направлении кривизны, но вскоре направление кривизны меняется в обратную сторону, и между $10\,000$ и $11\,000\text{ кг/см}^2$ сопротивление проходит через максимум и затем начинает понижаться. Это единственный известный нам случай максимума, а также почти единственный случай ненормальной кривизны. С другой стороны, сопротивление в направлении, перпендикулярном к плоскости основания, увеличивается с увеличением давления как при 30° , так и при 75° , причем оно сохраняет нормальное направление изгиба кривизны во всем интервале давлений. Средний коэффициент для этой ориентации при 30° составляет $2,80 \cdot 10^{-5}$.

Сурьма отличается еще тем, что ее температурный коэффициент сильно меняется с изменением направления, причем средний коэффициент в интервале температур от 0 до 100° для электри-

ческого тока, перпендикулярного плоскости основания, 0,0048, а для параллельного направления 0,0057.

Никаких исследований над жидкой Sb пока не выполнено.

Можно было бы ожидать, что мышьяк, следующий сверху в таблице элементов над Bi и Sb, обнаружит подобные же ненормальности. Мои измерения над As носят предварительный характер (Б. неопубликовано), однако сделано уже достаточно, чтобы показать, что As тоже ненормален. Мышьяк имеет весьма резко выраженные кристаллические свойства, а потому для него требуются измерения над монокристаллами. До сих пор мне еще не удалось получить монокристаллы мышьяка надлежащего размера. Мышьяк отличается от Bi и Sb тем, что он обладает второй модификацией, устойчивой под высоким давлением; давление перехода при комнатной температуре находится вблизи 5500 кг/см^2 . Это видоизменение мышьяка можно рассматривать как аналогию модификации висмута, при высоких давлениях, существование которой можно предполагать по аналогии с водой, вследствие ненормального расширения Bi при затвердевании; эта форма Bi, впрочем, еще ни разу не наблюдалась экспериментально. Результаты измерений As при давлениях, превышающих давление перехода, оказались весьма непостоянными. Вероятное истолкование результатов, относительно которых можно найти подробные сведения в соответствующей статье, заключается в том, что коэффициент давления для сопротивления для некоторых направлений в монокристалле может быть величиной положительной, а для других — отрицательной, что вполне согласуется с поведением As при высоких давлениях. Измерения сжимаемости модификации, существующей при низких давлениях, показали, что сжимаемость значительно изменяется с изменением направления, так что изменения в коэффициенте давления для сопротивления не должны вызывать никакого удивления. Получить воспроизводимые результаты, характеризующие влияние давления на сопротивление модификации высокого давления, оказалось невозможным. Очевидно для мышьяка еще предстоит проделать дальнейшие исследования.

Выше As в периодической таблице элементов стоит ванадий; влияние давления на сопротивление этого металла еще не изучено. Выше ванадия стоит фосфор. Как желтый, так и красный фосфор являются непроводниками электричества, между тем как черный фосфор является примерно таким же проводником, как и графит. В отношении черного фосфора влияние давления на сопротивление достаточно изучено. Черный фосфор

является аномальным ввиду того, что у него эффект достигает огромной величины; сопротивление уменьшается с давлением, но величина эффекта оказывается совершенно исключительной, так как при 0° сопротивление под давлением в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ составляет менее 3% сопротивления при атмосферном давлении. Черный фосфор не обнаруживает никаких других неправильностей, и его сопротивление представляет собою однозначную функцию как температуры, так и давления. Кривая зависимости сопротивления от давления обнаруживает нормальную кривизну, как оно и должно быть, раз кривая не имеет точки перегиба. Удельное сопротивление черного фосфора при нуле и при атмосферном давлении равняется $1,00 \text{ ом/см}^3$ и $3 \cdot 10^{-2}$ при 0° и при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$. Таким образом действие давления заключается в том, чтобы как бы приблизить порядок величины сопротивления к сопротивлению металлов; впрочем, до сопротивления металлов остается еще довольно большой интервал, поскольку сопротивление металлической ртути, как известно, порядка 10^{-4} . Приближение к сопротивлению металлов несколько ускоряется по мере повышения давления; при 0° первые $6\,000 \text{ кг/см}^2$ понижают сопротивление до $20,4\%$ от первоначального значения, а вторые $6\,000 \text{ кг/см}^2$ дают дальнейшее понижение до $14,5\%$ от сопротивления при давлении в $6\,000 \text{ кг/см}^2$. Неметаллический характер сопротивления при обычных условиях усматривается далее и из температурного коэффициента, который представляет собою отрицательную величину. Но и здесь под влиянием давления черный фосфор перемещается в направлении, характерном для металлов; при атмосферном давлении повышение температуры от 0 до 100° понижает сопротивление до $0,420$ первоначального значения при 0° , тогда как при $12\,000 \text{ кг/см}^2$ соответствующее снижение составляет лишь $0,704$.

Таким образом мы видим, что четыре элемента, помещающиеся в 5-м столбце таблицы, а именно Bi, Sb, As и P, представляют значительную аномалию в отношении влияния давления на сопротивление. Другие элементы того же столбца Nb, Pr и Ta, повидимому, ничем особенным не отличаются.

В 6-м столбце можно, пожалуй, назвать Se ненормальным элементом. Se исследовался Монтеном¹¹ под давлением до $3\,000 \text{ кг/см}^2$, причем обнаружилось огромное уменьшение сопротивления, так что сопротивление составляло $0,005 - 0,02$ первоначального значения. Однако известно, что явления, наблюдаемые у Se, чрезвычайно сложны благодаря существованию двух или более твердых фаз, которые могут одновременно при

существовать в различных соотношениях. Монтен отметил значительное постоянное снижение сопротивления; в конечном итоге сопротивление колебалось между 0,5 и 0,2 от первоначального значения, откуда видно, что он не имел дела с одним строго определенным веществом и что полученные им результаты трудно истолковать.

Четвертый столбец таблицы элементов содержит несколько ненормальных веществ. Достаточно чистый углерод получить довольно трудно, и полученные мною результаты могут рассматриваться лишь как предварительные. В аморфном состоянии, в виде угля для вольтовой дуги, углерод дает уменьшение сопротивления под давлением. С другой стороны, два экземпляра графита — один рыночный графит фирмы Ачесон (Acheson Co.) и другой графит — особо чистый, изготовленный в исследовательской лаборатории этой фирмы, обнаружили повышение сопротивления под влиянием давления. Оба экземпляра дали разные результаты, причем у первого сопротивление поднялось на 4,5% под давлением в 12 000 кг/см², а у второго на 2%. Следовало бы произвести особые опыты над монокристаллами графита.

Кремний, помещающийся в 4-м столбце под углеродом, по видимому, является нормальным и имеет отрицательный коэффициент давления, равный $-12 \cdot 10^{-6}$. Однако исследованный образец Si был не вполне чист. Ti, стоящий под Si, мне удалось добыть лишь в виде куска неудобных размеров и, вероятно, невысокой степени чистоты. Влияние давления на него было весьма незначительно и, по видимому, носило положительный характер; однако нет никаких оснований не допускать возможности обратного влияния давления на чистый металл. Единственный измеренный элемент в этом столбце, являющийся сколько-нибудь ненормальным, — это Se. Se обладает второй модификацией, появляющейся под высокими давлениями, причем давление перехода равняется приблизительно 7600 кг/см² при 30° и 9400 кг/см² при 75°. Сопротивление модификации Se, существующей при низком давлении, ненормально в том отношении, что оно возрастает с увеличением давления; возрастание подчиняется линейному закону в пределах ошибок наблюдений с коэффициентом $+4,42 \cdot 10^{-6}$ при 30° и $2,77 \cdot 10^{-6}$ при 75°. Изменение коэффициента давления в зависимости от температуры больше обычного. Модификация, появляющаяся при высоких давлениях, нормальна, с коэффициентом давления, равным приблизительно $-14 \cdot 10^{-6}$. Ненормальности модификации, существующей при низких давлениях, не ограничиваются сопротивле-

нием, но ненормальным является и коэффициент всестороннего сжатия как в отношении его изменений в зависимости от давления, увеличивающихся с повышением давления, так и в отношении температурного эффекта.

В третьем столбце единственным ненормальным элементом является Ga; ненормальность заключается, однако, не в изменении сопротивления, а в том, что Ga принадлежит к числу тех немногих веществ, которые плотнее в жидком состоянии, чем в твердом, так что температура плавления понижается с повышением давления. Несмотря на эту аномалию объема, указывающую на какую-то необычную особенность в строении решетки твердой фазы, в сопротивлении как жидкой, так и твердой фазы Ga не наблюдается никакой ненормальности ни в отношении направления кривизны, ни в отношении знака. Первоначальный коэффициент давления для твердой фазы при 0° равен $-2,5 \cdot 10^{-6}$, а для жидкой при 30° — $6,5 \cdot 10^{-6}$. То, что давление оказывает более сильное действие на жидкую фазу, чем на твердую, вполне нормально; однако столь большая разница, пожалуй, необычна.

Во втором столбце наблюдаются несколько ненормальных элементов. Предполагалось, что Be, первый элемент столбца, окажется аномальным по причине химической близости к другим ненормальным элементам, однако это предположение не оправдалось. Кальций, третий элемент столбца, ненормален в том отношении, что его сопротивление возрастает с давлением. При 0° средний коэффициент в интервале давлений $12\,000 \text{ кг/см}^2$ равняется $+12,9 \cdot 10^{-6}$. Кривизна имеет нормальное направление, т. е. сопротивление растет ускоренным темпом при более высоких давлениях. Влияние температуры приблизительно обычно — средний температурный коэффициент между 0 и 100° понижается, начиная от $0,00333$ при атмосферном давлении до $0,00311$ при $12\,000 \text{ кг/см}^2$, — понижение небольшое, но все же несколько больше обычного.

Стронций, следующий за Ca щелочноземельный металл, обладает весьма большим положительным коэффициентом давления для сопротивления, фактически даже, пожалуй, самым большим из наблюдаемых до сих пор, так как действие давления в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ повышает сопротивление на $81,6\%$. Направление кривизны — нормальное, такое же, как у Ca. Далее, наблюдается необыкновенно большое изменение коэффициента давления с повышением температуры; средний температурный коэффициент в интервале от 0 до 100° при атмосферном давлении равняется $0,00383$, а при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ — $0,00275$.

Температурное влияние заставляет первоначальный коэффициент давления весьма быстро падать с повышением температуры. Таким образом вполне допустимо, что при какой-то температуре выше 200° первоначальный коэффициент давления для сопротивления может стать вместо положительного отрицательным; это было бы сопряжено с явлением минимума сопротивления при давлении ниже этой температуры. То же наблюдается и у Са, но в значительно меньшей степени, так что температура, при которой можно было бы ожидать минимума, окажется, повидимому, гораздо выше.

За Sr следует другой щелочноземельный элемент — Ва. Судя по последовательности Са — Sr я ожидал, что у него будет наибольший положительный коэффициент давления. Достать образец Ва высокой степени чистоты оказалось нелегко, и лишь после нескольких лет ожидания мне посчастливилось получить образец чистейшего бария от профессора Сиракузского университета доктора Кинга (A. J. King). Легко представить себе мое разочарование, когда первые измерения показали уменьшение сопротивления с повышением давления. Это почти окончательно излечило меня от соблазна предсказывать влияние давления на сопротивление того или другого металла на основании его положения в периодической системе элементов. Однако вскоре мне удалось сделать ряд чрезвычайно интересных наблюдений над барием, причем выяснилось, что он дает минимум сопротивления с повышением давления. При 0° этот минимум оказывается под давлением 8100 кг/см^2 , а при 75° — под давлением 9600 кг/см^2 . Изменение сопротивления невелико по сравнению как с Sr, так и с Са; при 0° сопротивление у минимума равняется 0,9764. Влияние температуры таково, что температурный коэффициент, равный 0,00584 при атмосферном давлении, при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ падает до 0,00527.

В первом столбце таблицы стоит группа из пяти щелочных металлов. Уже давно было известно, что они по своим свойствам отличаются от других элементов. Так, они имеют исключительно большой атомный объем и большую сжимаемость. В частности, Cs имеет гораздо больший коэффициент сжатия, чем даже вода. Естественно было бы ожидать необычного влияния давления на сопротивление. Первые исследования в этом направлении были произведены над Na, причем обнаружилось лишь необычно большое понижение сопротивления, что может быть поставлено в тесную связь с сжимаемостью. Далее, измерения над K обнаружили еще большее понижение,

что было, впрочем, неудивительно ввиду еще большей сжимаемости К. Затем был подвергнут испытанию Li, и неожиданно (ввиду уже обнаруженного у Na и K отрицательного эффекта) было найдено, что его сопротивление возрастает под действием давления. Направление кривизны было нормально, а коэффициент давления оказался почти независимым от температуры. Средний коэффициент в интервале $12\,000\text{ кг/см}^2$ равняется $+7,7 \cdot 10^{-6}$, а первоначальный коэффициент приблизительно на 10% ниже. Затем был исследован жидкий литий. Для этого потребовались особые технические приемы вследствие исключительно большой химической активности жидкого Li. Примененный в данном случае метод заключался в том, что жидкий Li помещался в тонкостенный капилляр из сплава железа с никелем и кобальтом с высоким сопротивлением, вслед за чем измерялось общее сопротивление под давлением как капилляра, так и образца лития, а затем вносились поправки на сопротивление капилляра при соответствующем давлении, что устанавливалось при помощи отдельного опыта. Оказалось, что сопротивление жидкости также увеличивается под влиянием давления, причем коэффициент, равный $+9,27 \cdot 10^{-6}$, был независим от давления и температуры в пределах ошибки порядка менее 1% . Таким образом влияние давления на жидкую фазу оказывается больше, чем на твердую, что соответствует также большему коэффициенту сжатия. Ясно, что механизм положительного коэффициента давления должен быть иным у Li, чем у Bi, в том отношении, что у последнего он как-то связан со строением решетки и изменяет свой знак на обратный при плавлении твердой фазы, в то время как у Li коэффициент положительный как у твердой, так и у жидкой фазы и оказывается больше в последнем случае.

Следующим из элементов был изучен Cs. Прежде всего тут возникли некоторые технические затруднения. Обычно при исследовании электрических свойств щелочных металлов их для опыта заключают в стеклянные капилляры вследствие их чрезвычайной химической активности. При этом в твердом металле могут возникать серьезные внутренние напряжения благодаря неравномерности деформаций металла и стекла. Это было источником существенных ошибок в прежних измерениях температурного коэффициента сопротивления щелочных металлов при атмосферном давлении, но когда была сделана попытка измерить коэффициент давления для сопротивления этих металлов, заключенных в стеклянные капилляры, ошибка оказалась настолько значительной, что от этого способа пришлось отка-

заться. Затем для опытов стали применять неизолированные проволоки из щелочных металлов; эти проволоки изготовлялись путем штамповки с вытяжкой, причем клеммы присоединялись к ним посредством пропускания через них тонких серебряных проволок; при работе требовалась исключительная осторожность вследствие механической мягкости и химической активности испытуемых материалов. Работать с Cs оказалось труднее, чем с другими элементами, так как этот металл значительно мягче остальных четырех из той же группы и, кроме того, отличается наибольшей химической активностью. Другое затруднение заключалось в том, что Cs трудно добыть в достаточно чистом виде. Cs, и в меньшей степени Rb, обладает редким свойством растворять свою собственную окись, так что приготовление этих элементов требует особенной тщательности, а именно повторной перегонки при возможно низкой температуре. Первые попытки измерить коэффициент давления для Cs обнаружили аномалию при высоких давлениях, которая была истолкована как появление новой модификации. Лишь после повторных попыток удалось получить хорошо воспроизводимые результаты, и можно было с несомненностью установить, что аномалия возникала при высоких давлениях благодаря довольно резкому минимуму сопротивления при давлении всего лишь в 4000 кг/см^2 . Первоначальное понижение сопротивления с давлением оказывается больше, чем у каких-либо других металлов, подвергавшихся измерению, составляя приблизительно 22% на каждые 1000 кг/см^2 — цифра, которая лишь не намного меньше соответствующей цифры для черного фосфора. Кривизна настолько велика, что при давлении в 4000 кг/см^2 , где достигается минимум, сопротивление составляет лишь $0,71$ первоначальной величины; отсюда кривая поднимается несколько менее быстрым темпом, достигая первоначального сопротивления при давлении приблизительно в $12\,000 \text{ кг/см}^2$. Давление, при котором получается минимум, является функцией температуры, будучи равным 4000 кг/см^2 при 0° и 5600 кг/см^2 при 100° . Вследствие особенностей кривой плавления оказалось невозможным измерить сопротивление жидкого металла при давлении достаточно высоком для того, чтобы достигнуть минимума, но простая экстраполяция указывает на то, что жидкость проявляет данные эффекты с таким же успехом, как и твердый металл при температурах несколько выше, примерно 140° . Вследствие этого, повидимому, нет никаких оснований предполагать, что появление минимума имеет какую-нибудь существенную связь со структурой решетки.

Rb был сначала измерен до давлений в $12\,000\text{ кг/см}^2$. При этих условиях его сопротивление уменьшается, причем первоначальная скорость этого уменьшения больше, чем у K, но и кривизна также больше, так что кривые пересекаются между 1000 и 2000 кг/см^2 ; при $12\,000\text{ кг/см}^2$ сопротивление Rb падает до $0,36$ первоначальной величины, в то время как сопротивление K составляет $0,27$.

В этой стадии исследования было собрано достаточно данных, так что стал намечаться уже и некоторый общий вывод. Лишь за одним маловажным исключением особой ориентации в одном ненормальном кристалле, кривая зависимости сопротивления от давления всегда оказывалась выпуклой по направлению к оси давления, — безразлично, увеличивалось ли или уменьшалось сопротивление. Это обстоятельство наряду с наличием минимума для Ba и Cs, естественно, выдвинуло вопрос, не обладает ли вообще сопротивление всех металлов способностью увеличиваться с давлением, если только удастся поднять давление до надлежащей высоты. Это означало бы, что все металлы, сопротивление которых первоначально понижается, должны пройти через минимум. Наиболее многообещающую возможность в смысле нахождения минимума представляет, очевидно, Rb ввиду его высокой степени сжимаемости и близкого родства с Cs. Экспериментальные результаты при давлениях до $12\,000\text{ кг/см}^2$ показали, что такой минимум в пределах осуществимых давлений далеко не невозможен. Ввиду этого был сконструирован специальный аппарат для достижения значительно более высоких давлений, и после нескольких попыток минимум для Rb был найден при давлении в $17\,800\text{ кг/см}^2$, причем сопротивление при 30° составляло $0,310$ от первоначального значения. Повторение опытов с калием вплоть до давления в $19\,000\text{ кг/см}^2$ не дало для него искомого минимума, но экстраполяция, которая может быть произведена с достаточной уверенностью в успехе, указывает почти с полной несомненностью на наличие минимума вблизи давления в $23\,500\text{ кг/см}^2$, где сопротивление, вероятно, равняется $0,175$ от первоначальной величины. Подобная же экстраполяция в отношении новых измерений над Na до $19\,000\text{ кг/см}^2$ указывает, хотя и с меньшей несомненностью, но все же с высокой степенью вероятия, на существование минимума близ давления в $28\,000\text{ кг/см}^2$, где сопротивление, вероятно, составляет $0,442$ первоначального значения. Поэтому может быть сделан общий вывод, что в конце концов у пяти щелочных металлов при высоких давлениях сопротивление увеличивается с повышением

давления. Судя по тому, что происходит с Cs, шансы на вероятность обратного соотношения при еще более высоких давлениях должны быть весьма ничтожны. Крайне соблазнительно распространить этот общий вывод на все прочие металлы и предположить, что при достаточно высоких давлениях сопротивление увеличивается с давлением и у них. Такое предположение находит себе поддержку в характере поведения трех металлов: Ca, Sr и Ba. На самом деле явления у этих трех металлов вполне согласуются со своеобразной зависимостью между сопротивлением, давлением и температурой, которая иллюстрируется рис. 71.

То, что происходит с различными металлами в пределах обычных давлений и температур, можно себе легко представить, если выделить из семейства кривых диаграммы в разных местах небольшие отрезки, различные для разных металлов.

Интересно уяснить себе, при каких давлениях можно ожидать появления минимума у других металлов. Приближенный ответ на этот вопрос дает экстраполяция по формуле второй степени, которая лучше всего изображает результаты, полученные в пределах экспериментального интервала. Из всех исследованных металлов такое давление будет самым низким у индия, равняясь приблизительно $40\,000\text{ кг/см}^2$, за ним следуют Tl, Be и Mg с давлениями порядка $50\,000\text{ кг/см}^2$. На основании известных расхождений полученных результатов измерений с формулой второй степени можно почти с уверенностью сказать, что давление для минимума, полученное экстраполированием из такой формулы, является слишком малым, так что возможность найти такой минимум у какого-либо из до сих пор исследованных металлов на самом деле чрезвычайно невелика.

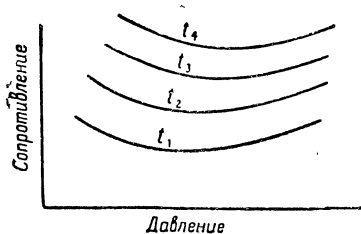


Рис. 71. Соотношение между давлением, температурой и сопротивлением всех металлов (элементов), изученных по настоящее время, должно соответствовать именно такому характеру кривых.

Кристаллы. Характерных для кристаллов явлений можно ожидать только от металлов с некубической решеткой, так как кристалл кубической системы изотропен в отношении сопротивления. Влияние давления на сопротивление некубических металлов было исследовано лишь в отношении немногих случаев, а именно: Zn, Cd, Sn, Sb и Bi. За исключением Sb, наибольшее сопротивление этих металлов наблюдается всегда

в направлении, перпендикулярном к плоскости наибольшей спайности, т. е. именно в том направлении, в котором атомы дальше всего отстоят друг от друга. Точно так же и коэффициент сжатия оказывается наибольшим в направлении, перпендикулярном к плоскостям, наиболее удаленным друг от друга, причем исключений в данном случае не имеется. Это различие коэффициента сжатия может быть значительным, как например у Zn, который обладает в семь раз большей сжимаемостью в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, чем в направлении, параллельном к ней, или же она может быть сравнительно ничтожной, как у Sn, где коэффициенты отличаются всего на 12%. Можно было бы ожидать разницы в коэффициенте давления для сопротивления в различных направлениях такого же характера, что и разница сжимаемости и удельного сопротивления. Это на самом деле наблюдается у „нормальных“ металлов, т. е. у Zn, Cd и Sn. Коэффициент давления оказывается отрицательным во всех направлениях, и числовое его значение является наибольшим в направлении, перпендикулярном к плоскости спайности, т. е. в том самом направлении, в котором коэффициент сжатия и удельное сопротивление также являются наибольшими. Коэффициент давления в разных направлениях у всех этих трех металлов, повидимому, более тесно связан с сжимаемостью, чем с удельным сопротивлением, хотя вариации коэффициента давления в зависимости от направления не столь уже велики, как в отношении коэффициента сжатия. Так, например, у Zn и Cd, удельное сопротивление которых не изменяется с направлением в сколько-нибудь значительной степени, в то время как коэффициент линейного сжатия изменяется, увеличиваясь соответственно в шесть или семь раз, коэффициент давления для удельного сопротивления колеблется от —10,87 до —6,65 у Zn и от —13,1 до —8,7 у Cd. С другой стороны, у Sn коэффициент сжатия меняется только на 12%, и, хотя тут и наблюдается изменение удельного сопротивления, достигающее 50%, коэффициент давления для сопротивления варьируется лишь от —10,96 до —10,28. Во всех этих трех случаях влияние давления заключается в том, чтобы по возможности устранить различие между разными направлениями в отношении сопротивления. Но у Bi наблюдается как раз обратное: его коэффициент сжатия в направлении, перпендикулярном к плоскости спайности, оказывается в 2,5 раза больше, чем в параллельном к ней, так что при высоких давлениях разность расстояний между атомами в этих двух взаимно перпендикулярных плоскостях понемногу сглаживается; тем не менее коэффициент

давления, являющийся положительным, оказывается в три раза больше в направлении, перпендикулярном к плоскости спайности, чем в параллельном направлении, так что большая величина сопротивления в направлении наибольшего расстояния между атомами при высоких давлениях становится особенно заметной. В самом деле, мы уже говорили, что это отношение увеличивается с 1,275 при атмосферном давлении до 1,48 при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$. У Sb сопротивление вначале аномально мало в направлении наибольшего расстояния между атомами. Коэффициент линейного сжатия в этом направлении в три раза больше, чем под прямым углом к нему. Выше мы видели, что влияние давления на Sb при высоких давлениях такое же, как и на висмут.

Жидкие металлы. В отношении жидких металлов влияние давления было измерено лишь в немногих случаях; затруднение заключалось в том, чтобы сочетать одновременное действие высоких давлений с действием высоких температур. Во всех случаях, кроме Li, сопротивление в жидком состоянии уменьшается с повышением давления. Вообще наблюдается резкая разница между влиянием давления на жидкий и на твердый металл. Положительная величина коэффициента давления у жидкого Li почти на 33% больше, чем положительный коэффициент у твердого металла. Отрицательные величины коэффициентов у Na и K в жидком виде численно несколько больше, чем соответственные коэффициенты тех же металлов в твердом виде, в то время как для Rb и Cs соотношение, вероятно, является обратным, хотя утверждать это с уверенностью трудно ввиду ненадежности произведенного пересчета измеренного сопротивления в удельное. У Ga при равных условиях коэффициент давления для твердой фазы в 2,5 раза меньше, чем для жидкой, между тем как у ртути наблюдается обратное, и коэффициент давления для твердой фазы численно больше, чем для жидкой. В тех случаях, где оказалось возможным произвести измерения с точностью, достаточной для установления направления кривизны, выяснилось, что кривая давления сопротивления для жидких металлов выпукла в направлении оси давления так же, как и для твердых фаз. Между кривизной на диаграммах для твердого и для жидкого металла нет обязательной связи; так, кривизна для твердого Ga значительно больше, чем для жидкого, тогда как у K наблюдается обратное явление. Температурный коэффициент сопротивления для жидких металлов при атмосферном давлении не будет обязательно порядка $\frac{1}{T}$, как у твердых металлов, но

в ряде случаев оказывается гораздо меньшим. Поэтому можно было бы ожидать большего изменения эффекта давления с температурой или температурного эффекта с давлением, чем то, которое наблюдается у твердых металлов. Мы располагаем лишь весьма скудными данными по этому вопросу, однако нам известно, что температурный коэффициент для жидкого Na уменьшается с давлением гораздо больше, чем для твердой фазы, в то время как температурный коэффициент жидкого Li почти не зависит от давления, и вместе с тем можно с некоторою вероятностью предположить, что температурный коэффициент жидкого Bi повышается с возрастанием давления:

Резюмируя относительно коэффициентов давления для жидких металлов, можно сказать, что хотя, повидимому, тут нет заметной тенденции к однотипности явлений, тем не менее отмечается, что во многих случаях сопротивление жидких фаз слабее реагирует на изменение давления, чем сопротивление твердых фаз, что выражается в том, что коэффициент жидкой фазы либо меньше такового твердой фазы, либо у него наблюдается более медленный характер изменений под влиянием давлений.

Характер изменения относительного сопротивления твердой и жидкой фаз вдоль кривой плавления представляет совершенно исключительный интерес. Прежде всего стоит вспомнить о том уже хорошо известном факте, что направление, в котором меняется сопротивление при плавлении металла, является также направлением и объемных изменений. Если металл расширяется при плавлении, что является нормальным, то его удельное сопротивление тоже возрастает, а если металл расширяется при затвердевании, то сопротивление у жидкой фазы будет меньше, чем у твердой. Это правило не имеет исключений. Ga и Bi до настоящего времени считались единственными известными нам металлами, принадлежащими ко второй категории; данные относительно сурьмы, повидимому, еще не вполне точно установлены. Мне удалось дополнить список веществ, подчиняющихся этому закону, внося в него Li. Это представляет существенный интерес вследствие положительного знака коэффициента давления твердой фазы Li. В отношении величины изменения сопротивления при плавлении был выдвинут целый ряд теоретических предположений; неточность опытных результатов открыла здесь значительный простор для разнообразных гипотез. Так, например, некоторые теоретические соображения были построены на предположении, что отношение сопротивления жидкой фазы к сопротивлению твердой представляет собою целое число. Правда, соответствующие величины имеют тенденцию группироваться

вокруг 2, но теперь вполне установлено, что в пределах допустимой ошибки отношение на самом деле не выражается в виде целого числа.

Исследования под давлением выявили один интересный факт а именно, что отношение сопротивления жидкой фазы к сопротивлению твердой может быть более или менее постоянной характеристикой для данного вещества, не подвергающейся существенному изменению по мере изменения давления и температуры вдоль кривой плавления. В настоящее время мы располагаем числовыми данными, определяющими отношение между сопротивлением жидкой фазы и сопротивлением твердой вдоль кривой плавления для восьми металлов. Для Li точность была недостаточна для того, чтобы можно было себе позволить что-либо большее, чем утверждение, что это отношение существенно не изменяется в пределах давлений до 8000 кг/см^2 . Для Na при атмосферном давлении это отношение составляет 1,45 и падает до 1,36 при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$; для K это отношение составляет 1,56 при атмосферном давлении, причем это отношение при давлении в 9700 кг/см^2 падает лишь до 1,55; для Rb отношение сопротивлений падает от значения 1,612 при атмосферном давлении до 1,071 при 3425 кг/см^2 ; для Cs оно поднимается от начальной величины 1,660 до 1,695 при 3790 кг/см^2 давления.

Для ртути я определил отношение сопротивления жидкой и твердой фаз в точке плавления при 0° и давлении в 7640 кг/см^2 в 3,345. Я не производил измерений при какой-либо другой температуре, но имеются величины, полученные другими исследователями. Оннес¹⁴ нашел 4,22, Кальете и Буги¹⁵ 4,08, а Вебер¹⁶ 3,8, причем последняя цифра приводится им как средняя величина из шести измерений; все наблюдения производились при нормальной температуре затвердевания при атмосферном давлении. Ошибка настолько велика, что единственное, что мы можем сказать, исчерпывается тем, что изменение отношения вдоль кривой плавления невелико и, вероятно, идет в направлении постепенного уменьшения с повышением давления. Два ненормальные металла Bi и Ga дают почти аналогичную картину. Под давлением в 7000 кг/см^2 я нашел отношение сопротивления жидкой фазы Bi к сопротивлению твердой его фазы равным 0,45, а Нортруп и Шервуд (Northrup a. Sherwood)¹⁷ при атмосферном давлении определили это отношение в 0,43. Вероятно, это отношение можно считать в пределах ошибки опыта постоянным. Для Ga я определил это отношение при атмосферном давлении как 0,58, а при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ —0,61.

Эти величины опять-таки, вероятно, можно рассматривать как постоянные в пределах возможных ошибок. Надо полагать, что только что приведенные величины для Hg, Bi и Ga не столь показательны, как таковые для щелочных металлов, вследствие того, что они не кристаллизуются в кубической системе.

Эти результаты, указывающие на характерный, почти постоянный рост сопротивления для каждого металла, когда правильная структура решетки заменяется хаотической структурой жидкости, должны, повидимому, иметь известную теоретическую ценность.

Сопротивление сплавов под давлением. Данная тема до сих пор еще не была сколько-нибудь серьезно и систематически освещена; в литературе имеются разнообразные отдельные наблюдения над влиянием давления на сопротивление различных сплавов; некоторые из них были сделаны в целях последующего использования того или другого сплава в аппаратуре для высоких давлений. Так, мы имеем ранние наблюдения Хвольсона над латунью, Лизелля, Лафая и Люссана над манганином, Лизелля над сплавом Pt—Ir и нейзильбером и несколько моих наблюдений над двумя рыночными сплавами Ni—Cr, тремя сплавами Ni—Cr—Fe и одним рыночным сплавом Cu—Mn—Al. Фактически единственными систематическими работами в данной области являются: работа Лизелля над тремя сплавами Cu—Mn с процентным содержанием Mn до 7,5%; работа Бекмана над сериями сплавов Cd—Pb и Ag—Au во всевозможных процентных соотношениях сплавов Au—Ni с процентным содержанием Ni до 14%; Эффорда (Ufford)¹⁸ с моей аппаратурой над полной системой сплавов Li—Sn, Ca—Pb и Bi—Sn; Оппенгеймера (Б. 65, стр. 331) с моей аппаратурой над системой сплавов Cu—Ni вплоть до 50% содержания Ni и, наконец, мои собственные работы над полной системой сплавов Fe—Co и Fe—Ni. Работы, выполненные Лизеллем и Бекманом, охватили интервал давлений до 2000 или 3000 кг/см² и были проведены при одной температуре; работы, произведенные с моими приборами, охватили обычный ряд давлений до 12000 кг/см², и в большинстве случаев измерения были проведены при двух температурах, причем получены некоторые данные о температурном коэффициенте давления.

Как и следовало ожидать, результаты получились весьма сложные, и при малом количестве имеющегося в нашем распоряжении материала можно сделать лишь очень немного выводов. Однако существует один общий вывод, который не допускает исключений. Этот общий вывод подсказан тем наблюдением,

что положительные коэффициенты давления гораздо чаще встречаются у сплавов, чем у чистых металлов. Мы прежде всего имеем в виду открытие положительного коэффициента марганца. Другими примерами могут служить все сплавы, входящие в серию Fe—Co, а также все сплавы Cu—Mn, исследованные Лизеллем.

Наш общий вывод сводится к тому, что первоначальное влияние добавления к чистому металлу некоторого другого металла заключается в алгебраическом увеличении коэффициента давления. Если коэффициент давления чистого металла является величиной отрицательной, как это обычно бывает, то это будет означать, что коэффициент сплава будет численно меньше, чем коэффициент чистого металла — вывод, совпадающий с результатами всех моих опытов. Тот же результат получается даже тогда, когда коэффициент одного из чистых металлов — величина положительная. Сплавы, исследованные Эффордом, были подобраны с таким расчетом, чтобы пролить некоторый свет на процесс, обуславливающий появление положительного коэффициента давления, и надлежит отметить, что в каждой паре его трех сплавов один из металлов имел положительный коэффициент. Эффорд пришел к довольно неожиданным результатам, а именно, что коэффициент Bi увеличивается с добавлением небольших количеств Sn, коэффициент которого сам по себе является отрицательным. Те пределы, в которых это явление обнаруживается у Bi, чрезвычайно ограничены: достаточно добавить лишь 0,25% Sn, как коэффициент снизится до величины, меньшей соответствующего значения для чистого Bi. Те же явления обнаруживаются у Ca и Li с тою только разницей, что пределы колебания состава, при котором сплав имеет больший положительный коэффициент, чем коэффициент чистого металла, тут значительно шире; эти пределы достигают 12 атомных процентов Sn, добавляемого к Li, и 20 атомных процентов Pb, добавляемого к Ca. Это уже само по себе подтверждает в достаточной мере тот вывод, который был сделан нами ранее, а именно что характер положительного коэффициента у Ca и у Li иной, чем у Bi.

Продолжая наше общее описание данных явлений, заметим, что мы вправе были бы ожидать особенно простого поведения у сплавов, две компоненты которых не смешиваются между собой, и сплав представляет просто механическую смесь микроскопических зерен определенного состава. Мы имеем два резко выраженных примера таких сплавов: полная система сплавов Cd—Pb Бекмана и система Sn—Bi Эффорда с атомным процентным содержанием Sn между 2 и 90%. В каждом отдельном случае коэффициент давления промежуточных членов серии

сплавов близок к линейной функции, т. е. оказывается почти аддитивным к коэффициентам давления конечных членов данной серии. Если же, однако, компоненты сплава образуют твердые растворы, то зависимость коэффициента давления от состава оказывается далеко не линейной, как это можно было ожидать на основании других свойств.

Далее мы можем сделать еще одно приблизительное обобщение, заключающееся в том, что существует некоторый, довольно грубый, параллелизм между коэффициентом давлений для сопротивления и удельным сопротивлением; это особенно бросается в глаза у сплавов Fe—Ni. Бекман нашел, что коэффициент давления сплавов Au—Ni и Au—Ag представляет собой линейную функцию электропроводности в значительном интервале концентраций.

В известном отношении то, что происходит с этим сплавом, вполне понятно с точки зрения волновой механики. Сопротивление согласно этой точке зрения представляет собой явление рассеяния волн электронов. В совершенно правильной решетке рассеяния волн электронов не наблюдается, и сопротивление соответственно весьма мало, но если благодаря температурному движению или вторжению посторонних атомов возникают не правильности, то рассеяние, а следовательно, и сопротивление, увеличиваются. Эта качественная точка зрения составляет часть одной теории, которую я заинтересовался еще до развития волновой механики; я представлял себе дело так, что здесь сопротивление связано с отсутствием полной „пригнанности“ между смежными атомами. Ясно, что подобное представление, связывающее сопротивление с не правильностями в строении, сразу дает объяснение тому факту, что сопротивление сплава, вообще говоря, больше сопротивления каждого из компонентов, взятого в чистом виде. Больше того, наша теория объясняет алгебраическое увеличение коэффициента давления, когда к чистому металлу добавляют некоторый другой металл. Вопрос сводится к чисто геометрическим отношениям. При низких давлениях получается качественно вполне удовлетворительная картина различных явлений давления, если мы предположим, что атомы в этом случае почти не деформируемы. На самом деле атомы удерживаются на некотором расстоянии один от другого междуатомными силами, и первым результатом увеличения давления будет уменьшение междуатомного пространства и соответственное сближение атомов, благодаря чему при низких давлениях способность атомов деформироваться играет сравнительно меньшую роль, чем при высоких давлениях. Теперь вообразим решетку чистого металла, в которой объем атомов

составляет 75% всего объема, а междоатомное пространство — 25%. Заменяем некоторые из этих атомов атомами другого металла с объемом, хотя бы на 10% большим; посторонние атомы внесут неправильность в структуру, но этот факт может быть сравнительно маловажным ввиду достаточного размера свободного пространства для атомной перегруппировки. Теперь подвергнем решетку внешнему давлению, достаточному для уменьшения свободного пространства. Тогда пространство, сглаживающее неправильности, естественно, станет меньше, и сопротивление возрастет, т. е., на чисто геометрических основаниях, можно считать, что давление как бы подчеркивает те неправильности, которые обусловлены несоответствием двух рядов атомов, вследствие чего коэффициент давления возрастает.

Казалось бы поэтому, что с этой точки зрения проблема положительного коэффициента давления сплавов становится более или менее понятной. Однако было большим разочарованием, когда оказалось, что измерения Эффорда, произведенные им над сплавами металлов с положительными коэффициентами, не пролили достаточно яркого света на основной вопрос: почему рассеяние волн электронов в чистом металле увеличивается с давлением. Единственный известный мне ответ на этот вопрос, данный на основе волновой механики, принадлежит Гаустону (Houston)¹⁹, который связывает это явление с ненормальным уменьшением сжимаемости при повышении давления. Однако это предположение не выдержало экспериментальной проверки в случае сплава инвара, при работе с которым оказалось, что коэффициент всестороннего сжатия с повышением давления изменяется в направлении, противоположном намеченному теоретически. Этот аргумент, впрочем, ослабляется тем, что инвар не является чистым металлом.

Каждый сплав, рассматриваемый в отдельности, обнаруживает под действием давления явления, весьма похожие на те, которые наблюдаются у чистых металлов. Изменение температуры не сильно отражается на коэффициенте давления и вообще при высоких давлениях сказывается меньше. Однако известно сравнительно большое количество исключений из правила, согласно которому кривая зависимости сопротивления от давления является выпуклой по направлению к оси давлений. Напомним, например, что среди чистых элементов единственным исключением из данного правила является модификация Се, существующая при низких давлениях. Среди сплавов Эффорд нашел, что изгиб кривой для сплавов Bi—Sn, содержащих до 6% Sn, является ненормальным, а я обнаружил то же явление в системе сплавов Fe—Ni, содержащих от 2 до 45% Ni. Такого рода

явление вполне согласуется с картиной, изображенной нами выше. Когда давление сближает атомы и приводит их в непосредственное соприкосновение, то прежнее отсутствие пригонки исчезает, так что при высоком давлении действие данного эффекта прекращается, и вместо усиления влияния давления, имевшего место у чистых металлов, мы имеем здесь другой процесс, а именно уменьшение влияния давления по мере повышения последнего. Таким образом в зависимости от относительной величины атомов и свободного пространства мы можем встретиться здесь с тем или другим процессом.

Особого внимания заслуживает один из исследованных Эффордом сплавов, а именно сплав $\text{Bi} - \text{Sn}$ с атомным процентным содержанием олова, равным 0,53. При 0° этот сплав сперва обнаружил повышение сопротивления, затем появился максимум, и в конце концов наступило снижение, достигшее при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ величины меньшей первоначального значения. Та же последовательность явлений наблюдалась и при уменьшении давления, однако при этом полной повторяемости явлений не наблюдалось, и максимум был значительно выше при опытах с уменьшением давления, чем при опытах с увеличением. Максимальное изменение сопротивления было порядка 2% . Такого рода явления не представляют собою ничего удивительного при критических составах сплавов. В обычных условиях Sn растворяется в Bi лишь в определенном интервале концентраций, за пределами которого наступает разделение на две фазы. Известно, что предел растворимости является функцией температуры, но он должен быть также и функцией давления. Очевидно, что сплав, который при низких давлениях является устойчивым в виде единой фазы, может разделиться на две фазы при более высоких давлениях и что вследствие медленности диффузии в твердом состоянии равновесие достигается очень медленно, так что измерения, произведенные при обыкновенных условиях, не дадут однозначных результатов. На основании подробного изучения кривых зависимости сопротивления от давления Эффорд пришел к заключению, что Sn с повышением давления становится менее растворимым в Bi , но что Bi в этих условиях становится более растворимым в Sn .

Различные химические соединения. По этому вопросу пока можно привести лишь очень немного данных, так как эта область является совершенно не изученной, особенно в отношении металлических соединений. Единственные известные мне измерения соединений, имеющих проводимость метал-

лов, — это несколько неопубликованных моих работ, выполненных недавно над TiC и TiN. Ван-Аркель (van Arkel) показал, что удельное сопротивление этих соединений того же порядка, что и сопротивление металлов, и, далее, что температурный коэффициент сопротивления является положительным. До $12\,000\text{ кг/см}^2$ я нашел, что сопротивление сплавов соединений линейно понижается с повышением давления, причем коэффициент давления для TiN равняется $-9,35 \cdot 10^{-7}$ при 30° и $-9,97 \cdot 10^{-7}$ при 75° , в то время как для TiC он равняется $-1,375 \cdot 10^{-6}$ при 30° и $1,35 \cdot 10^{-6}$ при 75° . Эти цифры относятся к тому же порядку величин, что и для многих металлов, так что давление не выявляет никаких особенностей.

Далее были измерены три соединения: AgS Монтенем (Monten) и FeS и Fe_2O_3 — Бекманом. Оба исследователя пользовались одним и тем же аппаратом, а интервал применявшихся ими давлений составлял около 3000 кг/см^2 . Монтен нашел для AgS очень большое понижение сопротивления; так, при давлении в 3000 кг/см^2 и комнатной температуре сопротивление составляло 0,0765 от соответствующей величины при атмосферном давлении, а при 0° и том же давлении оно равнялось 0,0589 от первоначального значения. Разумеется, значительная кривизна обнаружилась на кривой зависимости сопротивления от давления. Бекман нашел, что сопротивление FeS понижается, но это понижение было сравнительно невелико и обнаружило приблизительно линейную зависимость от давления. Среднее значение для коэффициента оказалось $-2,2 \cdot 10^{-6}$. Fe_2O_3 было исследовано в направлениях перпендикулярном и параллельном к тригональной оси; в обоих направлениях сопротивление понижается линейно с повышением давления, однако абсолютное значение коэффициента сопротивления несколько различно, так, в направлении, перпендикулярном к оси, коэффициент равняется приблизительно $-6,7 \cdot 10^{-6}$, а в параллельном направлении $-8,2 \cdot 10^{-6}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. WARTMANN, „Phil. Mag.“, **17**, 441 (1859).
2. O. CHWOLSON, „Bull. St. Pet. Acad.“, **27—28**, 187 (1881—1882).
3. H. TOMLINSON, „Trans. Roy. Soc.“, **174**, 1—172 (1883).
4. S. LUSSANA, „Nouv. Cim.“, **10**, 75 (1899); **5**, 305 (1903).
5. E. LISELL, Diss., Upsala (1902).
6. R. LENZ, Diss., Stuttgart (1882); Feibl., 6,802 (1882).
7. C. BARUS, Amer. Jour. Sci., **140**, 219 (1890).
8. A. de FOREST PALMER, ibid., **4**, 1 (1897); **6**, 451 (1898).
9. W. E. WILLIAMS, „Phil. Mag.“, **13**, 635 (1907).
10. A. LAFAY, C. R., **149**, 566 (1909).

11. F. MONTEN, Diss., Upsala (1909).
12. B. BECKMANN, Ups. Univ. Arsskrift (1911); „Mat. och Nat.“, **1**, 109.
13. B. BECKMANN, „Ark. Mat. Ast. Fys.“, **7**, No. 42 (1912); „Proc. Amst.“, **15**, 947, (1913) (c K. ONNES); „Phys. Zs.“, **16**, 59 (1915); „Ann. Phys.“, **46**, 481 and 931 (1915); „Phys. Zs.“, **18**, 527 (1917).
14. K. ONNES, „Kon. Akad. Wet. Proc.“, **4**, 113 (1911).
15. CAILETET et BOUTY, C. R., **100**, 1188 (1885).
16. WEBER, „Wied. Ann.“, **25**, 245 (1885); **36**, 587 (1888).
17. E. F. NORTHRUP and R. G. SHERWOD, „Jour. Frank. „Inst.“, p. 477 (Oct. 1816).
18. C. W. UFFORD, „Proc. Amer. Acad.“, **63**, 309 (1928).
19. W. V. HOUSTON, Zs. f. Phys.“, **48**, 449 (1928).

ГЛАВА X

ДЕЙСТВИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В 1891 г. Де-Кудр (Des Coudres)¹ доказал, что давление влияет на термоэлектрические свойства ртути. Его аппарат представлял собою простое приспособление из стеклянных трубок, а давление, доходившее до 2 атмосфер, получалось посредством ртутного столба. Он нашел, что термопара, одной ветвью которой является ртуть под давлением в 1 атмосферу, а другой — ртуть под давлением в 2 атмосферы, обладает электродвижущей силой в $4,4 \cdot 10^{-10}$ вольт на каждый градус разности температур между спаями, причем ток движется от несжатой ртути к сжатой. В 1902 г. Агрикола (Agricola)² продолжил работу Де-Кудра, расширив интервал давлений до 100 кг/см^2 в интервале температур от 0 до 100° . В этих пределах обнаружилась линейная зависимость от давления и температуры, причем найденный им коэффициент был таким же, как и у Де-Кудра. Агрикола исследовал также различные амальгамы. Оказалось, что добавления 2% Sn, Cd, Sb и Bi не вызывало существенных изменений в наблюдаемых явлениях, однако добавление таких же количеств Zn, K и Na увеличивало эффект втрое. В 1908 г. Вагнер (Wagner)³ опубликовал свои исследования над 15 металлами и несколькими сплавами при температурах от 0 до 100° и давлениях до 300 кг/см^2 . В этих пределах эффект оказался линейным. Для твердых тел влияние давления гораздо меньше, чем для жидкой ртути и, грубо говоря, достигает $5 \cdot 10^{-12}$ вольт на 1 градус и на 1 кг/см^2 давления. Вагнер сделал целый ряд выводов из своих измерений, как например относительно неприложимости классической электронной теории металлов к этим явлениям. Гёриг (Hörig)⁴ в 1909 г. исследовал жидкую ртуть и эвтектику Na — K под давлениями до 1400 кг/см^2 и при температурах до 150° . Он нашел, что влияние давления на оба вещества является линейным и почти тождественным для обоих: $2,37 \cdot 10^{-10}$ для первого и $2,32 \cdot 10^{-10}$ для второго. Цифра, найденная для Hg, оказалась

несколько больше, чем та, которую нашел Агрикола или Де-Кудр, но эта разница не имеет особого значения ввиду возможной экспериментальной ошибки. В 1912 г. Зигель (Siegel)⁵ для того чтобы определить влияние давления на жидкий Bi и Sn, расширил температурный интервал до 400°, но ему удалось работать только с давлениями до 50 кг/см². Он не смог установить какого-либо эффекта в жидком Bi и Sn, однако установил, что если таковой и существует, то он составляет менее чем 2% от эффекта ртути. Порядок величины оказывается тот же самый, что и найденный Вагнером для твердых металлов, поэтому существует предположение, что влияние давления на жидкие металлы почти такое же, как и на твердые. Зигелю удалось доказать, что величина эффекта у ртути почти удваивается с повышением температуры от 20 до 350°.

В 1918 г. я опубликовал (Б. 29) исследование о влиянии давления на термоэлектрические свойства восемнадцати чистых металлов и двух сплавов в интервале температур от 0 до 100° и в пределах давления до 12 000 кг/см². Такое расширение интервала давления, как оказалось, дало существенно новые сведения, так как у многих металлов наблюдаемая зависимость оказывается отнюдь не линейной. Далее, расширение экспериментальных пределов, давая возможность определить первую и вторую производную, по температуре, в свою очередь дало возможность выделить из всей совокупности термоэлектрических явлений часть теплоты, приходящуюся на долю эффекта Пельтье, а также часть, приходящуюся на долю эффекта Томсона, и таким образом установить, как меняется каждая из них под влиянием давления. Это было невозможно с результатами, полученными для более узких пределов.

Для этих исследований мною был применен дифференциальный метод, имевший много общего с методом Вагнера в отличие от других методов, как например метод Гёрига. Термопара Гёрига состояла из двух различных металлов, испытуемого и стандартного (например Pt), который употреблялся в течение всех опытов. Вся термопара подвергалась гидростатическому давлению, и измерялась термоэлектродвижущая сила при данной разности температур между двумя спаями под действием давления и без него. После внесения поправки на действие давления на Pt, которую приходилось брать из работы Вагнера, получалось окончательное значение для испытуемого металла. Таким образом в методе Гёрига искомая величина является разностью между двумя сравнительно большими эффектами. Влияние давления можно измерять и непосредственно, сделав обе

ветви термопары из одного и того же металла, но подвергая действию давления лишь одну из них. Если поддерживать в обоих спаях между сжатым и несжатым металлом разность температур, то получится термоэлектродвижущая сила совершенно так же, как если бы термопара была сделана обычным путем из двух различных металлов; кроме того, термоэлектродвижущая сила такой термопары, очевидно, даст непосредственно искомый эффект.

Экспериментальная установка схематически изображена на рис. 72. Две ветви термопары изображены отрезками проволоки, идущими от *A* к *B* и от *C* к *D*. Проволока *AB* протянута сквозь трубку, соединяющую два цилиндра давления, и подвергается гидростатическому давлению по всей своей длине. В цилиндрах на концах *AB* поддерживаются соответственно температуры T_1 и T_2 , что достигается при помощи двух термостатов. В нижнем термостате устанавливается постоянная температура в 0° , а в верхнем она может варьироваться от 20 до 100° . Другая ветвь термопары, *CD*, проходит под атмосферным давлением между теми же двумя термостатами. Концы проволок *AB* и *CD* соединены в верхней ванне с измерительными приборами, потенциометром и гальванометром, обозначенными буквами *P* и *G*.

Нам нет надобности давать здесь подробное описание электрических измерительных приборов. Приняв все меры предосторожности, обычные при термоэлектрических измерениях, мне удалось получить чувствительность 10^{-9} вольт с точностью, немногим уступающею этому. Наиболее существенным при измерениях является то, чтобы все части цепи, где имеются разные металлы (что неизбежно бывает при соединении проводов), а также все части, где имеются градиенты напряжения, находились по возможности при одной и той же температуре. Этого нетрудно достичь в нижней ледяной ванне путем быстрого перемешивания; труднее выполнить это требование в верхнем цилиндре, где температура может достигать 100° , а потому часть термопары *FE*, сделанная из того же металла, что и *AB*, в целях уменьшения влияния слабых колебаний температуры в ванне была окружена массивной металлической массой (рис. 72).

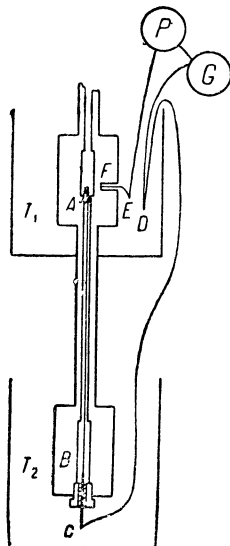


Рис. 72. Схема электрической цепи для исследования влияния давления на термоэлектродвижущую силу.

В дальнейшем мы будем придерживаться следующих обозначений: термоэлектродвижущую силу „термопары давления“, т. е. пары, составленной из металла, подверженного и неподверженного давлению со спаями при разных температурах, назовем положительной, если обычный положительный ток у горячего спая проходит от несжатого металла к сжатому. Теплоту „давления“ Пельтье назовем положительной, если тепло поглощается из окружающей среды при прохождении положитель-

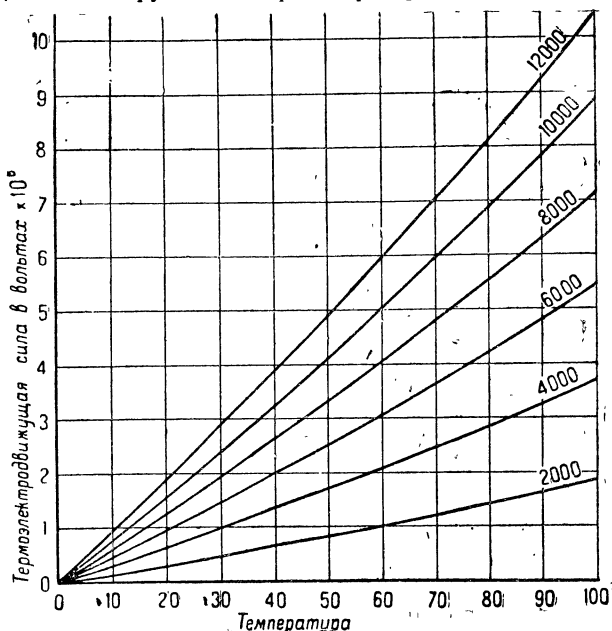


Рис. 73. Термоэлектродвижущая сила „термопары давления“ для серебра как функция давления и температуры.

ного тока от металла, не подвергнутого давлению, к металлу под давлением. Теплоту „давления“ Томсона назовем положительной, если количество тепла, поглощенного положительным током при протекании от холодного спая к горячему, оказывается больше в подвергнутом сжатию металле.

Детальное описание полученных результатов дано мною в особой статье; для каждого металла дана таблица электродвижущей силы „термопары давления“ для температурных интервалов в 10° и интервалов давления в 2000 кг/см^2 . Там же приведены таблицы для теплоты „давления“ Пельтье и теплоты „давления“

Томсона с температурными интервалами в 20° и интервалами давления в 2000 кг/см^2 . Данные таблицы представлены также графически. Далее приведена термоэлектродвижущая сила не подвергнутого сжатию металла по отношению к свинцу при атмосферном давлении и температуре между 0 и 100° . Там же помещены величины теплот Пельтье и Томсона по отношению к свинцу, полученные дифференцированием степенного ряда температуры, для термоэлектродвижущей силы. Измерению были подвергнуты следующие металлы: Sn, Tl, Cd, Pb, Zn, Mg, Al, Ag, Au, Cu, Ni, Co, Fe, Pd, Pt, Mo, W, Bi, а также сплавы — константан

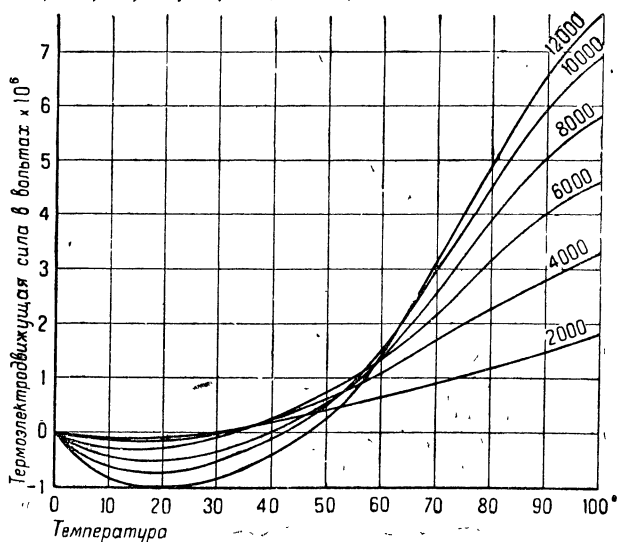


Рис. 74. Термоэлектродвижущая сила „термодары давления“ для чистого отпущенного железа как функция давления и температуры.

и манганин. Мы даем краткую сводку полученных нами результатов в табл. 16 (взятой из сводных данных смитсоновских таблиц), где приведена электродвижущая сила „термодары давления“ различных металлов для значительных интервалов давления и температур.

У некоторых из этих веществ наблюдаются сложные явления. Мы воспроизводим два типичных примера. На рис. 73 показана термоэлектродвижущая сила „термодары давления“ серебра, и эта электродвижущая сила обнаруживает совершенно правильный ход, а на рис. 74 приведены соответствующие данные для Fe, которые являются в высшей степени сложными.

ТАБЛИЦА 16
Электродвижущая сила „термопары давления“ различных металлов
(Знак является положительным, если нет указания на обратное)

Металлы	Термоэлектродвижущая сила в вольтах $\times 10^3$									
	2000 кг/см ²		4000 кг/см ²		8000 кг/см ²		12 000 кг/см ²			
	50°	100°	50°	100°	50°	100°	50°	100°	50°	100°
Висмут	53 000	85 000	110 000	185 000	255 000	425 000	185 000	452 000	710 000	
Цинк	6 200	14 100	130 000	28 500	26 100	58 100	14 400	38 500	87 400	
Таллий *	4 930	10 870	9 380	20 290	17 170	37 630	8 780	23 750	52 460	
Кадмий *	2 040	7 120	4 620	14 380	10 960	28 740	6 680	19 180	45 560	
Константан	2 850	5 950	5 800	11 810	11 530	23 790	6 750	17 200	35 470	
Палладий	2 190	4 380	4 400	8 800	8 630	17 690	5 090	12 970	26 520	
Платина	1 810	3 600	3 600	7 310	7 370	14 350	3 880	11 030	21 570	
Вольфрам	1 190	2 530	2 360	4 990	4 690	10 120	2 700	7 050	15 140	
Никель	700	1 680	1 500	3 400	3 230	7 190	1 880	5 140	11 440	
Серебро	840	1 870	1 720	3 720	3 350	7 190	1 900	4 950	10 560	
Железо	390	1 670	590	3 250	5 300	5 820	— 990	220	7 680	
Свинец	460	1 050	920	2 120	1 860	4 210	880	281	6 330	
Золото	456	1 052	905	2 051	1 791	3 974	990	2 627	5 760	
Мель	292	584	580	1 216	1 124	2 420	596	1 616	3 546	
Алюминий	— 70	110	— 91	294	32	929	— 68	312	1 962	
Молибден	93	140	187	278	375	555	146	562	833	
Олово	38	87	58	165	70	292	— 182	10	390	
Манганин	— 123	— 232	— 242	— 452	— 489	— 894	— 308	— 719	— 1 314	
Магний	— 84	— 167	— 181	— 362	— 395	— 791	— 259	— 648	— 1 296	
Кобальт	— 156	— 348	— 316	— 692	— 630	— 1 360	— 352	— 937	— 2 061	

* Не может быть сравнения с обыкновенным Cd вследствие превращений под давлением.

Следует отметить, что наблюдаемые эффекты давления действительно характерны для данного металла и не обусловлены случайными колебаниями в качествах металла или его обработке, как это иногда бывает в отношении других термоэлектрических явлений. Доказательством этому может служить тот факт, что в тех случаях, когда зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры оказывается линейной, мои коэффициенты поразительно близко сходятся с коэффициентами Вагнера в пределах давления до 300 кг/см^2 , а в отдельных случаях, как например у железа, где наблюдается большая сложность, результаты тем не менее могут быть довольно хорошо воспроизведены при замене одного образца металла другим, даже в том случае, когда два образца заведомо отличаются различным содержанием примесей. Следовательно, действие давления не зависит от наличия примесей. С другой стороны, влияние упругих натяжений на термоэлектрические свойства является в высшей степени непостоянным, и поэтому чрезвычайно трудно получить воспроизводимые результаты и быть уверенным, что полученные данные действительно характерны для испытуемого металла.

При наличии таких сложных результатов можно сделать лишь грубую сводку. Но мы все же попытаемся на основании громадной массы мелких, но сложных явлений сделать несколько более широких обобщений. Прежде всего оказывается, что нормальное действие давления является положительным, а это означает, что в „термопаре давления“ ток в месте горячего спая протекает от металла несжатого к металлу, подверженному сжатию. Имеются лишь три случая из двадцати, а именно, марганец, Mg и Co, в которых влияние давления отрицательно на протяжении всего интервала давлений и температур, и известно только три металла — Fe, Al и Sn, у которых это действие отрицательно лишь при некоторых давлениях и некоторых температурах. Максимальные значения для разности температур в 100° и интервала давлений в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ колеблются между $710 \cdot 10^{-6}$ вольт для Bi и $-20,6 \cdot 10^{-6}$ для Co. Нормальная теплота Пельтье под давлением также положительна, т. е. тепло поглощается током при протекании тока от неподвергнутого сжатию металла к металлу, подвергнутому сжатию. Существуют лишь четыре металла, у которых теплота Пельтье отрицательна, а именно: марганец, Sn, Mg и Co. Максимальные значения колеблются от $2960 \cdot 10^{-6}$ для Bi и $-90,5 \cdot 10^{-6}$ для Co (в джоулях на кулон). Для того чтобы легче запомнить и представить себе всю картину, можно считать, что преобладающий положительный знак для теплоты Пельтье естественно вытекает из

Al с Cu и манганина с Sn. Это означает, что вся совокупность электродвижущей силы в „термопаре давления“ получается от разности теплоты Пельтье в месте горячего и холодного спая, и лишь сравнительно небольшая доля электродвижущей силы

ТАБЛИЦА 17

Металлы в порядке понижающейся числовой величины различных свойств

Горизонтальные черты в некоторых столбцах обозначают перемену знака на обратный

Коэффициент всесто- роннего сжатия	Удельное сопротив- ление	Температурный ко- эффициент сопротивле- ния в интервале 0—100° при атмо- сферном давлении	Теплота Томсона при 0° и атмосферном давлении	Теплота Пельтье по отношению к свинцу при 0° и атмосферном давлении	Влияние давления на сопротивление	Влияние давления на термоэлектро- движущую силу	Влияние давления на теплоту Пельтье	Влияние давления на теплоту Томсона
Mg	Bi	Fe	Cd	Fe	Pb	Bi	Bi	Zn
Bi	Cons	Tl	Mo	Cd	Tl	Zn	Zn	Pt
Tl	Man	Ni	W	Mo	Sn	Tl	Tl	Cd
Pb		Sn	Bi	Sn	Cd	Cd	Cd	Tl
Cd		Bi	Cu	Au	Mg	Cons	Cons	Sn
Sn		Al	Au	Cu	Zn	Pd	Pd	Pb
Zn		Mo	Ag	Ag	Al	Pt	Pt	Al
Al		Cu	Man	Tl	Ag	W	W	W
Ag		Cd	Al	W	Au	Ni	Ni	Cons
Man		Pb	Mg	Man	Fe	Ag	Ag	Ni
Cu		Zn	Pb	Sn	Pd	Fe	Fe	Mo
Cons		Hg	Sn	Pb	Pt	Pb	Pb	Ag
Fe		Au	Tl	Mg	Cu	Au	Au	Pd
Au		Mg	Zn	Al	Ni	Cu	Al	Au
Co		Pt	Fe	Pt	Mo	Al	Cu	Cu
Ni		Co	Pt	Pd	W	Mo	Mo	Man
Pd		W	Pd	Co	Co	Sn	Man	Mg
Mo		Pd	Ni	Ni	Cons	Man	Sn	Co
Pt		Cons	Co	Cons	Man	Mg	Mg	Fe
W		Man	Cons	Bi	Bi	Co	Co	Bi

получается за счет влияния давления на теплоту Томсона. Иначе говоря, это сводится к тому, что соотношение между электродвижущей силой и температурой при постоянном давлении в большинстве случаев приблизительно линейно.

Связь между столбцами: „Влияние на теплоту Пельтье“ и „Влияние на теплоту Томсона“ не является наглядной. Резко

Al с Cu и манганина с Sn. Это означает, что вся совокупность электродвижущей силы в „термопаре давления“ получается от разности теплоты Пельтье в месте горячего и холодного спая, и лишь сравнительно небольшая доля электродвижущей силы

ТАБЛИЦА 17

Металлы в порядке понижающейся числовой величины различных свойств

Горизонтальные черты в некоторых столбцах обозначают перемену знака на обратный

Коэффициент всестороннего сжатия	Удельное сопротивление	Температурный коэффициент сопротивления в интервале 0—100° при атмосферном давлении	Теплота Томсона при 0° и атмосферном давлении	Теплота Пельтье по отношению к свинцу при 0° и атмосферном давлении	Влияние давления на сопротивление	Влияние давления на термоэлектродвижущую силу	Влияние давления на теплоту Пельтье	Влияние давления на теплоту Томсона
Mg	Bi	Fe	Cd	Fe	Pb	Bi	Bi	Zn
Bi	Cons	Tl	Mo	Cd	Tl	Zn	Zn	Pt
Tl	Man	Ni	W	Mo	Sn	Tl	Tl	Cd
Pb		Sn	Bi	Zn	Cd	Cd	Cd	Tl
Cd		Bi	Cu	Au	Mg	Cons	Cons	Sn
Sn		Al	Au	Cu	Zn	Pd	Pd	Pb
Zn		Mo	Ag	Ag	Al	Pt	Pt	Al
Al		Sn	Man	Tl	Ag	W	W	W
Ag		Cd	Al	W	Au	Ni	Ni	Cons
Man		Pb	Mg	Man	Fe	Ag	Ag	Ni
Cu		Zn	Pb	Sn	Pd	Fe	Fe	Mo
Cons		Hg	Sn	Pb	Pt	Pb	Pb	Ag
Fe		Au	Tl	Mg	Cu	Au	Au	Pd
Au		Mg	Zn	Al	Ni	Cu	Al	Au
Co		Pt	Fe	Pt	Mo	Al	Cu	Cu
Ni		Co	Pt	Pd	W	Mo	Mo	Man
Pd		W	Pd	Co	Co	Sn	Man	Mg
Mo		Pd	Ni	Ni	Cons	Man	Sn	Co
Pt		Cons	Co	Cons	Man	Mg	Mg	Fe
W		Man	Cons	Bi	Bi	Co	Co	Bi

получается за счет влияния давления на теплоту Томсона. Иначе говоря, это сводится к тому, что соотношение между электродвижущей силой и температурой при постоянном давлении в большинстве случаев приблизительно линейно.

Связь между столбцами: „Влияние на теплоту Пельтье“ и „Влияние на теплоту Томсона“ не является наглядной. Резко

бросается в глаза перемещение V_i с верхней строки одного столбца на нижнюю строку другого; влияние давления на теплоту Пельтье у V_i составляет положительный максимум, а соответствующее влияние на теплоту у Томсона — отрицательный максимум. Отсюда мы приходим к заключению, что закономерности, управляющие теплотой Томсона и теплотой Пельтье, не являются тесно связанными между собою. Некоторый параллелизм наблюдается между действием давления на теплоту Томсона и влиянием давления на сопротивление.

Термоэлектрические явления при атмосферном давлении (теплота Пельтье по отношению к свинцу и теплота Томсона) также мало связаны с эффектом давления: никакой явной зависимости между соответствующими столбцами нет, и закономерность, обуславливающая термоэлектрические явления, повидимому, стоит совершенно особо.

Интересно сравнить величину теплоты Томсона под давлением и при атмосферных условиях. Относительное влияние давления на свойства большинства твердых веществ незначительно; так, например, максимальное изменение сопротивления под давлением составляет для свинца 14% , а изменение объема — всего лишь несколько процентов. Мы были бы готовы ожидать такого же положения вещей и в отношении теплоты Томсона. Наши ожидания действительно оправдываются за исключением некоторых металлов, обнаруживающих известные аномалии. Максимальное изменение теплоты Томсона под давлением у Al , Bi , Fe , Sn и Zn оказывается того же порядка, что и вся теплота Томсона при атмосферных условиях; у других же металлов изменение весьма ничтожно. Особого внимания заслуживает свинец. Обычно принято думать на основании работы Кельвина, что теплота Томсона у свинца при нормальных условиях равняется нулю. Однако на самом деле влияние давления на теплоту Томсона для свинца оказывается величиной того же порядка, что и других металлов, будучи, например, вдвое больше этого эффекта для серебра. Это наводит нас на мысль, что механизм томсоновского тепла у свинца на самом деле не представляет ничего необычного и что отсутствие этого тепла при атмосферном давлении либо вызвано случайными причинами, либо даже возможно, что при более точных измерениях теплота Томсона для свинца окажется отличной от нуля.

До сих пор мы рассматривали все термоэлектрические эффекты только в общих чертах, но если мы начнем детально рассматривать все вариации, вызываемые изменением давления и температуры, то мы натолкнемся на большую сложность наблюдае-

мых явлений. Обычное явление, наблюдаемое для термоэлектродвижущей силы, — это равномерное повышение ее с давлением и температурой, причем наклон кривых электродвижущей силы при постоянной температуре увеличивается с повышением давления. Fe, Al и Sn представляют собой примеры сложных изменений термоэлектродвижущей силы под влиянием давления и температуры, но существуют и другие металлы, у которых наклон при постоянном давлении может уменьшаться с повышением температуры, или при постоянной температуре может увеличиваться с повышением давления. Что касается деталей изменения теплоты Пельтье или Томсона под влиянием давления и температуры, то ввиду многочисленности различных типов явлений перечислять их все совершенно излишне.

Однако все же имеется один момент, безусловно заслуживающий внимания, а именно: у Zn и у Cd эффект оказался крайне неправильным; после каждого изменения давления равновесие восстанавливалось лишь очень не скоро, и наблюдался значительный гистерезис. Ни у одного из других металлов подобных явлений не обнаруживалось. Вагнер в пределах своего интервала давлений — до 300 кг/см^2 нашел, что Zn и Cd представляют собой единственные металлы, требующие для восстановления равновесия большого промежутка времени после изменения в давлении. Я полагаю, что это можно объяснить разницей коэффициента линейного сжатия в разных направлениях монокристаллов Zn и Cd, причем сжимаемость вдоль оси почти в шесть раз больше, чем перпендикулярно к ней. В случайном агрегате мелких кристаллов действие гидростатического давления, следовательно, вызвало бы значительные внутренние напряжения, которые в случае превышения местного предела упругости в свою очередь вызвали бы определенные временные явления. В металлах, кристаллизующихся в кубической системе, над которыми производилась большая часть опытов, таких явлений не обнаруживается. Из других металлов Mg, хотя и имеет гексагональную структуру, но обладает одинаковой сжимаемостью во всех направлениях, так же как и Sn, который, будучи тетрагональным, все же имеет почти одинаковую сжимаемость во всех направлениях. Таллий в кристаллической форме исследованию не подвергался. На основании этого объяснения надо ожидать, что наибольшие неправильности будут наблюдаться у Zn и Cd, что и совпадает с фактическими данными.

Благодаря неожиданным осложнениям, результаты в смысле объяснения природы термоэлектрических закономерностей явля-

ются крайне скудными. Заключение носят большую частью отрицательный характер; наиболее безошибочное заключение, к какому можно притти,— это то, что старая теория электронного газа в металлах не выдерживает критики, но это заключение не является такой большой новостью, чтобы действительно стоило увеличивать пределы давления до $12\,000\text{ кг/см}^2$. Такой же вывод уже давно был сделан Вагнером на основании своих опытов с давлениями до 300 кг/см^2 . Более того, результаты определенно наводят на мысль, что термоэлектрические закономерности должны быть сравнительно сложными и отнюдь не могут обладать тою простотою, которая вытекает из теории свободных электронов, и что, вероятно, измеряемые нами явления представляют собою равнодействующую самых разнообразных эффектов, которые к тому же иногда, повидимому, идут в различных направлениях. Гаустон⁶ недавно вывел формулу для термоэлектродвижущей силы „термопары давления“, построенную на основе волновой механики; для меди эта формула дает величину, в десять раз меньшую действительной, и не отмечает ни одного из тех осложнений, которые мы обнаружили на опыте.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. DES COUDRES, „Wied. Ann.“, **43**, 673 (1891).
2. H. AGRICOLA, Diss., Erlangen (1902).
3. E. WAGNER, „Ann. Phys.“, **27**, 955 (1908).
4. H. HÖRIG, там же, **28**, 371 (1909).
5. E. SIEGEL, там же, **38**, 583 (1912).
6. W. V. HOUSTON, „Zs. f. Phys.“, **38**, 449 (1928).

ГЛАВА XI

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Особый интерес представляют исследования влияния давления на теплопроводность. Дело в том, что эти исследования могут пролить свет на механизм теплопроводности, который до сих пор еще не вполне уяснен. Наиболее рациональным подходом при классификации экспериментальных работ является разделение их на два основных вида в зависимости от того, являются ли исследуемые вещества жидкими или твердыми; насколько мне известно, измерений над газами в интересующих нас пределах давлений не производилось.

Для исследований теплопроводности под давлением пришлось разработать совершенно новую методику. Требования, предъявляемые к опытной установке, являются довольно суровыми; размеры аппарата ограничиваются необходимостью помещать его в цилиндр для давления; кроме того, аппарат должен быть погружен в жидкость, передающую давление. Это значительно увеличивает потерю тепла в различных частях прибора, так что многие методы, применимые при атмосферных условиях, являются в данном случае непригодными. Оказалось, что удовлетворить этим требованиям можно гораздо успешнее в отношении жидкостей, чем в отношении твердых тел (Б. 46, 61); и действительно, аппарат, принятый в конце концов для жидкостей, может во многих случаях дать более точные результаты, чем те, которые раньше были получены при атмосферном давлении, так что этот метод должен найти широкое применение и при обычных условиях. В дальнейшем изложении мы сперва рассмотрим результаты, полученные для жидкостей, а затем перейдем к твердым телам, включая сюда и металлы.¹

Аппарат, предназначенный для жидких веществ, изображен на рис. 75. Исследуемая жидкость, изображенная на чертеже штриховкой, заключена в кольцеобразном пространстве между двумя медными цилиндрами *A* и *B*. Внешний цилиндр *B* помещен внутри цилиндра для давления, к которому он пригнан достаточно плотно. Цилиндр давления наполнен жидкостью, пе-

передающей давление равномерно во все части аппарата. Термический контакт между *B* и цилиндром давления обеспечивается особым устройством, состоящим из плоской медной пружины (не изображенной на рисунке). Источник тепла помещен на оси *H* внутреннего цилиндра, где имеется изолированная проволока, передающая электрический ток. Тепло от этой проволоки идет через цилиндр *A*, слой жидкости. цилиндр *B* к цилиндру давления,

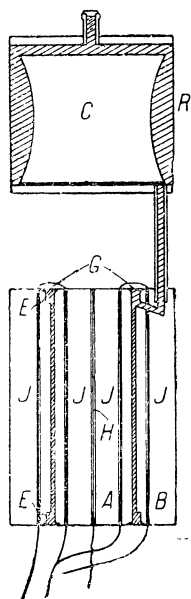


Рис. 75. Схема прибора для измерения теплопроводности жидкости под давлением.

делять, измерив температуру металла цилиндров *A* и *B* в точках соприкосновения с жидкостью. Практически почти все падение температуры, вызывающее движение теплового потока, происходит в слое жидкости.

Подведенное тепло Q вычисляется из сопротивления проволоки и силы тока. Разность температур определяется термопарами, сделанными из меди—константана. Один из слоев термопары, J , находится в *A*, а другой — в *B*. При измерениях пользовались тремя такими термопарами, помещенными под углом в 120° и соединенными параллельно. Таким образом по-

переходя, наконец, через стальные стенки в ванну термостата. Ванна все время быстро перемешивается, и в ней поддерживается постоянная температура с помощью специального терморегулятора.

Если размеры аппарата, скорость теплоотдачи и разность температуры между наружной и внутренней поверхностями жидкости известны, то теплопроводность жидкости можно вычислить согласно следующей формуле:

$$k = \frac{Q}{2\pi(t_1 - t_2)} \log \frac{r_2}{r_1}.$$

Здесь k означает коэффициент теплопроводности жидкости, Q — тепловой поток, подводимый за единицу времени на единицу длины прибора, $t_1 - t_2$ — разность температур между внутренней и внешней поверхностями жидкости, а r_1 и r_2 — внутренний и наружный радиусы слоя жидкости.

Ввиду того, что теплопроводность меди во много раз больше теплопроводности жидкости (в 2500 раз больше теплопроводности обычных жидкостей), разность температур $t_1 - t_2$ можно с достаточной точностью опре-

лучалось среднее из трех разностей температур, благодаря чему исключались ошибки, происходившие от возможных геометрических неправильностей. В целях экономии места на диаграмме изображены только две термопары.

Для измерения нагревательного тока, а также электродвижущей силы термопар служил потенциометр такого же типа, какой применялся для измерения термоэлектродвижущей силы под давлением. Давать здесь какие-либо детали этого устройства нет надобности, но надо сказать, что все измерения производились с точностью, превышающей 0,1 %.

Успешная работа прибора зависит главным образом от различных деталей механической конструкции. Прежде всего крайне важно для предотвращения конвекционных потоков жидкости (могущих легко возникнуть вследствие вертикального положения цилиндров во время работы), чтобы кольцеобразное пространство между цилиндрами было по возможности малого диаметра. Это расстояние в моем аппарате равнялось лишь 0,040 см при наружном диаметре внутреннего цилиндра в 0,95 см и внутреннем диаметре наружного цилиндра в 1,03 см. При первых опытах исследования теплопроводности мы пользовались несколькими различными методами радиального потока между концентрическими цилиндрами, не применяя, однако, описанного выше осевого источника тепла. Все эти методы были впоследствии в большей или меньшей степени оставлены вследствие наличия ошибок, связанных с конвекцией. Слой жидкости, которым пользовались в настоящем аппарате, был в несколько раз тоньше применявшегося ранее. Далее, конвекция уменьшается еще благодаря необычайно малой разности температур внутреннего и наружного цилиндров, обычно равнявшейся около 0,6°. При прочих равных условиях теплоотдача конвекцией пропорциональна квадрату разности температур, так что необходимо, чтобы эта разность была возможно меньше. Что работа аппарата в этом отношении была вполне удовлетворительна, видно из сравнения величин абсолютной теплопроводности, полученных с его помощью, с наилучшими результатами измерений, производившихся ранее. Другое преимущество тонкого слоя заключается в том, что с ним очень скоро достигается термическое равновесие; оказалось возможным получать окончательные показания прибора через 10 минут спустя после каждого изменения давления. Между тем весьма часто случается, что с аппаратом, построенным для работы при атмосферном давлении, требуется несколько часов для достижения термического равновесия.

Внутренний цилиндр центрируется с наружным кольцами из нейзильбера G толщиной в 0,005 см, поставленными сверху и снизу. Существует некоторая утечка тепла из внутреннего цилиндра во внешний, происходящая на обоих концах через эти кольца; однако эта утечка крайне ничтожна благодаря тонкости нейзильберовых колец и сравнительно малой теплопроводности этого сплава. Кроме того, утечка была уменьшена путем увеличения зазора между цилиндрами на обоих концах, благодаря чему уменьшалась передача тепла от одного цилиндра к другому через жидкость. Путем правильного расчета расширения E можно достигнуть того, что уменьшение передачи тепла жидкостью будет полностью компенсировано увеличением теплоотдачи за счет нейзильбера. Размеры E были выбраны с таким расчетом, чтобы эта компенсация была верна для большинства исследуемых жидкостей.

Вследствие того, что объем жидкости уменьшается с повышением давления, необходимо приготовить резервуар для жидкости вне того пространства, которое заключено между двумя концентрическими цилиндрами. Это достигалось следующим образом: был сделан резервуар R из легко деформируемой оловянной трубки диаметром в 1,78 см, припаянной сверху и снизу к латунным дискам. Резервуар был наполнен жидкостью и соединен с кольцевидным пространством между цилиндрами посредством трубки из нейзильбера. Для того чтобы по возможности уменьшить объемное сжатие, внутрь оловянной трубки помещался металлический сердечник C формы, показанной на чертеже, и такого размера, чтобы при полной деформации трубки и сердечника наблюдалось уменьшение объема, приблизительно вдвое превышающее объемное сжатие жидкости между цилиндрами при максимальном давлении. Этим приспособлением вполне удалось отделить жидкость, подлежащую исследованию, от окружающей ее жидкости — петролейного эфира или керосина, при посредстве которой передавалось давление от одной части аппарата к другой. Тонкие кольца из нейзильбера, отделяющие внутренний цилиндр от наружного, ни разу после работы не обнаружили ни малейших признаков деформации, что ввиду их тонкости может служить прекрасным доказательством почти полной тождественности давления на жидкость как между цилиндрами, так и снаружи их.

Существует целый ряд поправок, подробно описанных в оригинальной статье. Единственная поправка на изменение в размерах под давлением — это поправка на изменение длины; кроме этой поправки имеются также поправки на изменение

теплоотдачей путем излучения такого рода и простой теплопередачей путем теплопроводности. В моих работах никаких поправок на такого рода излучение внесено не было, однако я считаю, что о возможности подобного явления следует по крайней мере упомянуть.

Результаты, полученные для жидкостей. Исследуемые мною жидкости относились большей частью к разряду таких, сжимаемость которых уже была изучена мною ранее,

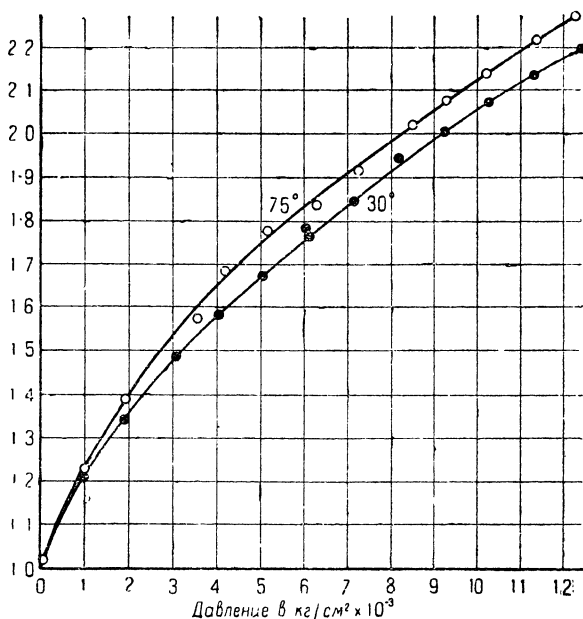


Рис. 76. Действие давления на относительную теплопроводность пропилового спирта при 30 и 75°. На диаграмме нанесены наблюдаемые точки без внесения поправок.

причем сделал я это для того, чтобы иметь возможность сопоставить влияние давления на теплопроводность с другими явлениями, связанными с давлением. В оригинальных статьях можно найти различные детали, касающиеся чистоты различных жидкостей и способа обращения с ними. На рис. 76 представлена серия измерений, выполненных с типичной жидкостью, из которых можно составить представление о правильности произведенных измерений. Отклонения отдельных отсчетов от плавных кривых колебались от 0,06 до 0,31%, составляя в среднем около 0,17%.

теплоотдачей путем излучения такого рода и простой теплопередачей путем теплопроводности. В моих работах никаких поправок на такого рода излучение внесено не было, однако я считаю, что о возможности подобного явления следует по крайней мере упомянуть.

Результаты, полученные для жидкостей. Исследуемые мною жидкости относились большей частью к разряду таких, сжимаемость которых уже была изучена мною ранее,

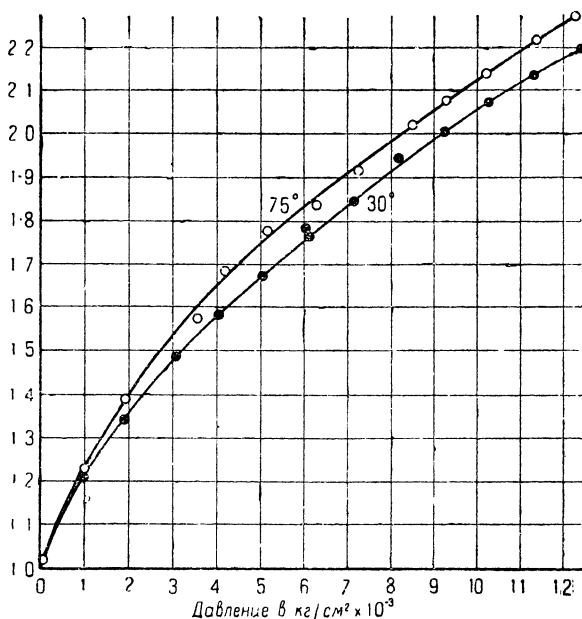


Рис. 76. Действие давления на относительную теплопроводность пропилового спирта при 30 и 75°. На диаграмме нанесены наблюдаемые точки без внесения поправок.

причем сделал я это для того, чтобы иметь возможность сопоставить влияние давления на теплопроводность с другими явлениями, связанными с давлением. В оригинальных статьях можно найти различные детали, касающиеся чистоты различных жидкостей и способа обращения с ними. На рис. 76 представлена серия измерений, выполненных с типичной жидкостью, из которых можно составить представление о правильности произведенных измерений. Отклонения отдельных отсчетов от плавных кривых колебались от 0,06 до 0,31%, составляя в среднем около 0,17%.

Сводка полученных результатов помещена в табл. 18. Эта таблица содержит абсолютную теплопроводность при атмосферном давлении при 30 и 75°, а также и относительную теплопроводность при этих же температурах как функцию давления до 12 000 кг/см². На приведенных в таблице данных о влиянии температуры и давления на теплопроводность следует остановиться более подробно.

Прежние данные для температурного коэффициента теплопроводности были противоречивыми, так что заслуживают рассмотрения только самые новейшие. Заметим, что при атмосферном давлении мои температурные коэффициенты отрицательны для всех жидкостей, кроме воды. Отрицательный знак коэффициента вполне совпадает с тем, что нашли Лис (Lees)¹ и Гольдшмидт², однако мои значения численно гораздо меньше величин, полученных указанными исследователями. Температурный коэффициент теплопроводности воды составляет исключение, будучи положительным; величина, полученная мною, дает увеличение на 0,22% на каждый градус повышения температуры. Фактически единственной правильно определенной в прежнее время величиной является цифра Джекобса (Jakobs)³, которая определяет увеличение в 0,28% на градус. Принимая во внимание значительность поправок, которые приходилось вносить при прежних методах, я полагаю, что разработанный мною аппарат может дать не только коэффициент давления, но и более точные величины для обыкновенного температурного коэффициента, чем те, которые были получены прежними методами.

В отношении общих характеристик влияние давления оказывается одинаковым для всех исследованных жидкостей. Теплопроводность при давлении в 12 000 кг/см² увеличивается в 1,5 раза для воды и в 2,7 раза для нормального пентана. В общем влияние давления оказывается сильнее по отношению к веществам с более низкой точкой кипения или замерзания (такие вещества обладают также и большей сжимаемостью). Изменение теплопроводности отнюдь не пропорционально давлению; при высоких давлениях увеличение давления вызывает гораздо меньший эффект как абсолютно, так и относительно, чем при низких давлениях. Из данных таблицы видно, что во второй части изученного интервала давление в 6000 кг/см² в общем вызывает эффект приблизительно вдвое меньший, чем эффект от первых 6000 кг/см².

Относительное влияние давления при 75° больше, чем при 30°, приблизительно на 5 или 10%. Если на основании относительных величин, помещенных в таблице, мы вычислим абсо-

ТАБЛИЦА 18
Влияние давления на теплопроводность различных жидкостей

Жидкость	Темпе- ратура	Теплопровод- ность при атмосферном давлении	Относительная теплопроводность как функция давления в кг/см²						
			0	1000	2000	4000	6000	9000	12 000
Метиловый спирт	30°	0,000505	1,000	1,201	1,342	1,557	1,724	1,927	2,097
	75°	433 *	1,000	1,212	1,365	1,601	1,785	2,007	2,191
Этиловый спирт	30°	0,000430	1,000	1,221	1,363	1,574	1,744	1,954	2,122
	75°	416 *	1,000	1,233	1,400	1,650	1,845	2,033	2,278
Изопропиловый спирт	30°	0,000367	1,000	1,205	1,352	1,570	1,743	1,953	2,150
	75°	363	1,000	1,230	1,399	1,638	1,812	2,030	2,211
Бутиловый спирт норм.	30°	0,000400	1,000	1,181	1,307	1,495	1,648	1,842	2,008
	75°	391	1,000	1,218	1,358	1,559	1,720	1,923	2,099
Эфир	30°	0,000329	1,000	1,305	1,509	1,800	2,009	2,251	2,451
	75°	3220	1,000	1,313	1,518	1,814	2,043	2,316	2,537
Изоамиловый спирт	30°	0,000354	1,000	1,184	1,320	1,524	1,686	1,893	2,069
	75°	348	1,000	1,207	1,348	1,557	1,724	1,934	2,126
Ацетон	30°	0,000429	1,000	1,184	1,315	1,511	1,651	1,864	Затвердеет.
	75°	4030	1,000	1,181	1,325	1,554	1,738	1,960	2,137
Сероуглерод	30°	0,000382	1,000	1,174	1,310	1,512	1,663	1,834	1,962
	75°	3620	1,000	1,208	1,366	1,607	1,789	1,938	2,154

Продолжение

Жидкость	Темпе- ратура	Теплопровод- ность при атмосферном давлении	Относительная теплопроводность как функция давления в кг/см²						
			0	1000	2000	4000	6000	9000	12 000
Бромистый этил	30°	0,000286 273 *	1,000	1,119	1,372	1,517	1,657	1,815	1,923
	75°		1,000	1,230	1,390	1,609	1,772	1,944	2,121
Иодистый этил	30°	0,000265 261	1,000	1,125	1,232	1,394	1,509	1,628	1,724
	75°		1,000	1,148	1,265	1,442	1,570	1,715	1,837
Вода	30°	0,00144 154	1,000	1,058	1,113	1,210	1,293	1,398	Затвердев. 1,506
	75°		1,000	1,065	1,123	1,225	1,308	1,412	
Толуол	30°	0,000364 339	1,000	1,159	1,286	1,470	1,604	1,768	2,394**
	75°		1,000	1,210	1,355	1,573	1,738	1,932	2,089
Пентан норм.	30°	0,000322 307 *	1,000	1,281	1,483	1,777	1,937	2,245	2,480
	75°		1,000	1,319	1,534	1,855	2,122	2,440	2,740
Петролейный эфир	30°	0,000312 302 *	1,000	1,266	1,460	1,752	1,970	2,215	2,379
	75°		1,000	1,268	1,466	1,780	2,026	2,324	2,561
Керосин	30°	0,000357 333	1,000	1,185	1,314	1,502	1,654	1,839	2,054
	75°								

* Экстраполировано.

** Толуол затвердевает под давлением в 9900 кг/см^2 при 30°. Цифра относится к твердому веществу под давлением в 11 000 кг/см^2 .

лутную теплопроводность как функцию давления и температуры, то окажется, что изменение действия давления с температурой настолько велико, что в верхнем конце интервала давлений температурный коэффициент теплопроводности имеет обратный знак, и все жидкости при высоких давлениях оказываются более теплопроводными при более высокой температуре. Давление, при котором наблюдается подобная перемена знака, до известной степени различно для различных жидкостей, но в среднем его можно определить приблизительно в 3000 кг/см^2 . Такая обратимость не является исключительной, и мы видели, что при высоких давлениях коэффициент термического расширения всех этих жидкостей при низких температурах больше, чем при высоких, а при атмосферном давлении наоборот. Любопытно то, что давление, при котором наблюдается перемена знака коэффициента термического расширения, также оказывается порядка 3000 кг/см^2 .

Теплопроводность твердого толуола под давлением в $11\,000 \text{ кг/см}^2$ приблизительно на 28% больше, чем экстраполированная до этого же давления теплопроводность жидкого. В общем мы вправе ожидать, что твердое вещество должно обладать большею теплопроводностью, чем жидкое, так как его удельный объем меньше, чем у жидкой фазы, а скорость распространения упругих волн больше. Подобное же соотношение между теплопроводностью жидкого и твердого вещества было установлено Барусом для тимола, единственного другого известного мне органического вещества, исследованного как в твердом, так и в жидком состоянии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ. Теория теплопроводности жидкостей до сих пор еще весьма мало разработана. Однако в настоящее время признано, что механизм теплопроводности жидкостей отличается от механизма теплопроводности газов. В газах наблюдается тесная связь между теплопроводностью и вязкостью: и то и другое явления связаны с длиною свободного пробега молекул, причем теплопроводность обусловлена передачей энергии, а вязкость — передачей количества движения.

Соотношение между теплопроводностью и вязкостью выражается элементарной формулой:

$$k = \eta c,$$

где η есть вязкость, а c — теплоемкость. Что такое соотношение для жидкостей не выполняется, можно доказать, подставив

в эту формулу числовые значения; тогда окажется, что теплопроводность (получается) в 10 раз меньше действительной. То, что между теплопроводностью и вязкостью жидкости не существует простого соотношения, доказывается еще и тем общеизвестным фактом, что вязкость растворов равной концентрации желатина в воде может изменяться во много раз без малейшего изменения в теплопроводности. На то же указывают и вышеописанные опыты с давлением; изменение вязкости для всех перечисленных выше жидкостей, кроме воды, во много раз превышает изменение в теплопроводности.

Единственная известная мне формула которая была когда-либо предложена для установления связи между теплопроводностью жидкостей и их другими свойствами, — это эмпирическая формула Вебера⁴, первоначально предложенная им в таком виде:

$$\frac{k}{\rho c} = \text{const.}$$

Впоследствии эта формула была видоизменена следующим образом:

$$\frac{k}{\rho c} \left(\frac{m}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = \text{const.}$$

Здесь ρ означает плотность жидкости, c — ее теплоемкость, а m — молекулярный вес. Множитель $\left(\frac{m}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$, который был внесен в первоначальную формулу, пропорционален среднему расстоянию между центрами молекул. Данные, полученные самим Вебером, указывают на удивительное постоянство видоизмененной формулы; последующая проверка ее⁵ обнаружила, однако, значительно большие отклонения, чем это предполагал Вебер. Весьма вероятно, что соотношение, предложенное Вебером, не имеет определенного физического смысла. Он не указал никакого способа для вычисления константы, которая, как оказывается, имеет размерность $M^{\frac{1}{3}} L^3 T^{-1}$. Между константой с такой размерностью и какой-либо другой из основных постоянных вещества не усматривается никакой явственной связи. Однако можно и ргоі сказать, что найти подходящую формулу, подобную формуле Вебера, является делом сравнительно нетрудным, так как теплопроводности обычных органических жидкостей колеблются сравнительно лишь в небольших пределах.

Рассматривая данные, приведенные выше, я наметил формулу теплопроводности, сильно отличающуюся от формулы Вебера в том отношении, что она дает возможность полностью вычислить теплопроводность и притом с полным учетом всех эмпирических постоянных величин. Эта формула имеет следующий вид:

$$k = 2 \frac{av}{\delta^2},$$

где a — газовая постоянная, v — скорость распространения звука в жидкости, а δ — среднее расстояние, отделяющее друг от друга центры молекул, причем предполагается в среднем кубическое распределение. а δ вычисляется из формулы:

$$\delta = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где m обозначает абсолютный вес одной молекулы жидкости в граммах.

В табл. 19 приведены вычисленные и наблюдаемые величины теплопроводности целого ряда веществ, для которых удалось получить требуемые данные. Скорость звука была непосредственно измерена лишь для немногих жидкостей. Для того чтобы подойти одинаковым образом ко всем жидкостям, я даю в этой таблице значение скорости, вычисленное на основании полученных мною величин для коэффициента сжатия. Коэффициент сжатия, которым я пользовался в выражении для скорости звука, является адиабатическим коэффициентом сжатия. Этот коэффициент получается из изотермического коэффициента сжатия, коэффициента термического расширения, теплоемкости и абсолютной температуры при помощи формулы:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau + \frac{\tau}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p.$$

Здесь второй член представляет небольшую поправку; коэффициенты термического расширения и теплоемкости, необходимые при вычислении поправки, были взяты из таблиц. Вычисленная скорость во всех случаях, подвергшихся сравнению, совпадает в пределах нескольких процентов со скоростью, определенной непосредственно.

Ввиду необыкновенной простоты данного соотношения совпадение между наблюдаемыми и вычисленными величинами в табл. 19 является просто удивительным. Особенно поразит-

тельно, что в таблице получается с необыкновенной наглядностью и ясностью чрезвычайно высокая теплопроводность воды. Поэтому надо полагать, что высокая теплопроводность воды не обусловлена какими-либо специфическими молекулярными особенностями H_2O (наличие двух и более различных видов молекул), а должна быть отнесена за счет ее низкого коэффициента сжатия и того факта, что центры молекул расположены друг к другу ближе, чем в большинстве прочих жидкостей.

ТАБЛИЦА 19

Сравнение вычисленных и наблюдаемых величин теплопроводности при 30°

Жидкости	Скорость звука в см/сек	δ^{-1} в см ⁻¹	Теплопроводность в абсолютных единицах	
			вычисленная	наблюдаемая
Метиловый спирт	$1,13 \cdot 10^5$	$6,00 \cdot 10^{14}$	$27,4 \cdot 10^3$	$21,1 \cdot 10^3$
Этиловый спирт	1,14	4,74	21,8	18,0
Пропиловый * спирт	1,24	3,94	19,7	15,4
Бутиловый * спирт	1,05	3,49	14,9	16,7
Изоамиловый спирт	1,24	3,13	15,7	14,8
Эфир	0,92	3,19	11,9	13,7
Ацетон	1,14	4,00	18,5	17,9
Сероуглерод	1,18	4,61	21,9	15,9
Бромистый этил	0,90	3,97	14,5	12,0
Иодистый этил	0,78	3,81	12,1	11,1
Вода	1,50	10,4	63,0	60,1

Наша формула для теплопроводности может быть получена из чрезвычайно простых физических представлений. Вообразим себе, что молекулы расположены по типу кубической решетки с расстоянием между их центрами, равным δ . Допустим, что температурный градиент жидкости равняется $\frac{dT}{dx}$. Энергия молекулы равна $2\alpha\tau$ (наполовину потенциальная и наполовину кинетическая), где α означает газовую постоянную, равную $2,02 \cdot 10^{-16}$, а τ — абсолютную температуру. Разность энергии между смежными молекулами в направлении температурного градиента

равна $2\alpha\tau$ (наполовину потенциальная и наполовину кинетическая), где α означает газовую постоянную, равную $2,02 \cdot 10^{-16}$, а τ — абсолютную температуру. Разность энергии между смежными молекулами в направлении температурного градиента

* Величина, вычисленная для нормального пропилового и изобутилового спиртов и наблюдаемая для изопропилового и нормального бутилового спиртов.

составляет $2a\delta \frac{d\tau}{dx}$. Теперь надо представить себе, что эта разность энергии передается по ряду молекул со скоростью звука. Вся сумма энергии, переданная через некоторую определенную точку любого ряда молекул за единицу времени, представляет собой произведение разности энергии и числа ступеней энергии, содержащихся в молекулярном ряде длиной в v см. Иначе говоря, мы имеем для суммы энергии $\left(2a\delta \frac{d\tau}{dx}\right) \left(\frac{v}{\delta}\right)$. Общее количество энергии, переданной через единицу поперечного сечения, равно произведению энергии, передающейся через отдельный ряд, на число рядов, иначе говоря, мы имеем $2av \frac{d\tau}{dx} \delta^{-2}$. Но согласно определению теплопроводности эта величина будет также равняться $k \frac{d\tau}{dx}$. Отсюда, приравнивая коэффициенты, мы получим для теплопроводности следующую формулу:

$$k = 2av\delta^{-2}.$$

Этот вывод был обсужден Джефрейсом⁶, который совершенно правильно отмечает, что данная картина является чрезмерно упрощенной; здесь, очевидно, не обращено достаточного внимания на трехмерный характер упругих волн, составляющих тепловой поток. Джефрейс предлагает взамен этого объяснения вариант, сводящийся к тому, что в жидкости неправильность движения настолько велика, что микроскопические упругие волны, передающие тепло, претерпевают окончательное рассеивание на возможно малом расстоянии, которое и следует считать расстоянием между молекулярными центрами. Он предполагает, что такого рода закономерность может в первую очередь относиться к стеклам, а я, со своей стороны, нашел, что она применима и к таким веществам, как эбонит; меня бы не удивило, если бы оказалось, что она применима и ко всем аморфным твердым телам.

Это простое соотношение не только дает нам приблизительно абсолютную величину теплопроводности, но оно также объясняет знак, хотя и не численную величину, температурного коэффициента теплопроводности. Так, оказывается, что в обыкновенной органической жидкости и v , и δ^{-2} уменьшаются с повышением температуры, что дает понижение теплопроводности с повышением температуры, — явление, установленное и экспериментально. С другой стороны, в воде v увеличивается с увели-

чением температуры, так как и изотермический коэффициент сжатия, и коэффициент термического расширения воды изменяются ненормально с изменением температуры, причем ν увеличивается в достаточной степени, чтобы восполнить уменьшение δ^{-1} , так что в конечном результате теплопроводность воды возрастает, что в свою очередь совпадает с экспериментальными данными.

Ввиду успеха, достигнутого этой простой формулой при условиях атмосферного давления, явилось полной неожиданностью, когда оказалось, что она совсем не соответствует явлениям, наблюдаемым под давлением. Правда, она дает правильный знак для эффекта давления, потому что как ν , так и δ^{-2} с ростом давления увеличиваются, так что приходится ожидать и увеличения теплопроводности. Однако эффект давления, вычисленный по формуле, оказывается больше фактически наблюдаемой величины. Больше всего изменяется под действием давления скорость распространения звука. Мы уже видели, что отношение коэффициента сжатия при давлении $12\,000 \text{ кг/см}^2$ к коэффициенту сжатия при атмосферном давлении у нормальных органических жидкостей составляет примерно 15 к 1. Вместе с изменением в плотности это влечет за собою изменение в скорости звука в 3 или 4 раза. В комбинации с множителем δ^{-2} это влечет за собою изменение теплопроводности при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ в 3 или 4 раза, между тем как экспериментально полученная величина определяет изменение в 2,7 раза, а для большинства жидкостей даже в 2 раза. Вычисленное изменение теплопроводности воды с давлением сходится с данными опыта не лучше, чем для других жидкостей.

Если при высоких давлениях эта формула будет лучше удовлетворяться при высоких температурах, чем при низких, то она должна предусматривать перемену знака температурного коэффициента теплопроводности при высоких давлениях.

Теплопроводность твердых тел. Разработать метод измерения теплопроводности твердых веществ под давлением оказалось гораздо более трудным, чем разработать соответствующий метод для жидких, и мне пришлось испробовать несколько разных методов (Б.38) определения абсолютной величины теплопроводности твердых тел. Если теплопроводность сравнительно низка, то оказывается вполне применимым несколько видоизмененный метод радиального потока, разработанный ранее для жидкостей. Этим методом следует пользоваться во всех тех случаях, когда это возможно, так как он обладает тем преимуществом, что тепловые потери при нем ничтожны. Многие

минералы были исследованы именно этим методом (Б. 48). Данные измерения представляют большой геологический интерес, так как анализ термических условий в земной коре требует знания теплопроводности минеральных веществ на больших глубинах, где наблюдается высокое давление.

Минералы либо обрабатывались на станке, если они были достаточно мягкими, либо обтачивались, причем в обоих случаях получались цилиндрические трубки с наружным диаметром в 1,27 см, внутренним диаметром в 1,02 см и длиной 2,5 см. Снаружи и внутри пригонялись медные цилиндры, и вся эта система снабжалась нагревательной проволокой вдоль оси. Для измерения тепла были устроены термопары со спаями близ наружной и внутренней поверхностей цилиндра из испытуемого минерала. Здесь существует одно затруднение, заключающееся в том, что весьма трудно достигнуть совершенно плотной пригонки медного цилиндра к минералу, так что между ними неизбежно образуется пленка передающей давление жидкости. Размеры этой пленки могут быть определены соответственной комбинацией измерений размеров и плотности в других частях аппарата, а так как влияние давления на теплопроводность передающей давление жидкости и на размеры меди и минерала было заранее определено, то поправка на пленку жидкости могла быть вычислена как функция давления. Поправка на эту пленку достигает примерно 30% при атмосферном давлении; при высоких давлениях она становится меньше.

Исследованы были следующие минералы: базальт, известняк из Золенгофена, тальк, катлинит, каменная соль, а также стекло пирекс. Я чрезвычайно обязан профессору Дэли из геологического отделения Гарвардского университета за его указания относительно наиболее интересных минералов.

Результаты измерений даны в табл. 20.

В этой таблице приведена абсолютная теплопроводность в малых калориях в секунду на 1 см² на градус С на 1 см как функция давления (измеренного в кг/см²) при 30 и 75°, а также дано процентное изменение теплопроводности при каждой из этих температур на каждые 1000 кг/см² давления, что соответствует глубине в земной коре приблизительно в 4 км. Результаты для катлинита, которые не могут быть выражены линейной зависимостью, даны с интервалами в 2000 кг/см². Во всяком случае оказывается, что теплопроводность увеличивается с увеличением давления и для всех минералов, кроме катлинита, линейно возрастает с повышением давления.

ТАБЛИЦА 20

Сводка измерений теплопроводности неметаллических твердых тел

Вещество	Теплопроводность как функция давления	Процентное изменение теплопроводности на каждые 1000 кг/см ² давления
Стекло пирекс	$0,00261 + 0,000010 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 30 и 75°	+ 0,38
Базальт	$0,00404 + 0,000019 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 30°	+ 0,47
	$0,00414 + 0,0000089 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 75°	+ 0,22
Известняк из Золенгофена	$0,00523 + 0,000005 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 30°	+ 0,1
	$0,00451 + 0,000030 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 75°	+ 0,67
Тальк	$0,00733 + 0,000115 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 30°	+ 1,57
NaCl	$0,00880 + 0,000317 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 30°	+ 3,6
	$0,00756 + 0,00027 \left(\frac{p}{1000} \right)$, 75°	+ 3,6
Катлинит	Давление	Теплопроводность
	0	0,00438 30°
	2 000	0,00506
	4 000	0,00544
	6 000	0,00563
	8 000	0,00574
	10 000	0,00578
	12 000	0,00596
		В среднем + 3,0

У более твердых горных пород — базальта и известняка из Золенгофена, которые, вероятно, всего ближе отвечают среднему составу земной коры, изменение на каждые 1000 кг/см²

составляет 0,5% или меньше. Изменения оказываются больше для более мягких пород — талька и катлинита, равнясь соответственно 1,57% для первого и 3% для второго, и достигают максимума в 3,6% у NaCl. (В отношении NaCl следует отметить, что определенное мною значение абсолютной теплопроводности составляет приблизительно половину величины, найденной Эйкеном. Абсолютная теплопроводность NaCl выше теплопроводности всех твердых веществ, исследованных этим методом, а потому условия оказываются наиболее благоприятными именно для измерения хлористого натрия.)

Вообще изменение теплопроводности с повышением давления, повидимому, не настолько велико, чтобы ввести существенное изменение в прежние геологические теории, принимавшие во внимание то значение теплопроводности земной коры, которое известно для поверхности земли.

Влияние температуры на теплопроводность, в противоположность влиянию давления, повидимому, не всегда имеет один и тот же знак. Теплопроводность известняка и NaCl довольно значительно понижается с повышением температуры, у базальта же это понижение ничтожно. Пуль (Poole)⁷ нашел положительный температурный коэффициент и для базальта в противоположность численно гораздо более значительному отрицательному коэффициенту для гранита. Численная величина коэффициента, найденного Пулем, сохлится с моим коэффициентом настолько близко, насколько этого возможно ожидать от материалов, полученных из различных источников. Мы видели, что у обыкновенных жидкостей теплопроводность обычно понижается с повышением температуры; это же явление для горных пород можно, пожалуй, также считать нормальным. Однако полной уверенности в этом отношении нет, и комбинированное действие давления и температуры на глубине нескольких сот километров, где давление доходит до сотен тысяч атмосфер, очевидно, таково, что мы должны быть подготовлены к возможности значительно большей (по сравнению с принятым значением) величины теплопроводности.

Стекло пирекс не отличается от средней кристаллической горной породы в отношении влияния давления на теплопроводность, хотя его абсолютная теплопроводность оказывается ниже, как то обычно и наблюдается у всякого стекла.

Чрезвычайно интересно определение влияния давления на теплопроводность металлов, особенно если учесть то значение, которое имеет теплопроводность для электронной теории металлов и ее связь с электропроводностью, выражаемой законом

Вилемана-Франца. Но к сожалению, вследствие высокой теплопроводности металлов влияние давления измерить очень трудно, и результаты этих измерений для металлов гораздо менее удовлетворительны, чем для жидкостей или неметаллических твердых тел.

Для этих целей были разработаны два различных метода. Первый представлял собою простое видоизменение способа „радиального потока“, применявшегося для жидкостей. Если заменить изображенные на рис. 75 медные цилиндры с промежуточным кольцеобразным пространством, заполненным жидкостью, одним металлическим цилиндром, не меняя ни нагревательного устройства, ни термопар, то получим основную конструкцию аппарата для исследования металлов по способу радиального потока. В механическом отношении затруднение состоит главным образом в том, чтобы проделать в цилиндре из металла длинные узкие отверстия, необходимые для нагревающего прибора и термопар. Когда пришлось иметь дело с легкоплавкими металлами, эти отверстия отливались на месте, причем пользовались в качестве стержней проволокой из вольфрама, но с металлами, обладающими более высокими точками плавления, как например с железом, медью и никелем, приходилось просверливать более широкие отверстия через цилиндры, заполняя их небольшими медными трубками, припаянными на месте.

При исследованиях этим способом получались хорошие плавные кривые; затруднение заключалось в том, что различные образцы одного и того же металла не всегда давали совпадающие результаты. Оказалось, что при данном способе вносятся ряд существенных ошибок, а именно: очень трудно точно отрегулировать температуру наружной поверхности, а в тех случаях, в которых требовались медные трубки для термопар, нелегко было добиться полного термического контакта между трубками и корпусом металла. Обе эти погрешности очень быстро возрастают с увеличением теплопроводности металла, так что для металлов с высокой теплопроводностью получить согласные между собою результаты оказалось совершенно невозможным. Но для металлов с низкой теплопроводностью, как например для свинца и олова, были получены вполне воспроизводимые результаты, и я полагаю, что относительно их не может возникнуть никакого спора.

Для металлов с высокой теплопроводностью пришлось прибегнуть к совершенно другому методу, основанному на принципе продольного теплового потока, идущего вдоль стер-

жня от нагревательного приспособления, находящегося на одном конце стержня. Источником тепла служила небольшая нагревательная катушка, введенная в особо просверленное в стержне отверстие. По выходе тепло поглощалось массивной медной плитой, находившейся в надлежащем термическом контакте со стенками цилиндра для давления. Температурный градиент в пруте измерялся при помощи дифференциальной термопары, прикрепленной в двух точках близ середины прута. Очевидно, что теплопроводность может быть вычислена из соответствующих размеров стержня, количества сообщенного тепла и температурного градиента. Главным осложнением в этом методе является утечка тепла из стержня с боков в среду, передающую давление. Это давление может быть сведено к минимуму, если сделать испытуемый образец по возможности малым. Я использовал стержни в 3 мм в диаметре и в 1 см длины. Приблизительный расчет потери тепла как при атмосферном, так и при повышенном давлении может быть произведен, исходя из соответственных размеров прибора и констант жидкости, передающей давление. Величина этой поправки различна в зависимости от степени теплопроводности того или иного металла; для серебра поправка оказывается при максимальном давлении равной 1%; для никеля соответствующий эффект составляет 5%, а для висмута он доходит почти до 14%. Эти поправки составляют существенную часть общего эффекта давления, так что уже по одной этой причине здесь появляется большая неуверенность в конечных результатах, чем в каком-либо другом эксперименте с давлениями.

Кроме того, на практике мне пришлось столкнуться еще с одним крупным затруднением. Для того чтобы термопара могла точно регистрировать температуру металла, она была пропущена через тонкое отверстие, просверленное в стержне перпендикулярно к его оси. Тут возник следующий вопрос: с одной стороны, отверстие это должно быть вполне точно пригнано к проволоке термопары с тем, чтобы обеспечивать полный термический контакт и геометрическую правильность расположения спая, но, с другой стороны, проволока должна входить в отверстие свободно во избежание напряжений в термопаре, обусловленных вязкостью передающей давление среды. Принятый в данном случае компромисс заключался в том, что отверстие было сделано около 0,017 см в диаметре, а проволока — около 0,012 см. Полученная неточность на 0,005 см в помещении спая составляла около 5% всего расстояния между спаями. Под давлением термопара может сдвигаться вбок на это расстояние

с соответственным изменением в кажущейся теплопроводности. Анализ неправильностей дает возможность свести данный эффект к минимуму. Каждая термопара, повидимому, имела одно или два устойчивых положения в отверстиях. При сохранении ряда предосторожностей удавалось получать длинный ряд отсчетов без изменения положения, хотя иногда после того как давление достигало некоторого критического значения, термопара переходила на другое, более устойчивое положение, в результате чего происходил скачок и все отсчеты располагались на трех или четырех отдельных прямых линиях. Я полагаю, что, взяв ряд точек и изучив условия устойчивости, мне в каждом отдельном случае удавалось получать правильный результат; однако приходится признать, что неблагоприятный критик в отдельных случаях найдет повод для скептического отношения к соответствующим данным.

ТАБЛИЦА 21

Влияние давления на теплопроводность металлов при 30°

Металл	Средний коэффициент давления между 0 и 12 000 кг/см^2	Коэффициент давления для закона Видемана-Франца
Свинец	$+17,3 \cdot 10^{-6}$	$+6 \cdot 10^{-6}$
Олово	$+12,2$	$+3$
Кадмий	$+7,4$	$-1,7$
Цинк	$+2,1$	$-2,5$
Железо	$-0,3$	$-2,6$
Медь	$-7,5$	$-9,3$
Серебро	$-3,7$	$-7,0$
Никель	$-12,0$	$-13,0$
Платина	$-1,6$	$-3,5$
Висмут	$-31,0$	$-10,0$
Сурьма	$-21,0$	$-10,0$

Полученные мною результаты показаны в табл. 21, в которой приведено процентное изменение теплопроводности, вызванное давлением в $12\,000 \text{ кг/см}^2$. Имеются только два случая, гарантирующие достаточную точность, при которой можно установить, что эффект не является линейной функцией давления. Эти два случая относятся к свинцу и олову, причем расхождение тут идет в нормальном направлении, т. е. эффект при высоком давлении уменьшается.

Однако характер кривизны в этих двух случаях не является настолько достоверным, чтобы стоило приводить более подробные данные. На рис. 77 даны экспериментальные результаты для свинца; из этой диаграммы мы можем составить себе некоторое представление о степени точности, достижимой в благоприятном случае.

Следует отметить, что целый ряд исследованных металлов кристаллизуется не в кубической системе, так что полученные для них результаты не имеют того исчерпывающего значения,

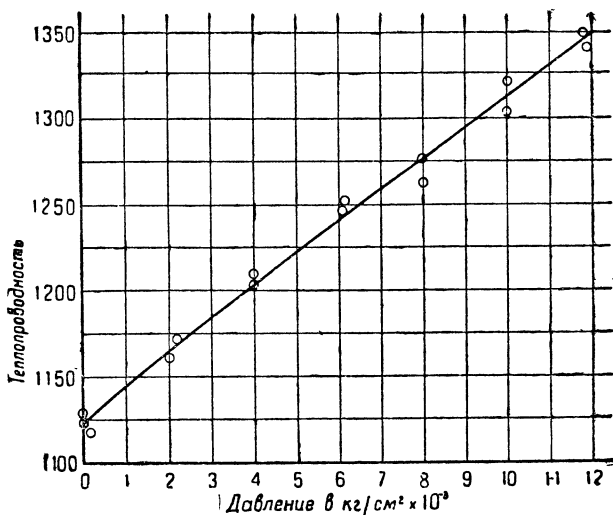


Рис. 77. Теплопроводность свинца в относительных единицах как функция давления.

каким обладают результаты для кубических металлов. Впрочем, все некубические металлы были так приготовлены, что имели мелкозернистую структуру, и весьма вероятно, что данные нами результаты представляют собою среднее значение всех эффектов давления для всех направлений кристалла. Так, например, были исследованы четыре образца сурьмы; два из них были приготовлены быстрым охлаждением металла из расплавленного состояния, а два других образца были получены путем штамповки. Изменения при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ были равны — $23,9\%$; — $26,3\%$; — $24,8\%$; — $23,9\%$ соответственно для каждого образца.

Удивительной особенностью полученных результатов является то, что изменение теплопроводности с давлением отрицательно

приблизительно для половины металлов в противоположность сплошь положительному эффекту, наблюдаемому у жидкостей и минералов. Можно было бы, пожалуй, ожидать отрицательного эффекта у висмута и сурьмы, так как их электропроводность также уменьшается под действием давления, но электропроводность других металлов возрастает с давлением, и можно ожидать соответственного повышения и для теплопроводности, что объясняется тесной связью между обеими проводимостями, выраженной законом Видемана-Франца. Если бы соотношение Видемана-Франца действительно не зависело от свойств металла, то оно должно было бы быть также независимым и от воздействия давления на данный металл. Третий столбец таблицы дает коэффициент давления отношения Видемана-Франца. Он не равняется нулю и почти для всех металлов, за исключением свинца и олова, является отрицательным, т. е. за вышеуказанными двумя исключениями увеличение электропроводности с давлением больше, чем увеличение теплопроводности.

Теоретически, закон Видемана-Франца достаточно обоснован как с точки зрения классической электронной теории, так и с точки зрения новой волновой механики. Однако обе эти теории дают лишь частичное объяснение механизму теплопроводности, так как в них принята во внимание лишь роль электронов, а роль, которую играют нейтральные атомы, оставлена без внимания. Между тем влияние нейтральных атомов, как можно с уверенностью утверждать, является различным у различных металлов. Далее, если на механизм атомов, участвующий в передаче тепла, давление оказывает иное действие, чем на электронный механизм — а предполагать обратное нет никаких оснований, — то можно ожидать, что отношение Видемана-Франца будет меняться с изменением давления. Однако непосредственной связи между коэффициентом давления для отношения Видемана-Франца и абсолютной величиной этого отношения не имеется, так что очевидно, что положение обстоит не так просто, как этого можно было бы сперва ожидать.

Влияние давления на теплопроводность шести чистых металлов и четырех сплавов было еще ранее измерено Люссана⁸ при давлениях до 3000 кг/см^2 .

Люссана воспользовался методом Дебреца. Последний метод по существу представляет собой не что иное, как некоторое видоизменение вышеописанного метода продольного теплового потока. Особенность его заключается в том, что вместо протекания тепла с двух концов сравнительно короткого стержня стержень делается весьма длинным, и тепло, поступающее у одного конца

стержня, течет по нему, пока не рассеется в поперечном направлении в окружающую среду. Теплопроводность определяется по температурным отсчетам в различных точках стержня, причем постоянные, выражающие теплопередачу в поперечном направлении, должны, конечно, быть известными. Ясно, что в данном способе теплопроводность передающей жидкости играет гораздо большую роль, чем в моем методе, откуда в свою очередь вытекает, что влияние давления на теплопроводность передающей жидкости должно быть определено с соответственно значительно большей точностью. Влияние давления на теплопроводность жидкости оказывается в десять раз больше влияния давления на металл, и, однако, Люссана пользуется для поправки на теплопроводность жидкости только одной характерной величиной. Исходя из всего вышесказанного, мне представляется, что чрезмерно доверяться результатам Люссана не следует, особенно ввиду значительного расхождения с приведенными выше данными. Однако Люссана выступил со статьей, в которой он защищает полученные им величины⁹, так что в конечном итоге читатель может при желании сам составить себе определенное мнение. Из его полемической статьи, повидимому, ясно, что он в некоторых важных пунктах просто не понял содержания моей работы; это в особенности относится к его интерпретации потери тепла в проволоках термопары.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. LEES, „Trans. Roy. Soc.“, **191**, 399 (1898).
2. R. GOLDSCHMIDT, „Phys. Zs.“, **12**, 417 (1911).
3. M. JAKOB, „Ann. Phys.“, **63**, 537 (1920).
4. H. F. WEBER, „Wied. Ann.“, **10**, 101, 304, 472 (1880); „Berlin Akad. Sitzber.“, 809 (1885²).
5. E. VAN AUBEL, „Zs. Phys. Chem.“, **28**, 336 (1899).
6. HAROLD JEFFREYS, „Proc. Camb. Phil. Soc.“, **24**, 19 (1928).
7. H. H. POOLE, „Phil. Mag.“, **27**, 58 (1914).
8. S. LUSSANA, „Nuov. Cim.“, **15**, 130 (1918).
9. S. LUSSANA, *ibid.*, **25**, 115 (1923).

ГЛАВА XII

ВЯЗКОСТЬ

Старых исследований зависимости вязкости от давления известно сравнительно мало. Самая первая работа — это неудачная попытка Кулона определить с помощью метода колебания диска разность между вязкостью воды при атмосферном давлении и в вакууме. Первое удачное исследование выполнено в 1881 г. (опубликовано в 1884 г.) Рентгеном¹, обнаружившим уменьшение вязкости воды примерно на 1% при увеличении давления от 1 до 20 атмосфер в пределах температур от 5 до 11°. Варбург и Сакс² в 1884 г. нашли линейное уменьшение вязкости воды на $1,7 \cdot 10^{-4}$ при увеличении давления на 1 кг/см^2 , и значительно большее линейное увеличение вязкости для эфира, бензола и углекислоты. Исследования проводились при 20°, и давление достигало 150 кг/см^2 . Для измерения вязкости они пользовались методом истечения из капилляров, причем давление, необходимое для течения жидкости, обуславливалось ртутным столбом. Коген³ изучил эффект давления до 900 кг/см^2 между 0 и 25° для воды, раствора хлористого натрия различных концентраций и скипидара. Коген тоже пользовался методом капилляров, разработанным Рентгеном, а также Варбургом и Саксом, однако несколько видоизмененным. Оказалось, что вязкость воды понижается с увеличением давления, но этот эффект уменьшается с повышением температуры. Из этих опытов оставалось невыясненным, существует ли вообще эффект давления при 40°. Далее, при низких температурах влияние давления сказывалось меньше, чем при высоких давлениях. Для концентрированных растворов хлористого натрия и хлористого аммония было обнаружено увеличение вязкости с повышением давления; поведение разведенных растворов оказывается таким же ненормальным, как и чистой воды. Влияние давления очень сильно сказывается у скипидара, а именно вязкость увеличивается на 100% уже при давлении в 600 кг/см^2 . Гаузер (Hauser)⁴ расширил температурный интервал Когена до 100°, однако интервал давлений у него был значительно меньше (до 400 кг/см^2); в своих

опытах он нашел, что выше 32° давление увеличивает вязкость воды так же, как и у других жидкостей. Фауст⁵, работая в лаборатории Таммана, измерил при различных температурах вязкость эфира, сероуглерода и этилового спирта при давлениях до 3000 кг/см^2 . До 1500 кг/см^2 вязкость линейно повышается с давлением, однако выше она увеличивается значительно быстрее. Все эти исследователи пользовались стеклянными капиллярами, и для проталкивания жидкости через капилляры употреблялась ртуть; схема установки была такова, что каждый раз можно было произвести только один отсчет. Гайд⁶ исследовал ряд смазочных масел при давлениях до 1500 кг/см^2 , причем обнаружил увеличение вязкости более чем в 15 раз. Методика была очень остроумная и позволяла производить многократные отсчеты; можно было перемещать масло из одного конца резервуара в другой через длинный стальной капилляр под действием силы тяжести столба ртути, а весь прибор был смонтирован на лезвиях особых ножей, так что положение жидкости определялось из отклонения от положения равновесия. Далее вязкость смазочных масел измерялась (описание и результаты моих работ изложены ниже) Герси (Hersey)⁷ и Шором (Shore)⁸ в интервале температур до 140° и до 4000 кг/см^2 с помощью метода, позволяющего многократные отсчеты. Герси выполнил первую работу в джефферсоновской лаборатории, и его методика получения высоких давлений совпадает в значительной степени с моей. Вискозиметр Герси для измерения при высоких давлениях соответствует в точности прибору Флауэrsa и представляет собой установку с подвижным шаром, причем этот стальной шар движется от одного конца к другому внутри наклонной стальной трубки, наполненной маслом и находящейся под давлением. Время падения определяется при помощи электрических контактов. Наклоняя трубку в ту и другую сторону, можно повторять наблюдения много раз не открывая прибора. При этих измерениях вновь обнаружился огромный эффект, вязкость увеличивалась в несколько сот раз. Было установлено, что логарифм вязкости изменяется с давлением примерно линейно, т. е. так же, как и в случае чистых жидкостей, как будет описано ниже. Эти результаты представляют большой технический интерес, однако их затруднительно интерпретировать ввиду сложности состава масел, представляющих смесь различных компонентов. Поэтому вопрос этот здесь обсуждаться не будет.

В добавление к уже описанным количественным измерениям можно рассмотреть ряд явлений, близко соприкасающихся с данными, хотя они и наблюдались только качественно. Барус⁹

наблюдал огромное увеличение вязкости морского клея под давлением; в частности повышение вязкости так велико, что не было заметного увеличения скорости вытекания корабельного клея через узкое отверстие при удваивании давления. В моих первоначальных опытах с давлением я наблюдал такое же ненормальное увеличение вязкости у обычного парафина. В одном из опытов по испытанию стальных трубок пустая тонкостенная стальная трубка, закрытая с обоих концов, помещалась в массу парафина, и давление производилось непосредственно на парафин, причем предполагалось, что давление распространяется в парафине гидростатически и что стальная трубка разрушится при достаточно высоком давлении. Однако упругость парафина под давлением возросла настолько, что не получилось относительного смещения стали и парафина, и стальная трубка укоротилась по длине таким образом, что уменьшение ее объема соответствовало объемному сжатию парафина.

Ни один из методов, употреблявшихся ранее для измерения влияния давления на вязкость, не годился для большого интервала давлений; приборы были или слишком громоздки или слишком неудобны; так, например, в некоторых из них камера давлений открывалась, и аппарат вновь наполнялся для каждого нового определения при другом давлении. В моей работе применялся прибор, не позволяющий вычислять вязкость в абсолютных единицах, но дающий относительное значение вязкости и, следовательно, относительный коэффициент изменения вязкости от давления. Употреблялись два различных метода: один для непроводящих жидкостей (не электролитов) (Б. 55), который удалось применить для изучения 43 жидкостей, большей частью органических, а другой метод применялся только для ртути (Б. 61). Прибор, служивший для работы с непроводящими жидкостями, представлен на рис. 78. Общая идея очень проста: в стальном цилиндре примерно 6 мм внутреннего диаметра, наполненном испытуемой жидкостью, помещался стальной цилиндрический груз, отделенный от стенок внешнего цилиндра узким кольцеобразным пространством. Определялось время вертикаль-

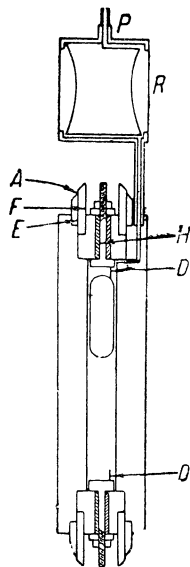


Рис. 78. Схема прибора для измерения вязкости изолирующих жидкостей.

ного падения груза от одного конца цилиндра до другого; это время служило мерой вязкости.

Аппаратура для получения высокого давления монтировалась и соединялась с цилиндром для измерения вязкости таким образом, что его можно было вращать на 180° . После того как отсчитывалось время падения груза, прибор поворачивался, и производился отсчет времени падения в обратном направлении. Эту операцию можно было повторять сколько угодно раз и производить многочисленные наблюдения при любых давлениях и температурах в течение одной серии опытов.

Время падения определялось электрическим путем. На каждом конце цилиндра находился изолированный контакт *D*, на котором останавливался груз при падении. В таком положении электрический ток оказывался замкнутым при помощи груза

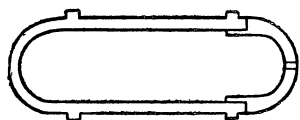


Рис. 79. Разрез падающего груза от прибора для измерения вязкости.

этого контакта приводило в действие соответствующий часовой механизм. Груз, изображенный отдельно на рис. 79, был снабжен тремя небольшими выступами вблизи крышки и дна, которые служили направляющими и заставляли груз падать коаксиально цилиндру. В то же время эти выступы осуществляли электриче-

ский контакт с цилиндром. Контакт оказывался достаточно хорошим, если выступы имели с цилиндром зазор не более $0,0025 \text{ см}$. Для того чтобы время падения не выходило за определенные пределы, употреблялись различные грузы в зависимости от абсолютной вязкости жидкости. Кольцеобразное пространство между грузом и цилиндром варьировалось от $0,0125 \text{ см}$ для воды до $0,075 \text{ см}$ для наиболее вязкой жидкости вроде глицерина. Далее можно было изменять вес груза, помещая в полость его необходимое количество вольфрама или золота.

Изолирующие пробки на обоих концах цилиндра ясно видны на рис. 78; они служили не только для электрической изоляции клемм, но также препятствовали испытываемой жидкости, заключающейся в цилиндре, смешиваться с жидкостью, передающей давление. Механическая прочность достигалась тем, что стержень *H*, помещенный в центре пробки, делался из латуни; этот стержень при высоких давлениях становился относительно тверже и прочнее вследствие разности коэффициентов сжимаемости латуни и стали. Изолирующие пробки припаивались к концам цилиндра;

таким образом испытуемая жидкость соприкасалась только с металлом или слюдой и была крепко закупорена. Весь прибор каждый раз разбирался для нового наполнения свежей жидкостью; это делалось вследствие совершенной необходимости удаления мелких металлических частиц и всяких загрязнений другого рода. Припаивание и отпаивание облегчалось применением двух муфт из нейзильбера E и F , которые наглухо соединялись с цилиндром и пробкой. Место спая пробки с цилиндром отмечено на схеме буквой A .

Исследуемая жидкость охранялась от соприкосновения с вспомогательной жидкостью, посредством которой передавалось давление, при помощи резервуара R из очень тонкого станиоля, причем соединение было точно такое же, как в вышеописанных измерениях влияния давления на теплопроводность жидкостей. Резервуар и цилиндр наполнялись через трубку, которая затем закрывалась пробкой и запаивалась; пробка эта не показана на рисунке. После наполнения цилиндр с резервуаром укреплялись на изолирующей пробке, которая также не показана, и затем все вместе как одно целое ввинчивалось в большой цилиндр давления.

Большой цилиндр особой трубкой соединялся с аппаратурой для получения высокого давления и с манометром; эта часть установки была та же самая, что и в предыдущих работах, за исключением того, что она монтировалась горизонтально и, следовательно, могла вращаться около соединительной трубки, как вокруг оси. Во время вращения гидравлический пресс, посредством которого получалось высокое давление, отъединялся от ручного насоса, служившего источником давления. Это оказывалось возможным благодаря клапану, вращающемуся вместе с прессом, так что давление, полученное от насоса, поддерживалось и после того, как соединяющая трубка отключалась. Большой цилиндр, заключающий в себе прибор для измерения вязкости, имел Т-образную форму; с одной стороны он имел выступ, к которому присоединялась трубка от установки для получения давления; этот выступ изображает ножку буквы Т, он располагался горизонтально и служил осью вращения. Главная часть цилиндра изображает перекладину буквы Т; она вращаясь устанавливалась в вертикальном положении то тем, то другим концом вверх. Падение груза в приборе для измерения вязкости происходило как раз в этот момент. Для поддержания постоянной температуры прибор помещался в обыкновенную баню с мешалкой и регулятором; горизонтальная соединительная трубка входила в баню сквозь муфту с сальником.

Для отсчета времени употреблялась комбинация из небольшого синхронного мотора переменного тока 60 периодов с обычным часовым механизмом, причем пуск в ход и остановка осуществлялись посредством соответствующего реле. Ошибка в определении каждого отдельного промежутка времени падения груза не превышала $\frac{1}{120}$ секунды. Значительные затруднения возникли при выборе источника тока, замыкающего реле через контакты при падении груза. Если груз падал свободно, то оказывалось порядочное сопротивление у контакта между выступом груза и стенками цилиндра. Постоянный ток оказался непригодным, так как, если вольтаж был достаточно велик, проскакивала искра и образовывалась дуга, которая могла вызывать разложение жидкости, а также приварить груз к стенке цилиндра. После ряда опытов остановились на переменном токе от небольшой магнитоэлектрической машинки такого типа, который употребляется в приборах для испытания изоляции.

Различные возможные источники ошибок, могущие возникать при пуске в ход и остановке часов, а также при работе реле, вызывали необходимость конструирования специального приспособления для калибрования установки для отсчета времени, которую мы, однако, подробно описывать не будем. Ошибка в определении времени уменьшалась за счет вывода среднего из пятидесяти отдельных наблюдений времени падения, как всегда и делалось в случае, если груз падал менее 5 секунд. Если время падения оказывалось больше 5 секунд, то производилось десять отдельных отсчетов; когда промежуток времени достигал 40 или 50 секунд, то число наблюдений еще сокращалось, однако никогда не было меньше двух, даже в крайнем случае, когда время падения доходило до получаса. Ошибка в окончательно исправленной величине времени падения не могла быть больше 0,002—0,003 секунды для самых коротких промежутков и соответственно не больше для более длинных.

Кроме поправки на отсчет времени, необходимо было ввести еще ряд поправок. Одна из них вызвана тем обстоятельством, что при вращении прибора груз начинат падать раньше, чем аппарат устанавливался вертикально. Далее следует поправка на инертность груза, поскольку окончательная скорость устанавливалась лишь по прошествии некоторого промежутка времени. Наибольшая поправка соответствует изменению выталкивающей силы жидкости, действующей на падающий груз, поскольку плотность жидкости изменялась в зависимости от давления и температуры. Эта поправка изменяется в процентном отношении, и, естественно, она тем больше, чем больше давление; для вы-

числения ее следует знать сжимаемость жидкости. Поправка эта довольно сложная, однако нет необходимости описывать ее детально; следует только остановиться на наиболее существенной

части ее, которая имеет вид: $\frac{\rho_p - \rho_0}{\rho_0}$, где ρ_p — плотность жид-

кости при давлении p , а ρ_0 — плотность при атмосферном давлении. Сжимаемость около дюжины исследованных жидкостей уже была заранее известна, и для них поправку на давление можно было точно вычислить. Сжимаемость остальных жидкостей не измерялась ранее при высоких давлениях, так что для определения поправки в этом случае следовало сделать некоторые предположения. Эти предположения весьма вероятны, поскольку

известно, что зависимость $\frac{\rho_p - \rho_0}{\rho_0}$ от давления не сильно раз-

нится у различных жидкостей, в особенности у таких органических жидкостей, которые испытывались здесь. Способ вычисления поправки для жидкости, сжимаемость которой неизвестна, заключается в следующем: в формулу подставлялось значение ρ_0

(взятое из таблиц), и для $\frac{\rho_p - \rho_0}{\rho_0}$ бралось соответствующее

значение из числа 12 жидкостей, сжимаемость которых была известна, причем выбиралась жидкость наиболее подходящая к испытуемой. При выборе такой жидкости принимались во внимание химический состав и сжимаемость при низких давлениях в тех случаях, когда измерения были выполнены другими исследователями.

Практически нетрудно было выбрать подходящую жидкость, исключение в этом смысле составил только глицерин. Сжимаемость при низких давлениях у глицерина настолько меньше, чем у других жидкостей, что определить поправку вышеописанным способом было бы ненадежно, и поэтому были выполнены специально измерения сжимаемости глицерина.

Поправка на изменение выталкивательной силы с давлением только в редких, исключительных случаях достигала 5%. Температурная поправка на выталкивательную силу при нагревании от 30 до 75° при атмосферном давлении составляет всего лишь около 0,05% почти для всех жидкостей, и только для жидкостей очень большой плотности, как, например, этилендибромид, достигает максимальной величины — 1,8%. Я полагаю, что погрешность окончательного результата, обусловленная выталкивательной силой, практически всегда меньше 0,1%. Однако если можно ожидать ненормального хода сжимаемости, то этот предел может быть превзойден. В оригинальных статьях

приведено достаточно цифровых данных, которые позволят на основании будущих точных измерений сжимаемости сделать необходимые уточнения.

Наконец, следует ввести еще одну поправку, а именно на изменение размеров прибора под давлением. Можно считать, что время падения пропорционально квадрату линейных размеров. Следовательно, эта поправка также изменяется линейно с давлением и не зависит от температуры; она составляет 0,46% при 12 000 кг/см².

Кроме этих вышеописанных поправок, свойственных исключительно измерениям вязкости, конечно, следует ввести и все остальные поправки, общие для всех опытов с высокими давлениями, которые достаточно подробно описаны в предыдущих главах. Все поправки, вместе взятые, никогда не превышают 10%, а в большинстве случаев составляют 3—4%.

Ряд контрольных опытов производился для того, чтобы быть уверенным в правильности функционирования аппарата. При этих измерениях сравнивалось время падения при различных давлениях и грузах, а также значения относительной вязкости различных жидкостей и их температурных коэффициентов с цифрами, полученными другими авторами. Результаты оказались вполне удовлетворительны.

Исследование воды представляет особые трудности; известно очень много экспериментальных попыток измерения ее вязкости под давлением. Однако такой точности, как с другими жидкостями, никогда не получалось. Затруднения возникают вследствие электропроводности воды, которая является помехой в работе установки для измерения времени. Оказалось невозможным употреблять цилиндры из бессемеровской стали, как для других жидкостей, так как при соприкосновении воды со сталью получалось такое химическое взаимодействие, что груз оказывался короткозамкнутым в любом положении. Испытывалось много разнообразных приборов, и, наконец, только употребляя цилиндр из лучшего сорта безупречной стали и груз из чистого никеля, удалось получить достаточно удовлетворительные результаты, хотя все еще не такие точные, как для других жидкостей.

Подробное описание испытуемых жидкостей можно найти в оригинальных работах. Многие из них были исключительной чистоты, а именно: четырнадцать из них получены от профессора Тиммерманса (J. Timmermans) из Бельгийского бюро химических эталонов (Bureau Belge d'Etalons Chimiques) и пять от профессора Кийса из Технологического института в Массачусетсе (Massachusetts Institute of Technology). Большинство

остальных получены от фирмы Истмен Кодак (Eastman Kodak Company) из числа чистейших.

Методика, описанная выше, как ясно, применима только для непроводящих жидкостей. Первые измерения, выполненные для органических жидкостей, показали, что особый интерес представляет исследование веществ, предположительно обладающих простейшими молекулами, из которых естественно было остановиться на ртути. При разработке методики, подходящей для ртути, обнаружились неожиданные трудности, и было испытано и забраковано много приборов различной конструкции. Наибольшие затруднения возникали вследствие ненормального поверхностного натяжения ртути; практически невозможно получить воспроизводимые результаты посредством методов, в которых необходимо определить положение ртутного мениска в трубках, приготовленных из стекла, стали или подобного материала, и прибор для измерения вязкости под давлением не должен содержать таких частей.

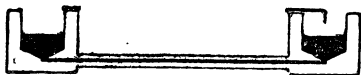


Рис. 80. Схема основной части прибора для измерения вязкости ртути.

В конце концов успех был достигнут только после изготовления прибора из меди, которую ртуть амальгамирует, и таким образом исключается ненормальный эффект капиллярности. Употребление меди вносит ошибку, возникающую вследствие растворения меди в ртути, однако Ричардс¹⁰ показал, что количество растворенной меди не превышает 0,02%, так что ошибка вследствие этого должна быть весьма мала.

Окончательно сконструированный прибор для исследования вязкости ртути под давлением изображен схематически на рис. 80. Он состоит из двух медных резервуаров, соединенных тонким медным капилляром. Установку можно наклонять в обе стороны на определенный угол, и время истечения ртути из одного резервуара в другой можно определять путем замыкания электрического контакта, приводящего в действие механизм для отсчета времени, так же как и во всех остальных случаях.

Необходимые поправки здесь оказываются много больше, чем в остальных моих опытах с высокими давлениями, они достигают величины самого эффекта и требуют тщательной математической обработки, подробности относительно которой следует посмотреть в оригинальной статье. Принципиальные осложнения возникают в связи с тем, что давление, под которым истекает ртуть, изменяется настолько, что недостаточно брать просто среднее значение, но необходимо также вводить так

называемую поправку „на кинетическую энергию“. Поправка на изменение плотности жидкости, передающей давление, в качестве которой применялся петролейный эфир, потребовала специальных измерений ее сжимаемости.

Применимость прибора подтверждается тем фактом, что значения температурного коэффициента вязкости совпадают с значениями, полученными другими авторами. Грубую оценку правильности определения влияния давления можно сделать путем сравнения результатов, полученных в первоначальных приборах менее удовлетворительной конструкции. Затруднения, встретившиеся при выполнении этих предварительных типов приборов, имели такой характер, что позволяли предвидеть, больше или меньше истинного значения должен получиться результат. Так, один из типов прибора, который по предположению должен был обнаружить преувеличенное значение вследствие эффекта капиллярности, в действительности показал 40⁰/₀-ное увеличение вязкости при давлении 12 000 кг/см², вместо 33,5⁰/₀, как это было найдено в окончательной модели прибора. Три других первоначальных типа прибора, в которых можно было ожидать преуменьшенных значений вследствие скверно устроенных контактов, дали соответственно 24,5, 25 и 26⁰/₀, опять-таки вместо окончательной цифры 33,5⁰/₀.

Во время исследований органических жидкостей оказалось возможным сделать ряд новых наблюдений точки затвердевания для таких жидкостей, которые раньше не исследовались. Отвердевание обнаруживалось, конечно, отказом груза падать. Никаких предварительных указаний не замечалось при приближении к моменту затвердевания, и кривая вязкости жидкости часто заходила без изменений в область переохлаждения. Это метод, конечно, не может дать точных значений; в общем наблюдения точки плавления определяют истинное равновесное давление более точно, чем затвердевание, потому что твердое тело не может быть перегрето, в то время как жидкость легко переохлаждается. Данные относительно влияния давления на точку плавления, найденные таким путем, уже обсуждались ранее в главе о плавлении под давлением.

Цифровые результаты измерений вязкости всех изученных жидкостей, за исключением воды и ртути, представлены в табл. 22. В оригинальной статье эти результаты приведены гораздо более подробно. В таблице дается логарифм относительной вязкости при различных давлениях и температурах, причем вязкость при атмосферном давлении и 30° принята за единицу. Логарифм вязкости вместо самого значения вязкости приведен потому,

что изменения с давлением весьма велики, и кривая зависимости вязкости от давления обнаруживает быстро изменяющуюся кривизну, тогда как кривая зависимости логарифма вязкости от давления приближается к прямолинейности при высоких давлениях и не слишком сильно искривлена при низких. В таблице приведены значения вязкости, соответствующие давлениям 0, 1000, 4000, 8000 и 12 000 кг/см^2 , причем интервалы при низких давлениях взяты меньше вследствие более резкого

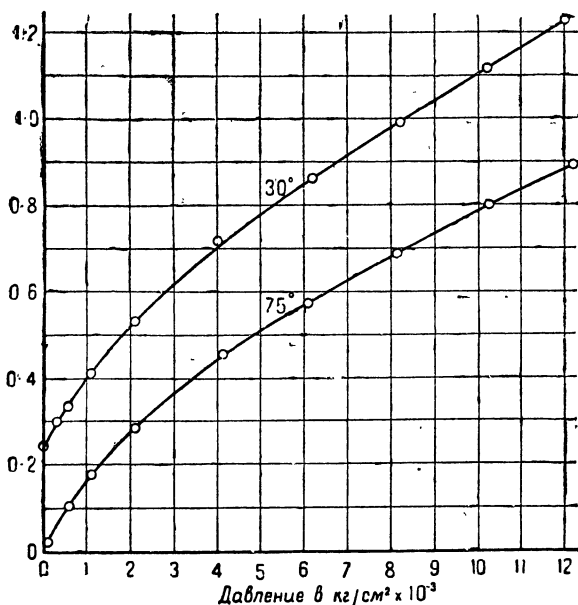


Рис. 81. Зависимость десятичного логарифма времени падения груза (исправленного) от давления для метилового спирта. Время падения пропорционально вязкости.

изменения кривизны. Из логарифмов можно найти отношение вязкости при 30° к соответственному значению при 75° для различных давлений, каковое отношение и помещено в таблице.

В последнем столбце приведены также и абсолютные значения вязкости при атмосферном давлении и 30° в тех случаях, когда они известны; большая часть этих цифр взята из смитсоновских таблиц (Smithsonian Tables), а остальные — из данных Тиммерманса.

На рис. 81 в качестве примера представлена кривая для метилового спирта, соответствующая относительной вязкости, определенной из опыта.

ТАБЛИЦА 22

Вещество	Д а в л е н и е в кг/см ²					η_{30}
	1	1000	4000	8000	12 000	
Метиловый спирт $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,769 1,702	0,167 9,933 1,714	0,471 0,208 1 832	0,750 0,448 2,004	0,998 0,555 2,203	0,00520
Этиловый спирт $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,657 2,203	0,200 9,873 2,123	0,617 0,289 2,128	1,023 0,634 2,449	1,390 0,919 2,958	0,01003
Пропиловый спирт норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,598 2,523	0,283 9,880 2,529	0,836 0,368 2,938	1,402 0,827 3,758	1,915 1,223 4,920	0,01779
Бутиловый спирт норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,548 2,845	0,321 9,867 2,858	0,934 0,312 3,343	1,609 0,941 4,679	2,208 1,396 6,518	0,02237
Амиловый спирт норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,540 2,884	0,341 9,871 2,951	1,060 0,456 3,926	1,811 1,049 5,781	2,495 1,562 8,570	
Изопропиловый спирт $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,505 3,141	0,343 9,851 3,120	0,982 0,425 3,624	1,640 0,957 4,844	2,311 1,424 7,748	0,01757
Изобутиловый спирт $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,444 3,597	0,388 9,824 3,664	1,203 0,488 5,188	2,075 1,158 8,260	2,898 1,747 14,16	0,02864
Изоамиловый спирт $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,424 3,805	0,386 9,787 4,012	1,185 0,492 4,970	2,069 1,168 8,042	2,952 1,780 15,76	
Пентан норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,811 1,545	0,315 0,163 1,419	0,847 0,676 1,483	1,360 1,119 1,742	1,846 1,493 2,254	0,00220
Гексан норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,803 1,574	0,332 0,171 1,449	0,914 0,701 1,633	1,514 1,198 2,070	1,646	0,00296
Октан норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,810 1,549	0,327 0,153 1,493	1,088 0,763 2,113	1,363		0,00483

Продолжение

Вещество		Давление в кг/см²				η ₁₈₀	
			1000	4000	8000		12 000
Изопентан	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,344	0,894	1,431	1,947	0,00198
		9,821	0,193	0,715	1,179	1,586	
		1,510	1,416	1,510	1,786	2,236	
Изоамилдекан	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,435	1,354			
		9,772	0,178	0,925	1,727		
		1,690	1,807	2,685			
Этилендибромид	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000					0,01490
		9,756	0,003	0,354			
		1,754		(3000)			
Хлористый этил	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,242	0,649	1,088	1,323	
		9,850	0,131	0,514	0,834	1,111	
		1,413	1,291	1,365	1,493	1,633	
Бромистый этил	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,222	0,631	1,043	1,400	0,00368
		9,806	0,072	0,472	0,816	1,123	
		1,567	1,413	1,442	1,687	1,892	
Иодистый этил	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,218	0,656	1,108	1,549	0,00540
		9,837	0,057	0,467	0,854	1,200	
		1,455	1,445	1,545	1,795	2,234	
Ацетон	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,226	0,605	0,987		0,00285
		9,895	0,113	0,445	0,762	1,031	
		1,274	1,297	1,445	1,679		
Глицерин	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,260	0,936	1,741		3,8
		8,810	9,023	9,529	0,094	0,628	
		15,49	17,26	25,53	44,36		
Этилацетат	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,258	0,818	1,393	1,974	0,0039
		9,836	0,081	0,517	0,992	1,416	
		1,459	1,503	2,000	2,518	3,614	
Бромистый бутил норм.	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000	0,269	0,816	1,408	2,018	0,00537
		9,832	0,090	0,564	1,040	1,484	
		1,472	1,510	1,786	2,333	3,420	
Цинеол	log $\frac{\eta}{\eta_0}$ $\begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000					
		9,654	0,142				
		2,218					

Продолжение

Вещество	Давление в кг/см ²					η_{30}
	1	1000	4000	8000	12 000	
Олеиновая кислота $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,419 3,811	0,616 9,989 4,236	0,843			
Четыреххлористый углерод $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,760 1,738	0,351 0,100 1,782	0,542			0,00845
Хлороформ $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,858 1,387	0,211 0,094 1,309	0,660 0,480 1,514	0,914		0,00519
Сероуглерод $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,875 1,334	0,160 0,051 1,285	0,509 0,372 1,371	0,840 0,671 1,476	1,189 0,946 1,750	0,00352
Эфир $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,878 1,324	0,324 0,149 1,496	0,792 0,601 1,552	1,261 0,986 1,884	1,670 1,311 2,283	0,00212
Амиловый эфир норм. $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,736 1,837	0,401 0,107 1,968	1,230 0,776 2,844	2,091 1,437 4,508	2,007	
Циклогексан $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,723 1,892	0,169				0,00828
Метилциклогексан $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,747 1,791	0,388 0,154 1,714	1,274 0,900 2,366	2,318 1,756 3,648	2,582	0,00639
Бензол $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,765 1,718	0,347 0,081 1,845	0,498 (3000)			0,00566
Хлорбензол $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,814 1,535	0,253 0,053 1,585	0,867 0,563 2,014	1,146		0,00711
Бромбензол $\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \end{cases}$ η_{30}/η_{75}	0,000 9,801 1,581	0,262 0,044 1,652	0,897 0,558 2,183	1,029 (7000)		0,00985

Продолжение

Вещество		Д а в л е н и е в кг/см ²					η_{30}
		1	1000	4000	8000	12 000	
Анилин	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,551 2,812	0,376 9,847 3,381	0,56 J			0,0319
Диэтиланилин	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,690 2,042	0,394 9,984 2,570	1,070 (3000) 0,758	1,775		
Нитробензол	$\log \frac{\eta}{\eta_2} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 разла- гается	0,264				
Толуол	$\log \frac{\eta}{\eta_1} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,796 1,600	0,274 0,065 1,618	0,897 0,597 1,995	1,699 1,186 3,258	1,832	0,00523
Ксилол-орто	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,767 1,710	0,311 0,057 1,795	0,689			0,00709
Ксилол-мета	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,799 1,589	0,290 0,079 1,626	0,967 0,637 2,638	1,333		0,00552
Ксилол-пара	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,797 1,596	0,092				0,00568
Цимол-пара	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,800 1,585	0,333 0,087 1,762	1,194 0,749 2,786	1,612		
Эйгенол	$\log \frac{\eta}{\eta_1} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,000 9,429 3,724	0,541 9,810 5,383	2,273 (3000) 0,805 29,38	2,343		
Петролейный эфир	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,00	0,30	0,93 0,56 2,34	1,59 1,06 3,39	2,18 1,49 4,90	
Керосин	$\log \frac{\eta}{\eta_0} \begin{cases} 30^\circ \\ 75^\circ \\ \eta_{30}/\eta_{75} \end{cases}$	0,00	0,46	1,71 0,91 4,3	1,88	2,80	

Вследствие сравнительно небольшого изменения вязкости с давлением у воды и ртути эти две жидкости помещены отдельно. В табл. 23 приведены относительные значения вязкости воды (не логарифм вязкости) при различных давлениях для температур 0; 10,3; 30 и 75°, и эти данные графически изображены на рис. 82.

Результаты для ртути представлены в табл. 24 и на рис. 83, где изображена зависимость вязкости от давления для двух температур.

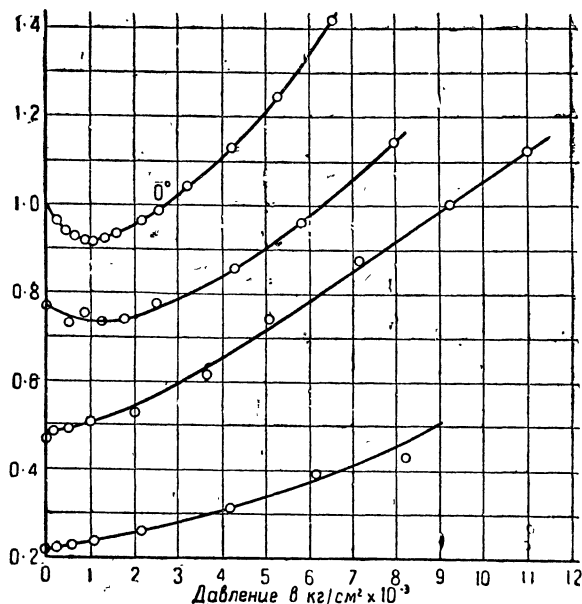


Рис. 82. Относительная вязкость воды при 0; 10,3; 30 и 75° как функция давления.

Можно произвести некоторое сравнение полученных результатов с цифрами других авторов. Для органических жидкостей практически известны только данные Фауста⁵ для этилового спирта, эфира и сероуглерода при давлениях до 3000 кг/см^2 . Он нашел для этилового спирта при 30° увеличение вязкости при давлении в 3000 кг/см^2 в 2,94 раза, вместо моей цифры — 2,31, для эфира в 3,96 раза, моя цифра — 3,27, и для сероуглерода в 3,43 раза, моя цифра — 2,03. Совпадение оставляет желать много лучшего. Из статьи Фауста неясно, принимал ли он во внимание все поправки, однако это маловероятно, чтобы

какие-либо поправки могли объяснить такое большое расхождение. Исследования ртути производили Коген и Бруинс (Bruins)⁶

ТАБЛИЦА 23
Относительная вязкость воды

Давление в кг/см^2	Относительная вязкость			
	0°	10, 3°	30°	75°
1	1,000	0,779	0,488	0,222
500	0,938	0,775	0,500	0,230
1,000	0,921	0,743	0,514	0,239
1,500	0,932	0,745	0,530	0,247
2,000	0,957	0,754	0,550	0,258
3,000	1,024	0,791	0,599	0,278
4,000	1,111	0,842	0,658	0,302
5,000	1,218	0,908	0,740	0,333
6,000	1,347	0,981	0,786	0,367
7,000	..	1,064	0,854	0,404
8,000	..	1,152	0,923	0,445
9,000	0,986	0,494
10,000	Затвердела		1,058	..
11,000			1,126	..

под давлением до 1500 кг/см^2 . Их результаты указывают на увеличение вязкости на $6,1\%$ при давлении в 2000 кг/см^2 и температуре 30° , вместо $5,1\%$, как у меня указано выше.

ТАБЛИЦА 24
Вязкость ртути под давлением

Давление в кг/см^2	Абсолютная вязкость	
	30°	75°
1	0,01516	0,01340
2,000	0,01585	0,01400
4,000	0,01663	0,01463
6,000	0,01742	0,01528
8,000	0,01822	0,01598
10,000	0,01912	0,01674
12,000	0,02007	0,01759

Возможно, что ряд поправок можно вычислить для данных Когена, как это подробно рассмотрено в моей статье, однако если все

их подсчитать, то получается общая поправка около 11% для величины эффекта, так что по Когену получается при 2000 кг/см^2 увеличение вязкости на $5,6\%$ против моего значения $5,1\%$.

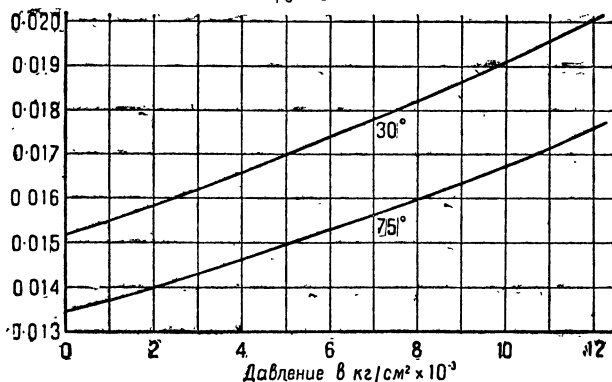


Рис. 33. Абсолютная вязкость ртути при 30 и 75° как функция давления.

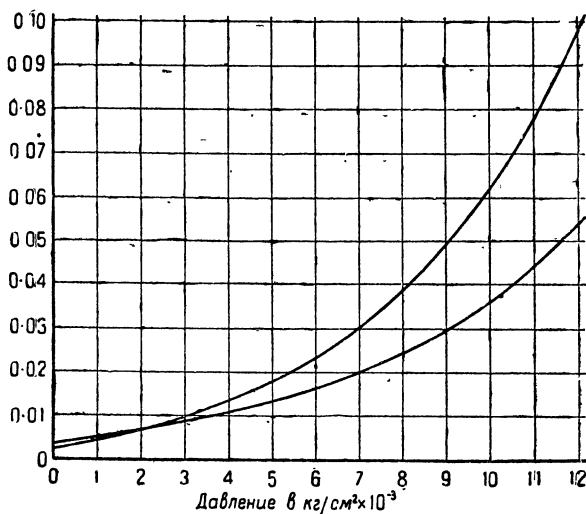


Рис. 34. Абсолютная вязкость сероуглерода и эфира как функция давления при 30°. Кривая эфира начинается ниже кривой сероуглерода и пересекает ее около давления в 2000 кг/см^2 .

В общем качественное поведение всех жидкостей, исследованных здесь, за исключением воды, одинаково, хотя существует весьма большая количественная разница. Вязкость увеличивается с давлением с возрастающей скоростью, так что

если построить график зависимости вязкости от давления, то получится кривая, быстро загибающаяся кверху. Это необычно; большинство эффектов давления становится относительно меньше при высоких давлениях.

На рис. 84 показана зависимость вязкости от давления при 30° для сероуглерода и эфира, двух жидкостей со сравнительно небольшим эффектом давления. Видно, что для первых двух или трех тысяч кг/см^2 соотношение между давлением и вязкостью почти линейное, однако выше отклонение от прямой весьма велико. Если же логарифм вязкости нанести в зависимости от давления, то получающиеся кривые обычно вогнуты к оси давлений. Кривизна их значительно больше при низких давлениях; выше 2000 или 3000 кг/см^2 линии почти прямые примерно для половины жидкостей, тогда как в остальных случаях обнаруживается незначительная обратная кривизна. Это указывает, что выше 3000 кг/см^2 вязкость воз, асгает или в геометрической прогрессии или даже еще быстрее, когда давление увеличивается в арифметической прогрессии. Среди изученных жидкостей эйгенол и цимол-пара обнаруживают наиболее быстрое возрастание вязкости.

Температурный коэффициент вязкости представлен в табл. 22 в виде отношения $\frac{\eta_{20}}{\eta_{175}}$. Опять-таки и здесь эффект оказывается ненормальным; в большинстве случаев влияние температуры становится меньше при высоких давлениях, как и следует ожидать, если изменение структуры, обусловленное тепловым движением, становится меньше при огромном сжатии при высоких давлениях. Здесь, однако, относительное изменение вязкости с температурой оказывается намного больше при высоких давлениях, отношение $\frac{\eta_{20}}{\eta_{175}}$ увеличивается в некоторых случаях в интервале 12 000 кг/см^2 более чем в четыре раза.

Независимо от этого качественного сходства количественное поведение различных жидкостей весьма разнообразно. Действительно, вязкость — это единственное в своем роде свойство в отношении величины эффекта давления и его зависимости от природы вещества. Например, коэффициент сжатия при атмосферном давлении варьирует не больше чем в четыре или пять раз для исследованных здесь веществ, и при давлениях в 12 000 кг/см^2 уменьшается не больше чем в 15 раз. Коэффициент термического расширения этих жидкостей изменяется в два-три раза в интервале 12 000 кг/см^2 , удельная теплоем-

кость и теплопроводность изменяются не больше. За исключением воды и ртути, наименьшее влияние давления на вязкость оказывается для метилового спирта, у которого вязкость увеличивается в 10 раз при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$, а наибольший эффект увеличения вязкости в 10^7 раз получается у эйгенола (эта цифра получена путем линейной экстраполяции, которая дает преуменьшенное значение).

В общем наибольший эффект давления оказывается у веществ, имеющих наиболее сложные молекулы. Это вполне ясно видно у ряда спиртов или у различных производных бензола; относительное влияние давления тем больше, чем сложнее группа, замещающая водород. Также весьма заметный эффект обнаруживается у изосоединений, влияние давления для которых больше, чем для нормальных соединений, что, между прочим, видно на примере трех ксилолов. Тяжелые атомы, заключающиеся в молекулах, вызывают в общем больший эффект давления, как это ясно из ряда: хлористый этил, бромистый этил и иодистый этил, или у хлорбензола и бромбензола. Имеется, однако, тенденция обратного действия при низких давлениях. В ряде галоидных соединений этила увеличение вязкости при 500 кг/см^2 следует в таком порядке: Cl, Br, J; тогда как при давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$ порядок обратный, а именно: J, Br, Cl. Возможно, что эффект при низких давлениях объясняется ненормально большой сжимаемостью $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, обусловленной близостью критической точки, в которой коэффициент сжимаемости бесконечно велик. Ненормальное поведение обнаруживает также метилциклогексан, влияние давления для которого больше, чем для циклогексана.

Поведение воды носит характер, совершенно отличный от других жидкостей. Предшествующие исследования выполнены для давлений до 400 кг/см^2 Гаузером⁴. Он нашел, что ниже 30° вязкость воды уменьшается с увеличением давления, а выше 30° возрастает. Для более высоких давлений мы нашли при 0 и 10° существование минимума при давлении примерно в 1000 кг/см^2 , причем минимум этот менее резко выражен при 10° , чем при 0° . При температуре 30 и 75° получается увеличение вязкости с давлением во всем исследованном интервале (цифровым данным для 75° не следует придавать большого значения вследствие значительных погрешностей при экспериментировании из-за электропроводности воды). Естественно приписать такое ненормальное поведение воды влиянию ее ассоциации; при малых давлениях и низких температурах вода сильно ассоциирована, обладая большими молекулами и большой вязкостью;

но по мере увеличения давления ассоциация уменьшается, и также уменьшаются средние размеры молекул, так что эффект, обусловленный этой причиной, уменьшает вязкость значительно больше, чем это компенсируется нормальным увеличением вязкости от давления. При высоких давлениях эффект ассоциации исчерпывается, и поведение становится нормальным.

За исключением абсолютной величины, результаты для ртути имеют в общем тот же характер, что и для других жидкостей. Вязкость увеличивается с повышением давления с возрастающей скоростью, и процентное увеличение при 75° меньше, чем при 30° . Можно заключить из рассмотрения диаграммы, что кривая, соответствующая температуре 75° , может быть получена параллельным смещением кривой для 30° вдоль оси давлений на величину 5750 кг/см^2 . Это показывает, что та часть изменения вязкости, которая получается при данном инкременте давления, является функцией только давления, безразлично, найдено ли данное значение вязкости при малом давлении и низкой температуре или при высокой температуре и высоком давлении. Экспериментальные данные недостаточны для того, чтобы подобным образом сравнить температурные коэффициенты при равной вязкости. Результаты, полученные с коэффициентом давления для ртути, оказались неприменимыми для других жидкостей, так что, вероятно, и в случае ртути закономерность только приближенная и удовлетворяется только в сравнительно небольшом интервале.

Обращаясь к теоретическому рассмотрению вопроса, я полагаю, что эти результаты указывают вполне очевидно, что картина механизма внутреннего трения жидкостей до сих пор еще недостаточно ясна. Сравнительно мало работ посвящено теории вязкости жидкостей. Следует, конечно, признать, что механизм этот отличен у жидкостей и газов. Наглядное подтверждение этого мнения можно найти при рассмотрении эффекта давления; обратная величина вязкости и теплопроводность газов изменяются одинаково с давлением и, как известно, связаны простым соотношением; у жидкостей, наоборот, теплопроводность увеличивается с увеличением давления, однако обратная величина вязкости очень сильно уменьшается. В большинстве случаев при обсуждении теории вязкости жидкости объем рассматривается как наиболее важный фактор. Так, Филипс (Phillips)¹¹ разработал теорию, согласно которой вязкость является функцией одного объема, и Фауст⁵ полагал на основании своих данных, что вязкость при высоких давлениях в известных пределах линейно изменяется с объемом. В действительности его цифры

для сероуглерода и эфира подтверждали эту гипотезу, однако для этилового спирта получились значительные расхождения*.

Изложенные здесь результаты показывают вполне определенно, что вязкость не может быть функцией одного объема. На рис. 85 и 86 нанесен логарифм относительной вязкости при 30° и 75° в функции объема для эфира, сероуглерода и изоамилового спирта. Если бы вязкость была функцией одного объема, то кривые для различных температур совпадали бы. Для эфира и сероуглерода кривые приблизительно совпадают

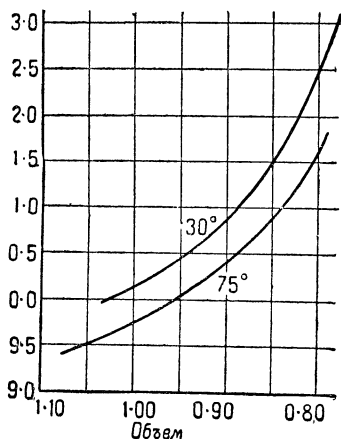


Рис. 85. Десятичный логарифм относительной вязкости при 30° и 75° для изоамилового спирта как функция объема.

для объемов, соответствующих низким давлениям, но при малых объемах, т. е. высоких давлениях, получается заметное расхождение. Разногласие для эфира на верхнем конце интервала давлений соответствует удвоенному значению вязкости. Соотношение это ни в какой мере не удовлетворяется для изоамилового спирта; даже на нижнем конце интервала давлений вязкость при 30° больше в 2,5 раза, чем при том же объеме при 75°. Поведение ртути, которое можно было ожидать особенно простым вследствие ее одноатомности, показало такого же рода отклонение вопреки ожиданию. Объем ртути при 75° и давлении в 2000 кг/см^2 тот же, что при 30° и атмосферном давлении, но вязкость при 75° и 2000 кг/см^2 равняется 0,0140 вместо значения 0,0152 при 30° и атмосферном давлении. Коэффициент давления для вязкости должен быть примерно в три раза больше найденного экспериментально, в случае если бы вязкость была функцией только объема; такое изменение лежит всецело за пределами возможных экспериментальных ошибок. Вообще же вязкость уменьшается при одновременном увеличении температуры и давления при постоянном объеме.

* Э. Гатчек показал, что простая формула А. И. Бачинского, выражающая связь вязкости с удельным объемом, не удовлетворяет экспериментальным данным Бриджмена. Также и более сложная формула Мак-Леода, предусматривающая сжатие молекул под давлением, показала большое расхождение с данными Бриджмена. (См. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, пер. с англ., ГТИ, 1932, стр. 85). Прим. перев.

Теория Бриллюэна (Brillouin) ¹² рассматривает чисто температурный эффект при постоянном объеме. Основная идея этой теории та, что в жидкости момент количества движения переносится упругими волнами точно так же, как тепловая энергия передается упругими волнами в дебаевской теории теплопроводности. Простое выражение выведено Бриллюэном для температурного коэффициента вязкости при постоянном объеме; выражение это включает в себе теплопроводность и скорость звука. Подстановка цифровых значений, приведенных в настоящей главе, показала, что результаты вычислений по формуле расходятся с опытом примерно в 5000 раз.

Таким образом совершенно очевидно, что ряд очень важных факторов до сих пор не учитывался. Так, я полагаю, что существует эффект взаимодействия между молекулами, который препятствует свободному действию одного слоя молекул на другой. Разъединение двух взаимодействующих молекул имеет место только тогда,

когда тепловое движение случайно удаляет их друг от друга настолько, что взаимодействующие части освобождаются. Согласно таким представлениям можно ожидать уменьшения вязкости с повышением температуры и в случае постоянного давления и в случае постоянного объема. Если же объем уменьшается при постоянной температуре с повышением давления, то сравнительно небольшое уменьшение всего объема может, очевидно, весьма сильно увеличить взаимодействие, и это влияние должно возрастать все быстрее и быстрее по мере того, как повышается давление. Далее, очевидно, что величина эффекта может быть весьма различна у различных жидкостей.

Такое влияние взаимодействия следует ожидать наибольшим у самых сложных молекул, веским доказательством чего может служить тот экспериментально найденный факт, что эффект давления увеличивается по мере того, как молекулы становятся сложнее, и, наоборот, эффект сравнительно весьма мал у одноатомной ртути. Очевидно, „сложность молекул“ делает концепцию весьма туманной, и числовое определение этой величины пред-

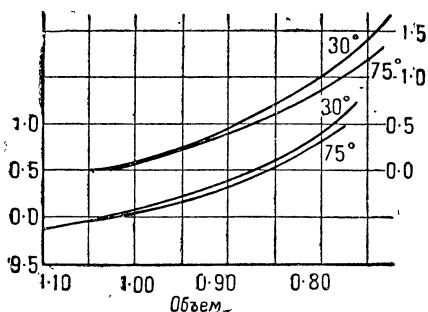


Рис. 86. Десятичный логарифм относительной вязкости при 30° и 75° для эфира и сероуглерода как функция объема. Верхняя кривая — эфира, причем шкала ординат для нее нанесена с правой стороны.

ставляется весьма ненадежным. Я полагаю, однако, что молекула является более сложной, если она содержит большое число атомов, а также если атомы, составляющие ее, оказываются сами более сложными. В качестве меры сложности атома я предлагаю считать число орбитальных электронов, или, другими словами, атомный номер, а в качестве меры сложности молекулы — произведение из общего числа орбитальных электронов во всех атомах, содержащихся в молекуле, на общее число всех атомов, из которых она состоит. При этом, конечно, приходится пренебрегать многими факторами, которые следовало бы включить, например не получается никакого различия между изомерами спиртов и нормальными спиртами, хотя обычные наши структурные формулы указывают, что молекулы различных изомеров имеют более сходства друг с другом, чем с нормальными спиртами.

Если сложность молекул, измеренную таким путем, нанести на график вместе с эффектом давления вязкости, то обнаруживается весьма простое соотношение. Этот график можно найти в моей подробной статье (Б. 55). Из моих многочисленных опытов не удалось вывести заключения о существовании какого-либо другого свойства, связанного таким же определенным соотношением с вязкостью. Более веское подтверждение значения сложности молекул можно найти, рассматривая определенный ряд химических соединений и наблюдая влияние увеличения сложности молекул в данном ряде. Характерный пример такого рода — это увеличение эффекта давления с возрастанием молекулярного веса в ряду спиртов, углеводов, C_nH_{2n+2} и галогидных соединений этила.

Если такой эффект взаимодействия играет главную роль в механизме внутреннего трения, то это значит, что при рассмотрении явлений вязкости можно считать, что молекула сохраняется ненарушимой и продолжает оставаться самостоятельной единицей даже тогда, когда объем очень сильно уменьшается при высоких давлениях. С другой стороны, существует ряд явлений, как например сжимаемость, из которых следует, что молекулы теряют свою индивидуальность при малых объемах и главную роль играет индивидуальность атомов. Причину такого различия следует искать в различии видов относительного движения.

Если молекула прекращает функционировать как целое в продолжение вязкого сдвига, то она должна разорваться надвое при относительном смещении слоев жидкости; но относительное смещение, происходящее при гидростатическом сжатии, не таково,

чтобы разрушать молекулы, даже при сравнительно большом изменении объема. В данное время представляется необычайно сложным попытаться облечь в точные формы математического анализа так го рода эффект взаимодействия.

Уже по написании мною этой книги я получил весьма любезную информацию от проф. Андраде относительно значительного успеха, достигнутого им при развитии формулы, которую он первоначально вывел для зависимости вязкости от температуры ¹³, также и для выражения зависимости вязкости от давления.

Эта последняя формула имеет следующий вид:

$$\eta v^{\frac{1}{3}} = Ae^{\left(p + \frac{r}{v^2}\right) \frac{s}{T}},$$

где v — удельный объем, найденный из опыта, A , r и s — эмпирические константы. A и rs остаются постоянными при изменении вязкости с температурой при атмосферном давлении, так что в результате остается одна произвольная постоянная для выражения зависимости вязкости от давления. Это можно осуществить весьма успешно для всего интервала давлений и двух температур для таких жидкостей, как C_2H_5Br , C_2H_5J и CS_2 . Будет ли формула также удовлетворительна для жидкостей, обладающих много большим коэффициентом вязкости, как например эйгенол, для которого соотношение между давлением и объемом еще неизвестно, в настоящее время неясно. Основная точка зрения теории Андраде, а именно представление о том, что вязкость обуславливается временным соединением молекул жидкости в большие агрегаты кристаллического характера, отчасти напоминает вышеизложенный эффект взаимодействия. Вероятно, теория будет опубликована с большими подробностями прежде появления этой книги.

В настоящее время* появилось несколько теорий вязкости жидкости. Кроме указанной в конце этой главы теории Андраде ¹³, аналогичную теорию развил Я. Френкель ¹⁶. Теория Раммана ¹⁷ также заключает сходное предположение. Следует упомянуть, что А. Предводителев ¹⁸ вывел формулу вязкости жидкости А. Бачинского, пользуясь релаксационной гидродинамикой Максвелла, а М. Широков ¹⁹ дал вывод формулы А. Бачинского на основе кинетической теории. Представляется весьма интересным приложить формулу М. Широкова для выражения зависимости вязкости жидкости от давления.

Недавно появилась статья Дау (R. В. Dow) ¹⁴, в которой изложены исследования влияния высоких давлений на вязкость жидких смесей. По методу Бриджмена измерена вязкость семи двойных смесей

* Дсбавление переводчика.

органических жидкостей при $t^{\circ} = 30^{\circ}$ и $t^{\circ} = 75^{\circ}$, при давлениях до 1200 кг/см^2 . Изобары вязкость — концентрация получились частью прямые, а в части ок зались кривыми с неправильными максимумами, объяснить которые не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. ROENTGEN, „Wied. Ann.“, **22**, 518 (1884).
2. WARBURG und SACHS, *ibid.*, **22**, 518 (1884).
3. R. COHEN, *ib d.*, **45**, (65) (1892).
4. L. HAUSER, „Ann. Phys.“, **5**, 597 (1901).
5. O. FAUST, „Zs. Phys. Chem.“, **86**, 479 (1914).
6. E. COHEN and H. R. B. UINS, *ibid.*, **114**, 441 (1925).
7. J. H. HYDE, „Proc. Roy. Soc.“, **97**, 240 (1923).
8. M. D. HERSEY and H. SHORE; Paper presented at the December Meeting of American Society of Mechanical Engineers (1927).
9. C. BARUS, „Proc. Amer. Acad.“, **27**, 13 (1891–1892).
10. T. W. RICHARDS, „Carnegie Inst. Wash.“, Pub. No. 118 (1909).
11. H. B. PHILLIPS, „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **7**, 172 (1921).
12. L. BRILLOUIN, „Jour. Phys. et Rad.“, **3**, 323, 362 (1922).
13. E. N. DA C. ANDRADE, „Nat.“, 1st March and 12th April 1930.
14. R. B. DOW, „Phys. Rev.“ (2), **43**, 502 (1937).
15. E. N. DA C. ANDRADE, „Nat.“, **125**, N 3148, 309 (1930); „Nat.“, **125**, N 3154 (1930); „Nat.“, **128**, N 3237, 835 (1931).
16. J. FRENKEL, „Zs. f. Phys.“, **35**, 664 (1923); „Phys. Zs. der Sowjetunion“, **1**, 498 (1932).
17. См.: Venkatarama, Ind. Jour. of Phys., **5**, 371 (1930).
18. A. PREDWODITELEW, „Zs. f. Phys.“, **49**, 279 (1928).
19. М. Ф. ШИРОКОВ, „Журн. физич. химии“, **3**, 175 (1932); „Журн. экс. и теор. физики“, **3**, 237 (1933).

ГЛАВА XIII

РАЗЛИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДАВЛЕНИЯ

Эта глава в значительной мере посвящается работам других исследователей по разнообразным вопросам. Следует заметить, что в большей части этих работ интервал давлений невелик и редко доходит до 3000 кг/см^2 . В этой главе также освещено несколько исследований, произведенных при помощи моего аппарата для высоких давлений и выполненных в большей или меньшей степени под моим наблюдением, на темы о диэлектрической постоянной, о магнитной проницаемости, оптической адсорбции и необратимых химических реакциях, по большей части связанных с полимеризацией. Интервал давления был до $12\,000 \text{ кг/см}^2$. Кроме того, здесь излагается моя работа относительно перехода желтого фосфора в черный и относительно влияния давления на упругие свойства твердого тела — тема, которая не освещена в предшествующих главах.

Влияние давления на растворимость. Как уже говорилось в главе о плавлении, влияние давления на растворимость может, собственно говоря, рассматриваться как отдельная тема, связанная с явлениями, наблюдаемыми под давлением в двухкомпонентных смесях, но поскольку принципиально вопрос еще не был подвергнут систематическому рассмотрению, а техника этих опытов является совершенно своеобразной и носит специальный характер, то эти явления удобно описать в этой главе, посвященной разнообразным проблемам.

Действие давления на растворимость выражается уравнением, являющимся простым расширением уравнения Клапейрона для однокомпонентных систем, а именно:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\tau / \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_p = -\tau \frac{\Delta v}{H},$$

где $\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\tau$ выражает изменение растворимости под давлением;
 $\left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_p$ — обычный температурный коэффициент растворимости;

Δv — общее изменение объема при растворении одной молекулы в состоянии равновесия (т. е. в бесконечное количество уже насыщенного раствора); H — теплота растворения одной молекулы в тех же условиях, а τ — абсолютная температура.

В этом уравнении все величины могут рассматриваться как известные при атмосферном давлении, кроме $\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\tau$, а потому это уравнение дает нам возможность вычислить изменение растворимости под давлением. Казалось бы, что не должно встретиться никаких затруднений при многочисленных опытных проверках этой формулы при давлениях настолько низких, что $\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\tau$ и другие величины, входящие в формулу, являются приблизительно теми же, что и при атмосферном давлении. Однако с экспериментальной точки зрения это уравнение представило неожиданные трудности для проверки. Этот вопрос подробно разобран в книге Когена и Шута, в которой описаны первоначальные опыты. Опыты, однако, были проведены так небрежно, что при проверке формулы получились крупные расхождения; мы здесь не будем останавливаться на этих работах. Наиболее тщательная работа в этой области была выполнена в дальнейшем Когеном и его учениками, и в настоящее время опытная проверка может считаться удовлетворительной. Интервал давлений был обычным для работ Когена — около 1500 кг/см^2 ; этого интервала было достаточно, чтобы обнаружить отклонения L от линейности при повышении давления. Однако не было сделано попытки исследовать изменения других членов этого термодинамического уравнения, так что следует признать, что экспериментальная проверка формулы относится как бы лишь к атмосферному давлению. Особой надобности в проверке этой формулы при более высоких давлениях как будто бы нет.

Одна из главных технических трудностей заключается в том, чтобы раствор оказался действительно насыщенным под давлением, и в том, чтобы надлежащим образом измерить его концентрацию, когда он становится насыщенным. Размешивание раствора под давлением может быть выполнено либо при помощи какого-либо электромагнитного приспособления, действующего внутри камеры для давления, либо путем такого устройства аппарата, при котором его можно раскачивать взад и вперед, так чтобы ртуть, помещенная на дне камеры, своим передвижением сама взбалтывала раствор. Концентрация раствора в состоянии насыщения под давлением может быть определена

следующим образом: устранивают клапан, открывающийся и выпускающий небольшую пробу раствора, и затем быстро производят анализ этой пробы, так чтобы соль не успела отложиться из пересыщенного раствора. Можно определить концентрацию и электрическим путем, измерив электропроводность насыщенного раствора под давлением, а затем экстраполировав, на основе измерений электропроводности под давлением ненасыщенных растворов разной, но известной концентрации до концентрации неизвестного насыщенного раствора.

Когену удалось воспроизвести многие из полученных результатов при помощи формулы второй степени. Приводим здесь некоторые из этих результатов: p выражено в атмосферах, а C представляет собою число граммов соли на 100 г раствора.

Серноокислый таллий при 30°:

$$C = 5,831 + 3,295 \cdot 10^{-3} p - 1,09 \cdot 10^{-7} p^2.$$

Раствор нафталина в тетрахлорэтано при 30°:

$$C = 35,07, p = 0; C = 30,26, p = 250; C = 26,40, p = 500;$$

$$C = 23,33, p = 750; C = 20,89, p = 1000.$$

m-динитробензол в уксуснокислом этиле при 30° при давлении до 500 ат:

$$C = 52,54 - 2,674 \cdot 10^{-2} p + 9,825 \cdot 10^{-6} p^2.$$

Раствор хлористого натрия в воде при 24,25° под давлением до 1500 кг/см²:

$$L = 35,898 + 1,647 \cdot 10^{-3} p - 3,268 \cdot 10^{-7} p^2$$

(L выражает число граммов соли на 100 г воды).

Раствор маннита в воде при 24,25°:

$$L = 20,65 + 9,31 \cdot 10^{-4} p - 1,806 \cdot 10^{-7} p^2.$$

Таким образом растворимость с повышением давления может либо повышаться, либо понижаться, и притом в весьма различной степени. В случае раствора нафталина в тетрахлорэтано различные эмпирические формулы, подобранные к опытным результатам, указывают на минимум растворимости при давлениях между 2200 и 3500 кг/см². Однако опытным путем такого минимума найдено не было, и Коген справедливо сомневается в действительности существования этого минимума.

Кроме вышеуказанных опытов над растворимостью твердых веществ в воде, Тиммермансом (Timmermans)¹ были произведены измерения критической температуры полного смешения около

семидесяти пар органических жидкостей. Максимальное давление, употреблявшееся им, равно 1000 кг/см^2 , но обычно не превышало нескольких сот кг/см^2 . Возможности в данном случае представляются чрезвычайно сложными, как того и можно было ожидать на основании теории ван-дер-Ваальса. В частности область устойчивого существования двух компонент в качестве единой однородной жидкой фазы может либо расширяться, либо сокращаться с повышением давления. Суммируя результаты, полученные Тиммермансом, можно сказать, что теория ван-дер-Ваальса в точности предсказывает экспериментальные возможности.

Электропроводность растворов. Измерения, произведенные в этой области, охватывают большое количество веществ, но интервал давлений, на протяжении которого производились опыты, сравнительно невелик; высший предел давления, который был достигнут во время исследований, проведенных Тамманом и некоторыми его сотрудниками, составляет 3700 кг/см^2 . Высшим пределом, достигнутым Люссаной, было 1000 кг/см^2 , а большая часть других исследователей ограничилась давлениями в 500 или 1000 кг/см^2 . Все эти опыты подробно изложены в книге Когена, где воспроизведено и большинство цифровых данных. Фактически со времени выхода в свет книги Когена в этой области не производилось почти никаких работ, так что здесь мы можем ограничиться лишь несколькими замечаниями.

Первые успешные измерения были произведены в 1885 г. Финком (Fink)², который нашел понижение сопротивления при давлении до 500 кг/см^2 у растворов HCl , ZnSO_4 и NaCl . Влияние давления тут уменьшается с повышением температуры и повышением концентрации. Барус (Barus)³ в 1890 г. на основании измерений при давлениях до 150 кг/см^2 доказал, что если повышать давление одновременно с температурой так, чтобы все время удерживать постоянный объем, то сопротивление растворов ZnSO_4 с повышением температуры понижается; далее он доказал, что то же явление наблюдается у жидкой ртути. Позднее наиболее важные исследования в этой области были выполнены Рентгеном⁴, Фанюнгом⁵, Люссаной⁶, Стерном⁷, Пишем⁸, Тамманом⁹ с сотрудниками и главным образом Кербером (Körber)¹⁰ для водных растворов, а для неводных — Шмидтом (Schmidt)¹¹.

Вообще действие давления на сопротивление оказывается весьма сложным, как того и можно было ожидать вследствие многочисленности факторов, участвующих в процессе. При нормальных температурах и разбавленных растворах сильных

электролитов давление понижает сопротивление, причем влияние давления при более высоких давлениях становится относительно меньше, т. е. если нанести относительное сопротивление по оси ординат, а давление по оси абсцисс, то кривая окажется вогнутой вверх. По мере увеличения концентрации влияние давления численно уменьшается, и вогнутость увеличивается до тех пор, пока не появится минимум; при еще более высоких концентрациях положение минимума передвигается в направлении более низких давлений, между тем как вся кривая поднимается до тех пор, пока при достаточных концентрациях сопротивление под влиянием давления не начнет увеличиваться с самого начала. Рис. 87, заимствованный у Кербера, показывает ряд типичных кривых для NaCl. Детали в значительной мере зависят от характера электролита; так, для HCl кривая для раствора с концентрацией 13 N все еще обладает резко выраженным минимумом, хотя у NaCl при концентрации 5 N минимум совершенно исчезает.

Предельное действие давления при крайне низких концентрациях водных растворов всех электролитов обусловлено влиянием давления на электропроводность воды; последняя не может быть определена сколько-нибудь достоверно вследствие сильного влияния даже самых незначительных примесей. На это обстоятельство первый указал Тамман.

Для слабых электролитов, т. е. таких, которые при обычных концентрациях слабо диссоциированы, эффект давления быстро возрастает с увеличением концентрации, пока, наконец, при концентрации, немногим меньшей, чем 0,001 N, этот эффект не станет в четыре раза больше первоначального; тут он все время остается достаточно высоким, так что влиянием давления на самую воду можно пренебрегать; начиная отсюда эффект понижается с увеличением концентрации. С качественной точки зрения мы имеем здесь ту же картину, что и в сильно диссоциированных электролитах. Для растворов с средней степенью диссоциации эффект оказывается сред-

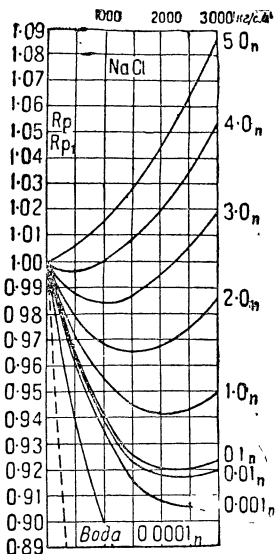


Рис. 87. Электросопротивление растворов хлористого натрия различной концентрации как функция давления. Для каждой концентрации в качестве единицы взято сопротивление при атмосферном давлении.

ним, причем первоначальный эффект давления проходит через резко выраженный максимум при концентрациях порядка нормальной.

Рассматривая аналитически полученные результаты, следует выделить по крайней мере четыре эффекта: 1) чисто объемный эффект, обусловленный сжатием раствора, благодаря чему в каждой единице объема оказывается большее количество ионов; 2) влияние давления на подвижность ионов, которое, как можно предполагать, в первом приближении должно идти параллельно с влиянием давления на вязкость раствора; 3) влияние давления на степень диссоциации и 4) влияние давления на диссоциацию воды, а следовательно, и на электропроводность самой воды. Четвертым действием давления можно пренебречь для всех растворов, кроме тех, которые имеют чрезвычайно слабую концентрацию. Если мы имеем дело со слабым раствором сильно диссоциированного электролита, то можно пренебречь и третьим эффектом, так как можно считать, что диссоциация полная при всех давлениях; тогда остаются только два первых эффекта. Первый эффект может быть вычислен на основании известного нам коэффициента всестороннего сжатия, так что неизвестным остается только второй эффект. Кербер пытался вычислить его, причем результаты оказались отнюдь не теми, которых можно было бы ожидать. Оказывается, что первоначальное действие давления на подвижность ионов является отрицательным, а при более высоких давлениях становится положительным, чего, впрочем, можно было ожидать, так как вначале, при малых давлениях, вязкость воды понижается, а затем, при более высоких давлениях, увеличивается, но на этом сходство прекращается; давление, вызывающее обратный характер явления, оказывается во многих случаях гораздо выше, чем давление, вызывающее обратный ход вязкости в чистой воде. Так, например, у LiCl и HCl не наблюдается и признака подобной обратимости вплоть до давления в 3000 кг/см^2 . Влияние давления на подвижность ионов сильно колеблется по величине в зависимости от природы растворенного электролита. Я не вижу другого способа, чтобы объяснить эти явления иначе, как предположив наличие какого-то специфического воздействия на самые ионы, как например деформации ионов под давлением, так что действие, оказываемое давлением на подвижность ионов в целом, состоит из сочетания изменения вязкости воды и изменений, связанных с самой ионной структурой. Это изменение ионной структуры может быть обусловлено притягательной силой ионов по отношению к окружающим их молекулам воды, что в свою очередь связано с диэлектрической постоянной воды

и влиянием на нее давления. В одном отношении коэффициент подвижности ионов под давлением именно таков, как можно было предполагать, а именно, влияние на каждый отдельный ион не зависит от других ионов, с которыми ассоциирован данный ион. Это подтверждается еще и тем фактом, что разность влияний давления на подвижность KCl и $NaCl$ и разность влияний давления у KJ и NaJ в пределах допустимой экспериментальной ошибки является одинаковой. Это в свою очередь согласуется с тем предположением, что давление должно вызывать деформацию ионов.

Если соль слабо диссоциирована, то действие давления, кроме чисто объемного эффекта и эффекта подвижности ионов, также обуславливает и некоторый эффект, связанный с изменением диссоциации под давлением; в некоторых случаях это может быть вычислено на основании данных, касающихся других солей, в которых встречаются те же радикалы, но в других, сильно диссоциированных соединениях, так что имеет место лишь первый и второй эффекты. Относительное изменение диссоциации для 500 кг/см^2 является функцией концентрации, и в типичном случае, разобранным Тамманом, может достигать 1% при весьма малой концентрации, подымаясь до 10% в интервале концентраций от 0,001 до 10 N.

Влияние одновременного воздействия давления и температуры на сопротивление электролитов было исследовано Люссаной и Кербером. Если нанести изотермы сопротивления в зависимости от давления при неизменной концентрации, то получится семейство кривых, аналогичных кривым на рис. 87, на котором изображены кривые сопротивления в зависимости от давления для различных концентраций при постоянной температуре. При переходе от низких температур к более высоким вид кривых будет изменяться точно так же, как во втором семействе кривых при переходе от более низких концентраций к более высоким. Однако, повидимому, высшая из до сих пор достигнутых температур (почти 100°) все еще не достаточна для того, чтобы сделать коэффициент давления для сопротивления положительным при всех давлениях, хотя во втором семействе кривых этого возможно достигнуть переходом к достаточно концентрированным растворам.

Неводные растворы были исследованы одним только Шмидтом, который при помощи аппарата Таммана измерил влияние давлений до 3000 кг/см^2 на электропроводность нескольких сильно диссоциированных и одного слабо диссоциированного электролита. Растворителями служили: метиловый, этиловый и изо-

амиловый спирты, глицерин и целый ряд других органических соединений. При низких концентрациях сильно диссоциированных солей получалось то, чего и можно было ожидать: вязкость органических растворителей увеличивается с повышением давления, и поэтому приходится ожидать и повышения сопротивления. Эффект сжимаемости действует в противоположном направлении, понижая сопротивление, однако численные относительные изменения в объеме под давлением оказываются гораздо меньше, чем относительное изменение в вязкости, и в результате приходится ожидать увеличения сопротивления. Это и наблюдается на самом деле. График, изображающий сопротивление в зависимости от давления, весьма напоминает кривые для водных растворов высоких концентраций. Ввиду усиленного влияния давления на вязкость при высоких давлениях можно ожидать загиба кривой вверх.

С другой стороны, для неводных растворов слабо диссоциированных электролитов можно ожидать увеличения диссоциации под давлением и соответственного уменьшения сопротивления, которое может превысить прирост сопротивления за счет увеличения вязкости под давлением, так что в окончательном итоге сопротивление электролитов будет уменьшаться с повышением давления. Направление изгиба будет тем же, т. е. получится кривая, вогнутая вверх, как и для слабо диссоциированных электролитов; в некоторых случаях кривизна оказывается достаточной для того, чтобы дать в результате минимум сопротивления при давлении ниже 3000 кг/см^2 .

Действие температуры на слабые растворы сильных электролитов при постоянной их концентрации носит прямо противоположный характер у водных и неводных растворов. Для неводных растворителей влияние давления на вязкость при повышении температуры уменьшается, в то время как у водных растворов этот эффект по мере увеличения температуры приобретает все большее и большее положительное значение; в итоге в обеих группах порядок изотерм, изображающий действие давления при разных температурах, будет обратным для водных и неводных растворов. В неводных растворах наблюдаются большие неправильности, чем в водных, по той причине, что даже сильно диссоциированные электролиты в неводных растворах имеют диссоциацию не более 0,5—0,8, и поэтому пренебрегать действием давления на диссоциацию никоим образом нельзя.

Сравнивая действие давления на различные неводные растворы одного какого-либо сильно диссоциированного электролита, Шмидт обнаружил следующее эмпирическое правило: логарифм

сопротивления является почти линейной функцией давления. У Шмидта в то время еще не было данных относительно влияния давления на вязкость чистых растворителей, но его эмпирическое правило, очевидно, тесно связано с результатами моих измерений вязкости, приведшими к тому выводу, что в первом приближении логарифм вязкости является линейной функцией давления. Шмидт наблюдал эту зависимость у десяти растворителей; из них пять изучены мною при высоких давлениях. Найденный Шмидтом порядок величины коэффициента давления для сопротивления тот же, что и порядок действия давления на вязкость для всех трех растворителей с наименьшим коэффициентом давления для сопротивления — метилового спирта, этилового спирта и ацетона; однако этот параллелизм является далеко не полным, и в самом деле, в то время как влияние давления на вязкость при низких давлениях у ацетона, нитробензола и глицерина примерно одинаково, влияние давления на сопротивление у глицерина более чем вдвое превышает соответствующую величину для ацетона, а для нитробензола получается среднее значение.

Влияние давления на диэлектрическую постоянную. Еще до начала каких-либо исследований в этой области можно было предсказать ожидаемые результаты на основании чисто теоретической формулы Клаузиуса-Мозотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

Первые измерения были произведены в 1894 г. Рентгеном¹², который доказал, что диэлектрическая постоянная воды и спирта под действием давления в 500 кг/см^2 меняется менее чем на 1% , хотя по формуле следовало бы ожидать значительно больших изменений. В 1895 г. Ратцу¹³ удалось произвести количественные измерения под давлением до 250 кг/см^2 с водой и целым рядом органических жидкостей; он нашел, что диэлектрическая постоянная увеличивается под действием давления, но в гораздо меньшей степени, чем того требует формула Клаузиуса-Мозотти, причем расхождение иногда достигает десятикратного размера. В 1911 г. Ортвей (Ortway)¹⁴ исследовал несколько органических жидкостей под давлением до 500 кг/см^2 и нашел, что ϵ увеличивается с повышением давления согласно уравнению второй степени:

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \alpha p + \beta p^2),$$

причем α является положительной величиной, а β — отрицательной. Оказалось, что постоянная формулы Клаузиуса-

Мозотти $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ уменьшается на 1,3% под давлением в 500 кг/см² у эфира и на 1,17% у бензола. Около того же времени было предпринято исследование влияния давления на газы, и соответствующие результаты были опубликованы в нескольких статьях Оккиалини¹⁵ и Оккиалини и Бодаре¹⁶, которые установили, что при давлениях до 350 кг/см² $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ является величиной постоянной в пределах допустимой экспериментальной ошибки для Н₂, N₂, O₂ и СО₂, между тем как выражение $\frac{\epsilon - 1}{d}$, имеющее крупное историческое значение, отнюдь не является постоянным. В 1920 г. Фалькенберг¹⁷ воспользовался методом высокой частоты, который дал ему возможность исследовать жидкости с более высокой электропроводностью; он измерил при давлениях до 200 кг/см² диэлектрические постоянные воды, метилового спирта и ацетона. Оказалось, что $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ вовсе не является постоянной величиной, а что $\frac{\epsilon - 1}{d}$ в большей степени приближается к постоянству. Надо сказать, что это представляется весьма удивительным в связи с результатами, полученными Оккиалини для газов. В 1923 г. Вайбель (Waibel)¹⁸ применил весьма точный метод резонанса с высокими частотами для измерения влияния давлений величиною до 130 кг/см² на CS₂, гексан, C₆H₆ и воздух. Полученные им данные для воздуха подтвердили результаты, полученные Оккиалини, а по отношению к остальным исследованным веществам оказалось, что их сжимаемость известна не настолько точно, чтобы была возможна проверка формулы Клаузиуса-Мозотти. В 1925 г. Шарлотта Франк¹⁹ исследовала под давлением до 800 кг/см² бензол, гексан, ССl₄ и пентан, причем обнаружилось, что ϵ увеличивается с давлением, и что на графике кривизна совпадает с данными других исследователей. Данные относительно сжимаемости с точностью, достаточной для проверки отношения Клаузиуса-Мозотти, известны только для бензола. В данном случае константа этого соотношения уменьшается с 0,333 при атмосферном давлении до 0,330 при 700 кг/см². В 1925 г. Гренахер (Grenacher)²⁰ также применил весьма точный метод высокой частоты для исследования ряда органических жидкостей, часть которых являлась полупроводниками, но интервал его давлений доходил только до 60 кг/см². Примененный им метод был в достаточной мере

чувствителен, чтобы обнаружить отклонения от линейности даже в пределах данного интервала. „Константа“ Клаузиуса-Мозотти для толуола уменьшается на величину, выходящую за пределы экспериментальной ошибки; исследовать другие жидкости оказалось невозможным, вследствие отсутствия сведений об их сжимаемости.

Самый обширный труд в этой области принадлежит Киропулосу (Kiriopulos)²¹. Его работа была опубликована в 1926 г. Киропулос, пользуясь аппаратом Таммана для высоких давлений, измерил влияние давления на диэлектрическую постоянную при давлениях до 3000 кг/см^2 для метилового спирта, этилового эфира, CS_2 , CHCl_3 , петролейного эфира, C_6H_6 , CCl_4 , ацетона, воды и пиридина. Если нанести ϵ как функцию давления, то получится кривая с такою же кривизной, какая была найдена другими исследователями. Формула Клаузиуса-Мозотти удовлетворяется приблизительно только для эфира и сероуглерода и совершенно не оправдывается для воды, ацетона и обоих спиртов; прочие жидкости не могли быть проверены за недостатком сведений относительно коэффициента сжатия; $\frac{\epsilon - 1}{d}$ оказывается приблизительно постоянным для CS_2 , но совершенно определенно не является постоянным для других веществ. Жидкости, к которым отношение Клаузиуса-Мозотти не подходит, заведомо являются ассоциированными; Киропулос усматривает возможную причину неприменимости данной формулы в образовании сложных молекул с малой полярностью. Если нанести на график $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ в зависимости от давления, то кривая оказывается такой формы, что при высоких давлениях (где эффект ассоциации, вероятно, заканчивается) появляется возможность провести горизонтальную асимптоту.

Кроме опубликованных исследований, имеются неопубликованные работы, произведенные Чангом (Z. T. Chang) при помощи моего аппарата для высоких давлений. Результаты носят предварительный характер. Были исследованы толуол, сероуглерод, пентан нормальный, гексан нормальный, этиловый эфир и изоамиловый спирт. Измерения производились при 30 и 75° под давлением до $12\,000 \text{ кг/см}^2$. Были вычислены отношения $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$,

$\frac{\epsilon - 1}{d}$ и $\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{d}$ при разных давлениях. Первое из выражений оказалось намного более постоянным, чем два других: но все же

и это отношение непрерывно уменьшалось с увеличением давления в размере 3% для тол.ола и CS_2 и 18,7% для изоамилового спирта. В настоящее время это исследование продолжается другим моим сотрудником Данфортом (W. E. Danforth) младшим.

Влияние давления на показатель преломления. Данная тема уже довольно давно привлекает к себе внимание исследователей, что объясняется значительной чувствительностью интерференционных способов. На самом деле чувствительность их настолько велика, что можно получить с небольшими давлениями весьма значительных эффектов, и поэтому никаких особенно строгих требований в отношении техники высоких давлений предъявлять не приходилось. Самые первые опыты были, повидимому, произведены Жаменом²², который в 1857 и 1858 гг. с помощью своего рефрактометра измерил влияние давления до 2 ат на показатель преломления воды, причем нашел, что в пределах допущенной им ошибки отношение $\frac{n^2 - 1}{d}$ является постоянным. В 1874 г. Маскар²³ со своей стороны также произвел исследования воды под давлением в несколько атмосфер, причем пользовался интерферометром Жамена. Результаты, полученные им, не сходятся с данными Жамена и являются по самому своему существу неправдоподобными, так как он нашел, что влияние давления увеличивается с повышением давления. Попутно Маскар сделал интересное наблюдение термического эффекта сжатия, произведя подсчет интерференционных полос после внезапного прекращения давления. В том же году Маскар произвел исследования над девятью газами при давлениях до 8 ат и заключил, что в пределах ошибок опыта, кстати сказать, довольно значительных, ему удалось установить закон $\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const}$. Квинке²⁴ в 1883 г. получил результаты для ряда жидкостей под давлением до нескольких атмосфер. Однако Рентген отнесся к этим результатам скептически, и надо полагать, что они действительно являются не очень надежными. Между 1883 и 1887 гг. Шапюи и Ривьер (Chappuis et Riviere)²⁵ опубликовали результаты своих исследований над влиянием давлений до 20 кг/см² на коэффициент преломления воздуха, углекислоты и циана. Обе формулы, а именно $\frac{n - 1}{d} = \text{const}$ и $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const}$ воспроизводят в пределах экспериментальной ошибки результаты, полученные для указан-

ных трех газов. В 1888—1891 гг. Цендер и Рентген^{26, 27} опубликовали работу, более обширную, чем все предыдущие, по вопросу о показателе преломления. Методика Цендера и Рентгена не отличалась новизной, а интервал примененных ими давлений достигал всего лишь нескольких атмосфер. Измерения были выполнены для воды, CS_2 , C_6H_6 , этилового спирта, метилового спирта, нормального пропилового спирта, изопропилового спирта, нормального бутилового спирта и амилового спирта. Для вычисления „константы преломления“ были приняты специальные измерения сжимаемости целого ряда жидкостей, причем оказалось, что ни то, ни другое выражение, т. е. ни $\frac{n-1}{d}$, ни $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$, не является постоянным;

отклонения у обеих формул приблизительно одинакового порядка хотя направления расхождений оказываются противоположными.

Со времени работы Рентгена и Цендера все измерения, производившиеся в этой области, ограничивались газами. В 1897 г. Карнацци²⁸ сообщил, что он нашел существенные расхождения с законом Гладстона и Дэля (утверждающего постоянство $\frac{n-1}{d}$).

Его работы касались воздуха, водорода и уголекислоты при давлениях до 5 *at*. В 1902 г. Гелю (H. G. Gale)²⁹ не удалось обнаружить изменения отношения $\frac{n-1}{d}$ для воздуха при давлениях до 19 *at*. В 1904 г. Кайзер³⁰ исследовал воздух, углекислый газ, сернистый газ и водород при давлениях ниже 1 *at* и нашел, что показатель преломления изменяется как линейная функция давления, т. е.

$$\frac{\partial n}{\partial p} = A(1 + \alpha p).$$

Константа α не тождественна с константой в уравнении, выражающем зависимость плотности от давления, так что ни формула Гладстона и Дэля, ни формула Лорентц-Лоренца не оправдывается. В 1904 г. Магри (Magri)³¹ измерил показатель преломления воздуха под давлением в 176 *at*. Оказалось, что n увеличивается быстрее, чем по формуле $\frac{n-1}{d} = \text{const}$, и при

давлении свыше 30 *at* формула $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const}$ действительно воспроизводит экспериментальные результаты, а при давлениях ниже 30 *at* точность экспериментальных данных оказы-

ается слишком мала для того, чтобы можно было определенно ответить на вопрос, какая формула является более правильной. Между 1911 и 1913 гг. Сиртсема и де-Гааз (L. H. Sirtsema a. M. de Haas) ³² опубликовали несколько статей о преломлении и дисперсии воздуха, водорода и углекислоты при давлениях до 100 кг/см². Они нашли, что формула Лорентц-Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{Ne_1^2}{3m_1(v_1^2 - v^2)}$$

с точностью воспроизводит экспериментальные результаты в пределах видимого спектра на протяжении исследованного ими интервала давлений. Наконец, Позежпал (V. Posejpal) ³³ опубликовал в 1917 г. данные, полученные им для воздуха под давлениями до 20 ат. Он нашел, что если выразить полученные им результаты формулой $n - 1 = kp(1 + \beta p)$, то β должно быть функцией давления, изменяющейся почти обратно пропорционально давлению до 4 ат, вслед за чем наступает более медленное уменьшение. Ни $\frac{n - 1}{d}$, ни $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{1}{d}$ не являются константами

на протяжении изученного им интервала давления, но до 20 ат увеличиваются приблизительно на 0,25%. На протяжении интервала давления, совпадающего в работах Позежпала и Кайзера, встречаются значительные расхождения.

Здесь открывается обширное поле для будущих исследований. Чрезвычайно интересно было бы сравнить влияние давления на показатель преломления и диэлектрическую постоянную при действительно высоких давлениях. Вопрос о методике представляется здесь, однако, весьма трудным. Простые методы интерференции, пригодные при низких давлениях, при высоких давлениях неприменимы вследствие сильной деформации стеклянных окон.

Влияние давления на вращение плоскости поляризации растворов. Известна только одна попытка такого рода исследования, а именно Сиртсема ³⁴, который изучил влияние давлений до 100 кг/см² на вращение плоскости поляризации растворов сахара различной концентрации. Примененный им метод заключался в том, чтобы почти полностью компенсировать вращение раствора пластинкой из кварца, которой была придана слегка клинообразная форма. Если поместить раствор и кварцевую пластинку между скрещенными николями, то кварцевая пластинка окажется пересеченною черной полосой, местоположение которой будет зависеть от вращения раствора;

если вращение раствора изменит свой характер, то темная полоса переместится. Для того чтобы устранить влияние весьма значительного двойного преломления в окнах, вызываемого давлением, оказалось необходимым ставить как кварцевую пластинку, так и николи в камеру для давления между окнами, где они подвергались действию одного лишь гидростатического давления. Сдвинутая черная полоса снова возвращалась к нулю поворотом николя на известный угол; этот угол вращения определял влияние давления на суммарное вращение кварцевой пластинки и раствора, вместе взятых. Необходимый угол вращения был настолько незначителен, что вращения можно было добиться простым закручиванием одного конца трубки по отношению к другому. Эффект давления в кварце не был определен непосредственно, но Сиртсема вычислил его на основании измерений сжимаемости, произведенных Фойгтом (Voigt), что, впрочем, носит несколько спорный характер. Во всяком случае, эффект оказался очень незначительным по сравнению с влиянием давления на раствор. Конечный результат заключается в том, что вращение плоскости поляризации для монохроматического света натрия увеличивается под давлением независимо от концентрации в пределах всего исследованного интервала (концентрация раствора доходила приблизительно до 30 г сахара на 1 г воды) приблизительно на $0,25\%$ на каждые 100 кг/см^2 давления.

Сиртсема рассматривал свои результаты с точки зрения теории растворов Таммана, исходя из того положения, что влияние увеличения наружного давления эквивалентно добавлению растворенного вещества, за счет чего увеличивается внутреннее давление. В некоторых случаях результаты совпали с теорией, но в других наблюдалось значительное расхождение.

Влияние давления на диэлектрическую прочность. Данный вопрос представляет большой технический интерес, и мы встречаемся здесь с целым рядом обширных работ чисто прикладного характера. Общий результат влияния давления, действующего на диэлектрик, независимо от того, будет ли он жидким или газообразным, заключается в том, что при повышении давления наблюдается увеличение напряжения, необходимого для образования искры между клеммами, находящимися друг от друга на определенном расстоянии. Здесь достаточно будет рассмотреть только одно исследование, выполненное Кохом³⁵, который рассматривал данный вопрос с более широкой точки зрения, чем это вытекает из требований чисто прикладной техники. Его измерения производились при максимальном

давлении до 100 ат. Кох не обнаружил никакого влияния на твердые диэлектрики при давлениях до 50 кг/см^2 , что являлось максимальным давлением в его опытах с твердыми веществами. Для жидких диэлектриков он отметил при первых 10 кг/см^2 давления значительное увеличение электрической прочности, изменяющейся почти линейно с давлением; выше 10 кг/см^2 увеличение шло медленнее, и у многих жидкостей при давлениях в 70 и 80 кг/см^2 , повидимому, достигалась предельная величина. В совершенно безводных жидкостях максимальный эффект сводился приблизительно к пятикратному увеличению электрической прочности. Наблюдался также известный временный эффект; это доказывается тем, что электрическая прочность диэлектриков получается больше для переменного, чем для постоянного тока. Кох придерживается того мнения, что максимальная прочность определяется вырыванием электронов из металлических электродов под действием поля высокого напряжения. Предельная величина поля оказывается порядка 900 кВ/см ; следует отметить, что эта величина значительно ниже того напряжения поля, которое требуется, чтобы создать эмиссию холодного электронного потока в эвакуированных трубках.

Влияние давления на электродвижущую силу. Уже давно было известно, что электродвижущая сила элемента зависит от состояния напряжения металла электродов. В 1883 г. Биша и Блондло (Bichat et Blondlot) ³⁶ нашли положительное влияние гидростатического давления, равномерно действующего на все части элемента. Биша и Блондло нашли, что электродвижущая сила элемента $\text{Cu} - \text{раствор CuSO}_4 - \text{Pt}$ под действием давления в 100 кг/см^2 изменялась, примерно, на $0,001\text{В}$, а электродвижущая сила элемента $\text{Pt} - \text{раствор AgNO}_3 - \text{Ag}$ изменялась приблизительно на величину, вдвое меньшую. В 1891 г. Жильбо (Gilbaut) ³⁷ нашел, что давление в 500 кг/см^2 существенным образом изменяет электродвижущую силу элементов разных типов, из коих элемент Даниеля ($\text{Cu} - \text{раствор CuSO}_4 - \text{раствор ZnSO}_4 - \text{Zn}$) является наиболее важным. В 1901 г. Ролла Рамзай (Rolla Ramsay) ³⁸ подверг элементы Кларка и Вестона давлению до 300 кг/см^2 и наблюдал, как изменяется при этом электродвижущая сила.

Существует термодинамическое соотношение, связывающее влияние давления на электродвижущую силу элемента с изменением объема, когда через него проходит один кулон электричества. Это соотношение имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{\tau\theta} = -\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{\tau\theta}.$$

Здесь E — электродвижущая сила элемента, p — внешнее давление, τ — абсолютная температура, v — общий объем элемента, а e означает количество электричества, которое протекло через элемент; все эти величины должны быть выражены в одной системе единиц. Индекс e у производной $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{\tau e}$ означает, что ток отсутствует или что электродвижущую силу следует измерять при разомкнутой цепи. Производная $\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{\tau p}$ означает изменение в объеме элемента, после того как через него прошла единица электричества, при постоянном давлении и температуре.

Жильбо и Рамзай проанализировали свои результаты с точки зрения этой формулы, но без особого успеха, как то доказала критика Когена. Требования, при которых данная формула может быть приложена к определенной физической системе, являются довольно строгими: элемент должен быть обратимым и вполне воспроизводимым, и природа протекающих в нем химических реакций должна быть вполне ясна. Коген и его сотрудники подробно исследовали влияние давления до 1500 кг/см^2 на электродвижущую силу целого ряда тщательно подобранных элементов, удовлетворяющих вышеизложенным условиям. Выполненная ими работа должна быть безусловно признана наиболее ценной из всех тех, которыми мы располагаем в настоящее время. В книге Когена „Piezo-Chemie“ подробно описаны результаты, полученные ими для восемнадцати элементов различных типов. Им были также определены изменения объема так, чтобы было возможно произвести сравнение с термодинамической формулой.

Коэффициент давления $\frac{\partial E}{\partial p}$ (давление выражено в атмосферах) колебался от $+8 \cdot 10^{-6}$ для элемента: амальгама Cd — раствор CdSO_4 — HgSO_4 — Hg до $-2,5 \cdot 10^{-6}$ для элемента: амальгама Zn — раствор ZnCl — AgCl — Ag. Производная $\frac{\partial E}{\partial p}$ меняется несколько не-

равномерно с изменением давления, в общем численно уменьшаясь при более высоких давлениях. Можно сказать, что имеется более или менее достаточное совпадение между наблюдаемыми и вычисленными величинами, хотя расхождения иногда достигают 10% . Коген на своих лекциях в университете Корнелля указал, однако, что совпадение оставляет желать лучшего и что необходимо произвести новые исследования, при которых следует учесть сжимаемость самих материалов, из которых составлен элемент.

Влияние давления на магнитную проницаемость. В 1833 г. Томлинсон³⁹ сделал неудачную попытку определить влияние гидростатического давления на намагничивание; ему удалось при этом показать, что если явление и существует, то порядок его должен быть меньше, чем эффект одностороннего растяжения или сжатия. Самое существование данного явления было впервые установлено в 1898 г. Нагаока и Гонда (Nagaoka a. Honda)⁴⁰, которым удалось измерить влияние давления в 225 кг/см^2 на намагничивание железа и никеля. Они нашли, что давление уменьшает намагничивание железа, но увеличивает намагничивание никеля. Они также наблюдали изменение объема, сопровождающее намагничивание, и сравнили полученные ими данные с теорией магнитострикции Кирхгофа. Однако экспериментальные данные Нагаока и Гонда не совпадают с теорией; у них наблюдались даже расхождения в знаках.

В 1905 г. мисс Фрисби (Frisbie)⁴¹, работавшая в Чикагском университете, измерила влияние давлений до 1000 кг/см^2 на магнитную проницаемость отожженного и неотожженного железа. Влияние давления на отожженное железо заключается в увеличении проницаемости во всех полях до максимума в 917 гауссов. Между тем для неотожженного железа давление влияет в направлении уменьшения проницаемости, при напряжениях до 5 гауссов, после чего эффект обнаруживает обратное направление. За исключением ненормального влияния давления у неотожженного железа при низких полях, знак совпадает с требованиями термодинамической теории Кирхгофа.

В 1925 г. Йе (C. S. Jeh)⁴² опубликовал результаты своих измерений, произведенных над Fe, Co, Ni и двумя сортами стали под давлениями до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, причем он пользовался моим аппаратом. Метод, применяемый Йе, является баллистическим методом, и он применял образцы, имеющие форму тороида. Для получения правильных результатов необходимо было тщательно размагничивать испытуемые образцы перед каждым отсчетом; неполное размагничивание, несомненно, являлось причиной аномальных результатов, полученных как Нагаока и Гонда, так и мисс Фрисби. На протяжении всего интервала давления вплоть до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ Йе нашел, что процентное изменение в намагничивании при постоянном намагничивающем поле H является линейной функцией давления для Fe, стали и Co, между тем как у Ni при более высоких давлениях влияние давления сказывается несколько сильнее. Характер эффекта в значительной степени зависит от особенностей поля. Максимум у Йе был приблизительно при 100 гауссах. Для чистого

железа намагничивание уменьшается под влиянием давления. Отношение $\Delta B/B_0$ имеет резкий минимум в $-5,5\%$ при 1000 кг/см^2 для напряжения $H=1,2$, но при более высоких давлениях, повидимому, асимптотически приближается к нулю. Эффект давления у Ni оказывается обратного знака; намагничивание никеля увеличивается с давлением и имеет резкий максимум в $4,5\%$ приблизительно на каждые 1000 кг/см^2 при $H=1,3$. Действия давления на углеродистое железо и на чистое железо имеют одинаковый характер, но с увеличением содержания углерода в железе минимум становится несколько менее резким и передвигается по направлению к более высоким полям. Действие давления на Co является более сложным. При полях ниже 30 гауссов $\Delta B/B_0$ является величиной отрицательной, почти не зависящей от поля и приблизительно равной $-0,2\%$ на каждые 1000 кг/см^2 . При силе поля около 30 гауссов $\Delta B/B_0$ быстро повышается и возрастает от $0,1\%$ при 35 гауссах до $0,4\%$ при 80 гауссах.

Способность железа удерживать остаточный магнетизм уменьшается под давлением. Йе произвел также теоретический анализ полученных результатов и показал, что изменение в объеме, сопровождающее намагничивание, может быть аналитически расчленено на две части: одна часть выступает особенно ярко при низких полях и связана с только что рассмотренным эффектом давления; вторая связана с упругими постоянными и общим значением H и продолжает увеличиваться и после насыщения. Оба эффекта могут действовать в противоположных направлениях. Экспериментальные данные с качественной точки зрения совпадают с анализом Йе; количественное сравнение оказалось невозможным, так как изменения в объеме не измерялись.

После Йе таким же аппаратом подобные же измерения над серией сплавов Fe — Ni были произведены Штейнбергом. Полученные им весьма сложные результаты пока еще не опубликованы.

Влияние давления на скорость реакций и связанные с этим явления*. Первая, увенчавшаяся успехом, попытка обнаружить влияние давления на скорость реакции была сделана Рентгеном⁴³, который в 1892 г. нашел, что давление в 500 кг/см^2 уменьшает скорость инверсии тростникового сахара в разбавленном водном растворе соляной кислоты. Он объяснил это явление уменьшением диссоциации HCl, вызванным давлением, что, впрочем, является предположением, противоречащим требованиям термодинамики, согласно которым диссоци-

* См. примечание о работах Института высоких давлений в Ленинграде и Института азота в Москве на стр. 26.

ация должна была бы увеличиться в связи с изменением объема. В 1896 г. Ротмунд (Rothmund)⁴⁴ проверил результаты опытов Рентгена и нашел, что скорость инверсии уменьшается в размере приблизительно 1% на каждые 100 кг/см² давления. С другой стороны, Ротмунд нашел, что скорость омыления уксуснокислого метила и этила слабым раствором соляной кислоты под действием давления 500 кг/см² увеличивается приблизительно на 20%. Повидимому, в пределах данного интервала эффект был пропорционален давлению. Штерн⁴⁵ в том же 1896 г. изучил влияние давления в 500 кг/см² на скорость инверсии сахарных растворов различной концентрации, вызванной рядом различных кислот. Скорость инверсии уменьшается под действием давления, когда она вызвана соляной, серной или щавелевой кислотой, причем влияние давления оказывается тем меньше, чем слабее концентрация кислоты. С другой стороны, при прибавлении фосфорной и уксусной кислоты скорость инверсии под давлением увеличивалась, причем увеличение оказывалось тем больше, чем была слабее концентрация кислоты. Влияние давления при прибавлении HCl почти совсем не зависит от концентрации сахарного раствора, между тем как при прибавлении фосфорной кислоты действие давления увеличивается с понижением концентрации сахара. Влияние давления в интервале между 15 и 25° почти не зависит от температуры, хотя самая температура оказывает сильное влияние на скорость инверсии.

Самая обширная работа в этой области была выполнена Когеном и его сотрудниками: де-Боером (de Boer), Валетоном (Valeton), Кайзером и Месвельдом (Maesveld), причем применялся интервал давления до 1500 кг/см². Подробное описание этих работ можно найти в „Пьезохимии“ Когена и в лекциях Когена в университете Корнелия. Недавно появилась интересная статья Месвельда и де-Меестра⁴⁶, освещающая целый ряд еще не вполне выясненных теоретических вопросов; в ней дана краткая сводка всей экспериментальной работы, проведенной в Утрехте. Всего было изучено 28 различных реакций; кроме инверсии сахарного раствора и реакции бромкислот, все остальные реакции заключались в разного рода омылениях в жидких растворах различного состава. В большинстве случаев давление увеличивает скорость реакции; максимальный успех в этом отношении получался при омылении борнилацетата, причем обнаружилось ускорение реакции в 4,5 раза в 19%-ном растворе пропилового спирта под действием давления в 1500 кг/см². В тех случаях, когда эффект не был пропорционален давлению,

оказывалось, что эффект при высоких давлениях увеличивается, что является как раз обратным обычно наблюдаемому порядку при экспериментах с высокими давлениями.

Коген особенно подчеркивал сложность данного эффекта, высказываясь в том смысле, что полученные результаты обнаруживают специфическое влияние давления на скорость. На самом деле никакие обычные соображения относительно скорости реакции, обусловленной, как обычно понимают, числом соударений — которое в свою очередь зависит от изменения объема, вязкости или ассоциации, — не в состоянии объяснить разнообразие наблюдаемых явлений. Статья Месвельда и де-Меестра представляет первую попытку объяснить всю специфичность этого вопроса. В настоящее время признается, что деформация молекул является одним из факторов, влияющих на их способность вступать в реакцию, и что эта деформация может быть сложной функцией давления и той среды, в которой находится молекула. Вместе с тем тут затрагивается и вопрос об активации молекул. Необходимо отметить, что вследствие больших трудностей, с которыми мы сталкиваемся при решении этой проблемы, даже в таком сравнительно несложном процессе, как мономолекулярная реакция в газах, мы не в силах дать в настоящее время сколько-нибудь удовлетворительное объяснение тому чрезвычайно сложному явлению, какое было очерчено нами выше.

В тесной связи с вопросом о скорости реакции стоят некоторые измерения, произведенные проф. Конантом (J. V. Conant)⁴⁷ при помощи моего аппарата для высоких давлений. Еще до появления работы Конанта я в одной из своих работ (Б. 18) установил, что белок яйца и протеид мяса свертываются под действием давления порядка 6000 кг/см^2 при комнатной температуре или даже ниже. Природа этих процессов до сих пор еще совершенно не разгадана, но результаты опытов во всяком случае наводят на мысль, что давление в целом ряде органических соединений может вызвать необратимые реакции. Конант систематически работает над разрешением данной проблемы и в настоящее время уже достиг целого ряда ценных результатов. Одним из наиболее интересных случаев является изопрен, который полимеризуется под давлением в прозрачное тело, имеющее все свойства резины. Скорость полимеризации чрезвычайно быстро увеличивается с повышением давления. Так, в одной серии опытов применение давления в 6000 кг/см^2 в течение 48 час. дало лишь 10% полимеризации, между тем как после 50-часового воздействия давления в 12000 кг/см^2 полимериза-

ция закончилась полностью. Влияние давления на данную реакцию было исследовано вплоть до давлений $20\,000\text{ кг/см}^2$, причем во время одного опыта было замечено, что при максимуме давления 70% полимеризации получилось уже по прошествии 3 час. С другой стороны, при давлениях порядка нескольких сот кг/см^2 не наблюдается почти никакого эффекта даже по истечении нескольких недель. Диметилбутадиен полимеризуется примерно так же, как и изопрен. Такие же явления обнаружили стирен и инден. Изобутиральдегид и нормальный бутиральдегид под давлением в $12\,000\text{ кг/см}^2$ в течение 40 час. превратились в твердое воскообразное вещество неизвестного характера; реакция не дала постоянного действия, и это вещество медленно вернулось в свое первоначальное жидкое состояние. Данное явление, вероятно, представляет собою случай смещения внутреннего равновесия под влиянием давления. Действие давления на карбоксигемоглобин подверглось особенно детальному изучению; это вещество под действием давления превращается в форму, не растворяющуюся в воде, но растворимую в слабых щелочах. В пределах экспериментальной ошибки эта реакция протекает как мономолекулярная, причем скорость реакции является резко выраженной функцией давления; скорость реакции зависит также и от кислотности раствора.

Объяснение этих явлений все еще остается неясным. С изменениями объема у них как будто бы нет тесной связи. Так, например, полимеризация изопрена при давлении в $20\,000\text{ кг/см}^2$ происходит почти без изменения объема, хотя при атмосферном давлении объем резины гораздо меньше объема изопрена. Было исследовано несколько жидкостей, заведомо обладающих изомерными или полимерными формами гораздо меньшего объема, но давление ни разу не вызвало форму меньшего объема. Наиболее характерной в этом отношении является фумаровая кислота, являющаяся изомером малеиновой кислоты с меньшим на $2,8\%$ объемом.

Известен целый ряд интересных биологических явлений, связанных с воздействием давления; так, уже довольно давно известно, что давление в несколько тысяч кг/см^2 способно убивать микроорганизмы. Опыты, произведенные на Опытной земледельческой станции западной Виргинии⁴⁸, доказали, что это явление относится к целому ряду самых разнообразных микроорганизмов; это же было сравнительно недавно подтверждено Стюартом Балантайном (Stuart Ballantine) (исследования эти еще не опубликованы). Это явление еще не проанализировано окончательно, но оно, несомненно, связано со свертыванием протеидов микро-

организмов. Различные микроорганизмы значительно разнятся между собою в отношении способности сопротивляться действию давления.

По моему предложению Дэвис (P. A. Davies)⁴⁹ изучил еще одно интересное биологическое явление. Растениеводам хорошо известно, что некоторые семена прорастают очень медленно. Хорошим примером могут служить семена белого клевера; нередко наблюдалось, что в первый год после посева проросло лишь 20% высеянных семян, причем дальнейшее прорастание продолжалось довольно равномерно в течение пяти лет. Эта задержка в прорастании зависит, вероятно, от непроницаемости наружной оболочки семени. Были изобретены различные способы для разрушения непроницаемости этого верхнего покрова, как-то: выдувание семян на грубозернистую наждачную бумагу или обработка серной кислотой. Однако вред, причиняемый этими способами самим семенам, бывает часто настолько значителен, что в результате не получается никаких преимуществ. Дэвис нашел, что, подвергнув семена гидростатическому давлению в воде, можно значительно увеличить прорастание белого клевера (*Melilotus alba*) и люцерны (*Medicago sativa*), достигшее в одном случае до 90% против 25% у семян, не подвергшихся обработке давлением. Исследования были выполнены при давлениях в 500 и 2000 кг/см². Лучшие результаты дало давление в 2000 кг/см², применявшееся приблизительно в течение 10 мин. Давления, значительно превосходящие 2000 кг/см², убивают семена. Повидимому, действие является постоянным в том смысле, что семена, высушенные после применения давления и испытанные на прорастание через 10 мес. после их обработки давлением, обнаружили преимущество перед необработанными семенами. В чем именно заключается природа наблюдаемого эффекта, выяснить не удалось. Микроскопические исследования не обнаружили трещин во внешнем покрове семян, который на вид оказался без изменения.

По окончании этих опытов я узнал, что де-Фриз достиг повышения прорастаемости семян подснежника, применяя к ним давление в несколько атмосфер. Гидростатическое давление получалось от городского водопровода. Он объяснял это явление тем, что в наружной оболочке семени имеются мелкие капилляры, заполненные воздухом, которые закрывают доступ воде. Под действием давления воздух из этих каналов может быть удален, чем открывается доступ воде во внутренность семени. Но это вряд ли может служить объяснением явления, изученного Дэвисом; если бы это имело место, то оптимальное дав-

ление не должно было бы доходить до 2000 кг/см^2 . Опыты Конанта наводят на мысль, что в данном случае мы, возможно, имеем дело с химической реакцией.

Оптическая абсорбция под давлением. Влияние давления на оптическую абсорбцию различных материалов было измерено мисс Франсис Уик⁵⁰ в моей лаборатории при давлениях до 3500 кг/см^2 . В ее статье описана техника установки для высоких давлений со стеклянными окнами; так как с тех пор в методике опыта произведены различные улучшения, то подробно останавливаться на нем нет надобности. Вероятно, можно было бы повысить давление и за пределы 3500 кг/см^2 , но и при таком давлении были случаи поломки окон, которые стали бы, несомненно, более частыми, если бы интервал давления был увеличен*. В первоначальном приборе простой конструкции измерить влияние давления на абсолютную абсорбцию оказалось невозможным вследствие неизвестного нам влияния давления на абсорбцию окон и передающей жидкости. Для устранения этих факторов потребовалось бы, чтобы различные части аппарата были различных размеров. Уик ограничилась более легким наблюдением таких явлений, как смещение, расширение, сужение или усиление полос абсорбции. Большая часть наблюдений носила качественный характер. Явления не отличались особо резко выраженным характером, и во всех случаях, для того чтобы быть уверенным в самом наличии эффекта, требовалась чрезвычайно тщательная обработка фотографических пластинок. Наиболее яркие явления наблюдались в водных растворах солей неодима. В общем влияние увеличения давления сказывается аналогично влиянию понижения температуры или уменьшения концентрации, причем многие полосы абсорбции суживаются и становятся более резкими. Влияние сказывается не на всех полосах, однако одни и те же полосы реагируют и на давление, и на температуру, и на концентрацию. В одном отношении давление вызывает явление, не имеющее место под влиянием температуры или концентрации, а именно: полосы смещаются, причем смещение обычно происходит по направлению к красному концу спектра, однако одна полоса, соответствующая 4272 \AA , смешалась к фиолетовому концу. Смещение, вызываемое давлением в 3500 кг/см^2 , имеет порядок 10 \AA или менее. Чтобы дать читателям представление о величине эффекта, процитируем описание влияния давления

* См. ссылку на работы Поультера на стр. 63.

на тонкую синюю полосу 4272 \AA : „Общая ширина полосы в растворе концентрации $0,287 \text{ N}$ при обыкновенном давлении составляет около 15 \AA . Влияние давления в 1500 кг/см^2 заключается в том, что красная сторона сужается приблизительно на 8 \AA , а фиолетовый конец смещается примерно на 2 единицы в направлении более длинных волн, так что ширина всей полосы сокращается приблизительно до 5 \AA “. Как грубое качественное указание отметим, что увеличение давления до 3500 кг/см^2 соответствует приблизительно понижению температуры до -60° . Другие водные растворы солей перманганата, азотнокислой соли, эрбия, ураниловых солей и хлористого кобальта обнаружили эффект меньшего порядка, и иногда столь ничтожный, что самое существование явления нельзя считать окончательно установленным. Влияние давления было также исследовано для целого ряда разноцветных стекол, изготовленных на стекольном заводе компании Корнинг. Некоторые из них, в том числе стекла, окрашенные солями диоксида, под давлением в 1400 кг/см^2 , никакому заметному изменению не подверглись. Два оранжевых стекла G 34 и G 36 определенно пожелтели под давлением в 3700 кг/см^2 , причем промежуточная полоса в красной части спектра передвинулась в направлении фиолетового конца. Красное стекло G 20 обнаружило такое же смещение, а также весьма заметное увеличение общего количества пропускаемого им света. Влияние давления на эти три сорта стекол имеет общие черты с влиянием температуры. Полоса в красной части спектра рубинового стекла под действием давления в 1600 кг/см^2 стала немного резче и оказалась сдвинутой по направлению к фиолетовой части спектра; подобный же эффект вызвало и понижение температуры.

В последнее время Коллинс (Collins)⁵¹ изучал в моей лаборатории влияние давления на некоторые полосы абсорбции в воле, метиловом и амиловом спиртах и в толуоле.

Интервал давления можно было довести для первых трех жидкостей до 5000 кг/см^2 и до 8000 кг/см^2 для толуола. Ожидалось, что давление окажет большое действие, так как эти полосы представляют собой молекулярные полосы, а теория указывает, что влияние давления на сильно полярные жидкости, подобные данным, заключается в том, что значительно увеличивается полимеризация, т. е. изменяется молекулярная структура. Однако никаких изменений ни в расположении полос поглощения, ни в интенсивности света не было обнаружено; очевидно, этот вопрос требует дальнейшего теоретического изучения.

Влияние давления на поверхностное натяжение. Повидимому, до сих пор была сделана лишь одна попытка измерения влияния давления на поверхностное напряжение, а именно — работа Линде⁵², выполненная в 1906 г.; его метод заключался в том, что измерялась разность уровней поверхности раздела двух жидкостей, помещенных в двух коленах разного диаметра U-образной трубки. Нижняя часть U-образной трубки содержала одну жидкость, обычно ртуть, а верхняя часть и все остальное пространство аппарата для давлений — другую жидкость. Уровень ртути в обоих коленах трубки наблюдался через смотровое окно, благодаря чему давление не могло превышать 400 кг/см². Исследовалось поверхностное натяжение на поверхности раздела жидкостей: вода-ртуть, ртуть-эфир, вода-эфир, хлороформ-вода и сероуглерод-вода. Трудно сказать, какое значение можно приписать полученным результатам, которые оказались невоспроизводимыми и разнились для отдельных измерений той же пары в два или три раза. Относительное смещение уровней при наибольшем давлении составляло максимум 1 мм, обычно же — не более одной трети этой величины. Удалось, однако, установить с достаточной степенью точности, что это явление не зависело от абсолютного размера капилляра, так что есть все основания предполагать наличие влияния давления. Процентные изменения, вызванные давлением в 64 кг/см², в поверхностном натяжении для указанных веществ в порядке, в коем они перечислены выше, таковы: вода-ртуть — 0,15%; ртуть-эфир — 0,25%; вода-эфир — 5,2%; хлороформ-вода — 0,15%; сероуглерод-вода 0,59%. Повидимому, последним трем результатам не приходится придавать какого-либо большого значения по причине взаимной растворимости жидкостей, благодаря чему состав жидкостей, разделенных поверхностью, где происходит разрыв непрерывности, изменяется вместе с давлением. В отношении измерений: вода-ртуть и эфир-ртуть следует отметить, что к воде и эфиру пришлось прибавить 3%-ной азотной кислоты для того, чтобы достигнуть правильного движения жидкости в капилляре. Тема эта требует дальнейшей разработки вследствие большого теоретического значения коэффициента давления для поверхностного натяжения. Этот коэффициент определяется из термодинамического соотношения:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{A\tau} = \left(\frac{\partial v}{\partial A}\right)_{p\tau},$$

где σ — поверхностное натяжение, а A — площадь. Это означает,

что коэффициент давления для поверхностного натяжения является критерием разности эффективных объемов молекулы внутри жидкости и на ее поверхности. Как известно, во многих жидкостях молекулы на поверхности имеют определенную ориентацию по отношению к поверхности, так что здесь как будто возникает возможность пролить некоторый свет на самую форму молекул. Если молекулы имеют форму длинных цепей и если эти цепи на поверхности лежат параллельно друг другу, то в таком случае мы вправе ожидать, что $\frac{\partial v}{\partial A}$ будет ве-

личиною отрицательной, а следовательно, и $\frac{\partial \sigma}{\partial p}$ будет также отрицательно. Так как эффект у ртути, по всей вероятности, незначителен, то из опытов Линде как будто вытекает, что эффект у воды и у эфира должен иметь положительный знак, и молекулы этих веществ должны при перемещении изнутри на поверхность занимать больше места.

Влияние давления на радиоактивный распад. В целом ряде трудов мы встречаем совершенно определенное утверждение, что ни один физический фактор, в том числе и высокие температуры и высокие давления, не может повлиять на радиоактивный распад. Относительно действия давления были поставлены два опыта, оба опубликованы в 1907 г. на одной и той же странице журнала „Nature“. Первый был выполнен Шустером⁵³, который в течение пяти дней подвергал радиоактивную соль давлению в 2000 кг/см^2 и по прошествии этого срока не нашел никакого изменения, хотя бы на треть процента в радиоактивном распаде. Второй опыт был произведен Ивом и Адамсом⁵⁴, которые, заключив радиоактивную соль в свинцовый капсоль, подвергли последний давлению приблизительно в $22\,000 \text{ кг/см}^2$. Однако не было замечено ни малейшего изменения, хотя бы на 1%, в количестве излучаемой γ -радиации как во время действия давления, так и после прекращения его.

Черный фосфор. Все превращения, вызванные давлением, о которых говорилось в гл. VIII, являлись обратимыми, но кроме обратимых превращений давление может вызвать и необратимые. Число таких превращений изученных до настоящего времени, сравнительно невелико; к ним следует отнести уже описанные выше явления, которые в настоящее время исследует Конант, а также необратимый переход обыкновенного белого или желтого фосфора в до сих пор еще неизвестную черную

модификацию (Б. 16, 22). До настоящего времени удалось получать эту черную модификацию лишь при определенных, строго ограниченных условиях, а именно, при одновременном воздействии давления между 12 000 и 13 000 кг/см^2 и температуры в 200°. Получаемое при этих условиях вещество своим видом чрезвычайно напоминает графит, его плотность равняется 2,6 (вместо 1,9 для желтого фосфора), и он является проводником электричества. Влияние давления на его электропроводность уже было мною описано выше. При этом интересно отметить, что черный фосфор при атмосферном давлении не разрушается в течение неопределенно долгого времени. Под действием воздуха черный фосфор очень медленно окисляется, покрываясь влажной серой пленкой — вероятно, пленкой фосфорной кислоты, — но если поместить его в герметически закупоренный сосуд во избежание окисления, то он остается устойчивым в течение неопределенно долгого времени. По крайней мере его образцы хранились в продолжение 15 лет без каких-либо заметных изменений. При нагревании он испаряется, и пары конденсируются, образуя обыкновенный красный или желтый фосфор. Мне не удалось достигнуть конденсации черного фосфора из газовой фазы. Давление пара черного фосфора меньше, чем давление паров красного или желтого; при нагревании черного фосфора в герметически закрытом сосуде до 650° под давлением его собственных паров он полностью превращается в обыкновенный красный или фиолетовый фосфор, причем имеется точка, аналогичная тройной точке. Проф. Смитс (Smits)⁵⁵ подробно исследовал явления, наблюдаемые в газовой фазе, но не пришел ни к какому определенному заключению; он предположил только, что черная модификация представляет собою систему, находящуюся в состоянии неполного внутреннего равновесия и неустойчивую по отношению к красному фосфору. Однако черный фосфор, повидимому, обладает определенной кристаллической гексагональной структурой, как то выяснили исследования Линка и Ионга⁵⁶.

Наиболее интересной особенностью черного фосфора является самый характер его образования. Черный фосфор может образоваться только из твердой фазы; при получении его следует сперва, до повышения температуры, увеличить давление при комнатной температуре, доведя его за пределы кривой плавления. Если сперва поднять температуру, а затем воздействовать на жидкую фазу давлением, то получится обыкновенный красный фосфор. Черный фосфор получается не сразу после того, как желтый фосфор оказывается в условиях давления

в $12\,000\text{ кг/см}^2$ и температуры 200° , но после некоторого подготовительного процесса. Этот подготовительный процесс требует для своего завершения около получаса времени; он сопровождается сравнительно небольшим изменением в объеме, протекающим с постепенным ускорением, пока, наконец, вся структура не потеряет своей устойчивости, и превращение желтого фосфора в черный происходит со скоростью взрыва. Никакая предварительная обработка желтого фосфора не оказывает ни малейшего действия в смысле ускорения образования черного фосфора или сокращения предварительного подготовительного процесса. Весь вопрос весьма загадочен и представляет значительный интерес. К сожалению, я еще не имел возможности заняться глубже этим вопросом. Приступая к подробному изучению проблемы черного фосфора, следует прежде всего выяснить два вопроса: во-первых, установить, не уменьшается ли необходимое для превращения давление при более высоких температурах, и, во-вторых, нельзя ли остановить процесс образования черного фосфора за некоторое время перед полным превращением желтого фосфора в черный с тем, чтобы открыть природу промежуточной переходной формы.

Черный фосфор, повидимому, обладает некоторыми свойствами металла; он напоминает неустойчивые неметаллические модификации элементов, стоящих ниже фосфора в периодической таблице элементов, а именно — мышьяк и сурьму.

Влияние давления на упругость. Очевидно, что определение влияния давления на все упругие постоянные монокристаллов имело бы огромное значение, но на пути к этому стоят большие экспериментальные трудности, и в настоящее время для данной цели еще не разработано никакого общего метода. Впрочем, один эффект уже измерен, а именно — влияние давления на коэффициент линейного сжатия. Кроме того, мне удалось измерить влияние давления на упругость или модуль сдвига, но только для таких изотропных веществ, которым можно придать форму спиральной пружины (Б. 68, 71).

Для исследования таких веществ применимы два метода — абсолютный и относительный. Абсолютный метод применялся только для стали. В камере давления подвешивается в вертикальном положении стальная спиральная пружина, которая при помощи груза растягивается до двойной длины. К грузу прикрепляется манганиновая проволока высокого сопротивления. Эта проволока скользит по контакту, при помощи которого посредством потенциометра определяется положение, а соответст-

венно и степень растяжения пружины. В общем мы имеем здесь совершенно тот же принцип, что и в аппаратуре для определения сжимаемости твердых тел или жидкостей. Под давлением степень натяжения пружины изменяется благодаря влиянию давления на упругие свойства стали. Очевидно, что в данный способ следует внести ряд поправок, например на изменение в объеме и на выталкивательную силу жидкости; однако размеры этих поправок могут быть определены достаточно точно, так что точность измерения в целом от этого не страдает.

После того как был однажды определен абсолютный эффект для стали, относительный эффект можно определить, растягивая две пружины, — одну из стали, а другую — из испытуемого металла. Если относительная упругость стали и другого металла меняется в силу изменения гидростатического давления, то произойдет сдвиг в положении точки соединения обеих пружин, который может быть определен при помощи скользящего контактного прибора, подобного тому, которым пользуются при абсолютном измерении.

ТАБЛИЦА 25

Влияние давления на упругость и несжимаемость

Вещество	Процентное изменение упругости при давлении в 10 000 кг/см ²	Процентное изменение несжимаемости при давлении в 10 000 кг/см ²
Сталь	+ 2,2	+ 7,2
Вольфрам	— 0,3	+ 8,8
Тантал	от + 0,3 до + 1,5	+ 1,1
Молибден	+ 0,15	+ 6,9
Циркон	— 0,17	+ 13,6
Платина	+ 2,4	+ 10,0
Торий	+ 5,7	+ 28,4
Палладий	+ 1,1	+ 8,1
Никель	+ 1,8	+ 7,9
Стекло А	— 0,62	+ 16,0
" В	— 8,45	+ 4,0
" С	— 2,15	+ 17,8
" D	— 8,02	— 3,1
" E	— 8,80	— 1,8
" F	— 3,86	+ 5,2

Были произведены исследования целого ряда металлов, а также различных сортов стекла. Результаты этих измерений

собраны в табл. 25. Экспериментальная точность недостаточна для того, чтобы установить, как общее правило, отсутствие линейной зависимости, хотя в некоторых случаях ясно, что эффект действительно оказывается не линейным и притом отклонение получается именно в том направлении, какого и можно было ожидать (пропорционально меньший эффект при более высоких давлениях).

Таблица показывает, что упругость металлов под действием давления в общем увеличивается, как, впрочем, того и следовало ожидать. Далее, влияние давления на упругие свойства оказывается, вообще говоря, меньше, чем на коэффициент сжатия. Это опять-таки именно то, чего следовало ожидать и что, несомненно, связано с силой отталкивания между атомами, весьма быстро возрастающей, когда давление сближает их на расстояние более близкое по сравнению с нормальным. Силы, противодействующие объемному сжатию, большей частью исходят от наиболее близко расположенных пар атомов. Отталкивание между ними быстро усиливается по мере уменьшения отделяющего их расстояния, так что сжимаемость довольно значительно уменьшается по мере уменьшения объема под действием все возрастающего давления. С другой стороны, силы, противодействующие сдвигу, получают поддержку со стороны отдаленных атомов, причем компонента эффективной силы сопротивления со стороны непосредственно примыкающих атомов оказывается величиной второго порядка. Однако силы между отдаленными парами атомов с уменьшением расстояния возрастают не с той же быстротой, как силы между прилегающими парами, а потому влияние уменьшения объема (или увеличения давления) на упругость будет меньше, чем влияние на сжимаемость.

С другой стороны, упругость всех сортов стекла уменьшается с повышением давления. Наблюдается весьма тесная связь между уменьшением упругости стекла и коэффициентом давления для сжимаемости, причем это уменьшение бывает наибольшим для тех сортов стекла, у которых наблюдается наибольшее ненормальное увеличение сжимаемости с повышением давления. Данные, полученные из опытов, показывают, что, кроме того, имеется еще параллелизм между увеличением коэффициента все-стороннего сжатия с давлением и содержанием SiO_2 в стекле.

Так как изотропное вещество имеет только две независимые упругие постоянные, то из коэффициентов давления для сжимаемости и для упругости можно вычислить коэффициент давления для любой другой упругой постоянной, как, например, для модуля Юнга или для коэффициента Пуассона. Для металлов

оказывается, что модуль Юнга увеличивается под действием давления приблизительно на величину среднюю между изменением упругости и сжимаемости. Для стекла модуль Юнга увеличивается под действием давления приблизительно на 2% в интервале давлений 10 000 кг/см² (в тех сортах стекла, которые более всего приближаются к норме в отношении коэффициента давления для сжимаемости), но он может и уменьшаться на 7 или 8% для менее нормальных сортов стекла. Коэффициент Пуассона увеличивается с давлением для стекла всех сортов, причем увеличение в интервале 10 000 кг/см² колеблется между 1,5 и 18,1%. Путем комбинирования этих данных можно установить, что скорость упругих волн для всех сортов стекла уменьшается под давлением на величину, доходящую до 5% при давлении 10 000 кг/см². Эти данные, повидимому, имеют известный геологический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. TIMMERMANS, „Jour. Chim. Phys.“, **20**, 491 (1922).
2. J. FINCK, „Wied. Ann.“, **26**, 481 (1885).
3. C. BARUS, „Amer. Jour. Sci.“, **140**, 219 (1890).
4. W. C. ROENTGEN, „Göt. Nachr.“, 505 (1893).
5. I. FANJUNG, „Zs. Phys. Chem.“, **14**, 673 (1894).
6. S. LUSSANA, „Nuov. Cim.“, **2**, 263 (1895); **5**, 1 (1897); **18**, 170 (1909); „Zs. Phys. Chem.“, **76**, 420 (1911); **79**, 677 (1912).
7. STERN, цитируется COHEN and SCHUG, без ссылки.
8. B. PIESCH, „Sitzber. Wien. Akad.“, **103**, 784 (1894).
9. G. TAMMANN, „Zs. Phys. Chem.“, **17**, 725 (1895); „Wied. Ann.“, **69**, 767 (1899); „Zs. f. Elek. Chem.“, **16**, 592 (1910).
A. BOGOJAWLENSKY and G. TAMMANN, „Zs. Phys. Chem.“, **27**, 457 (1898).
10. F. KÖRBER, „Zs. Phys. Chem.“, **67**, 212 (1909); **77**, 420 (1911); **80**, 478 (1912).
11. E. W. SCHMIDT, *ibid.*, **75**, 305 (1910).
12. W. C. ROENTGEN, „Wied. Ann.“, **52**, 593 (1894).
13. FL. RATZ, „Zs. Phys. Chem.“, **19**, 94 (1895).
14. R. ORTVAY, „Ann. Phys.“, **36**, 1 (1911).
15. A. OCCHIALINI, „Nuov. Cim.“, **10**, 217 (1905), **7**, 108 (1914); *Atti Accad. Lin.*, **22**, 482 (1913).
16. A. OCCHIALINI et BODAREU, „Ann. Phys.“, **42**, 67 (1913).
A. BODAREU, „Atti Accad. Lin.“, **22**, 480 (1913).
17. G. FALCKENBERG, „Ann. Phys.“, **61**, 145 (1920).
18. F. WAIBEL, *ibid.*, **72**, 161 (1923).
19. CHARLOTTE FRANCK, *ibid.*, **77**, 159 (1925).
20. M. GRENACHER, *ibid.*, **77**, 138 (1925).
21. S. KYROPOULOS, „Zs. Phys. Chem.“, **40**, 507 (1926).
22. J. JAMIN, C. R., **45**, 892 (1857); „Ann. chim. phys.“, **52**, 163 (1858).
23. M. E. MASCART, C. R., **78**, 617, 801 (1874); „Pogg. Ann.“, **153**, 154 (1874).

24. G. QUINCKE, „Wied. Ann.“, **19**, 401 (1883); **44**, 774 (1891).
25. J. CHAPPUIS et CH. RIVIERE. C. R., **96**, 699 (1883); **102**, 1461 (1886); **103**, 37 (1886); **104**, 1433 (1887); „Ann. chim. phys.“, **14**, 5 (1888).
26. L. ZEHNDER, „Wied. Ann.“, **34**, 91 (1888).
27. W. C. ROENTGEN und L. ZEHNDER, *ibid.*, **44**, 24 (1891).
28. P. CARNAZZI, „Nuov. Cim.“, **6**, 385 (1897).
29. H. G. HALE, „Phys. Rev.“, **14**, 1 (1902).
30. W. KAISER, „Wied. Ann.“, **13**, 210 (1904).
31. L. MAGRI, „Atti Accad. Lin.“, **13**, 473 (1904); „Phys. Zs.“, **6**, 926 (1905).
32. L. H. SIERSTEMA and M. de HAAS, „Phys. Zs.“, **14**, 568, 574 (1913).
L. H. SIERSTEMA, „Proc. Amst.“, **15**, 925 (1913).
33. V. POSEJPAL, „Ann. Phys.“, **53**, 629 (1917).
34. L. H. SIERSTEMA, „Proc. Amst. Acad.“, **5**, 305 (1896–1897); „Arch. Neerl.“, **3**, 79 (1900).
35. F. KOCH, „Elektrot. Zs.“, **36**, 85, 99 (1915).
36. E. BICHAT et R. BLONDLOT, „Ann. chim. phys.“, **2**, 503 (1883).
37. H. GILBAULT, „Lum. Elec.“, **42**, 7, 63, 175, 220 (1891); C. R., **113**, 46, 465 (1891); „Electrician“, **27**, 711 (1891).
38. ROLLA R. RAMSAY, „Phys. Rev.“, **16**, 105 (1903).
39. H. TOMLINSON, „Trans. Roy. Soc.“, **174**, 1 (1883).
40. H. NAGAOKA and K. HONDA, „Phil. Mag.“, **46**, 261 (1898).
41. F. C. FRISBIE, „Phys. Rev.“, **18**, 432 (1905).
42. CHI-SUN YEN, „Proc. Amer. Acad.“, **60**, 503 (1925).
43. W. C. ROENTGEN, „Wied. Ann.“, **45**, 98 (1892).
44. V. ROTHMUND, Ötver. af. Kong. Vet. Akad. Förhand. Stock, **53**, 2b (1896).
45. O. STERN, „Wied. Ann.“, **59**, 652 (1896).
46. A. L. T. MOESVELD and W. A. T. de MEESTER, „Zs. Phys. Chem.“, **138**, 169 (1928).
47. P. W. BRIDGMAN and J. B. CONANT, „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **15**, 680 (1929).
J. B. CONANT and C. O. TONGBERG, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **52**, 1659 (1930).
48. B. H. HITE, N. J. GIDDINGS and CHAS. E. WEAKLEY, Jr, West Virginia University Agricultural Experiment Station, Bu. 1, 146 (1914).
49. P. A. DAVIES, „Amer. Jour. of Bot.“, **15**, 149 (1928).
50. FRANCES G. WICK, „Proc. Amer. Acad.“, **58**, 555 (1923).
51. J. R. COLLINS, „Phys. Rev.“, **36**, 305 (1930).
52. C. J. LYNDE, *ibid.*, **22**, 181 (1906).
53. A. SCHUSTER, „Nat.“, **76**, 269 (1907).
54. A. S. EVE and F. D. ADAMS, *ibid.*, **76**, 269 (1907).
55. A. SMITH, G. MEYER and R. Ph. BECK, „Proc. Amst. Acad.“, **18**, 992 (1915).
56. G. LINCK and H. JONG, „Zs. Anorg. Chem.“, **147**, 288 (1925).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Список трудов П. В. Бриджмена, посвященных высоким давлениям.

Сноски на эти статьи указаны прямо в тексте в скобках, причем вслед за буквой Б. поставлен номер цитированной работы из этого списка.

1. The Measurement of High Hydrostatic Pressure: 1, A Simple Primary Gauge, „Proc. Amer. Acad.“, **44**, 201—217 (1909); 11, A Secondary Mercury Resistance Gauge, *ibid.*, **44**, 221—251 (1909).
2. An Experimental Determination of Certain Compressibilities, *ibid.*, **44**, 255—279 (1909).
3. The Action of Mercury on Steel at High Pressures, *ibid.*, **46**, 325—341 (1911).
4. The Measurement of Hydrostatic Pressures up to 20 000 Kilograms per Square Centimeter, *ibid.* **47**, 321—343 (1912).
5. Mercury Liquid and Solid, under Pressure, *ibid.*, **47**, 377—438 (1912).
6. Water in the Liquid and Five Solid Forms, under Pressure, *ibid.*, **47**, 441—558 (1912).
7. The Collapse of Thick Cylinders under High Hydrostatic Pressure, „Phys. Rev.“, **34**, 1—24 (1912).
8. Breaking Tests under Hydrostatic Pressure and Conditions of Rupture, „Phil. Mag.“, July 1912, pp. 63—80.
9. Thermodynamic Properties of Liquid Water to 80° and 12 000 Kilograms, „Proc. Amer. Acad.“, **48**, 309—362 (1912).
10. Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck, „Zs. Anorg. Chem.“, **77**, 377—455 (1912).
11. Thermodynamic Properties of Twelve Liquids between 20° and 80° and up to 12 000 Kilograms per Square Centimeter, „Proc. Amer. Acad.“, **49**, 1—114 (1913).
12. The Technique of High Pressure Experimenting, *ibid.*, **49**, 627—643 (1914).
13. Über Tamman's vier neue Eisarten, „Zs. Phys. Chem.“, **89**, 513—524 (1914).
14. Change of Phase under Pressure, „Phys. Rev.“, **3**, 126—141, 153—203, (1914).
15. High Pressures and Five Kinds Ice, „Jour. Frank. Inst.“, March 1914, pp. 315—332.
16. Two New Modifications of Phosphorus, „Jour. Amer. Chem. Soc.“, **36**, 1344—1363 (1914).
17. Nochmals die Frage des unbeständigen Eises, „Zs. Phys. Chem.“, **89**, 252—253 (1914).

18. The Coagulation of Albumen by Pressure, „*Jour. Biol. Chem.*“, **19**, 511—512 (1914).
19. Change of Phase under Pressure, II, „*Phys. Rev.*“, **6**, 1—33, 94—112 (1915).
20. Polymorphic Transformations of Solids under Pressure, „*Proc. Amer. Acad.*“, **51**, 55—124 (1915).
21. The Effect of Pressure on Polymorphic Transitions of Solids, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, **1**, 513—516 (1915).
22. Further Note on Black Phosphorus, „*Jour. Amer. Chem. Soc.*“, **38**, 609—612 (1916).
23. Polymorphic Changes under Pressure of the Univalent Nitrates, „*Proc. Amer. Acad.*“, **51**, 581—625 (1916).
24. The Velocity of Polymorphic Changes between Solids, *ibid.*, **52**, 57—83 (1916).
25. Polymorphism at High Pressures, *ibid.*, **52**, 91—187 (1916).
26. The Electrical Resistance of Metals under Pressure, *ibid.*, **53**, 573—646 (1917).
27. The Resistance of Metals under Pressure, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, **3**, 10—12 (1917).
28. Theoretical Considerations on the Nature of Metallic Resistance, with Especial Regard to the Pressure Effects, „*Phys. Rev.*“, **9**, 259—289 (1917).
29. Thermo-Electromotive Force, Peltier Heat, and Thomson Heat under Pressure, „*Proc. Amer. Acad.*“, **53**, 269—336 (1918).
30. The Failure of Cavities in Crystals and Rocks under Pressure, „*Amer. Jour. Sci.*“, **45**, 243—258 (1918).
31. Stress-Strain Relations in Crystalline Cylinders, *ibid.*, **45**, 269—280 (1918).
32. A Comparison of Certain Electrical Properties of Ordinary and Uranium Lead, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, **5**, 351—353 (1919).
33. An Experiment in One-piece Gun Construction, „*Mining and Metallurgy*“, Feb. 1920, 1—16.
34. Further Measurements of the Effect of Pressure on Resistance, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, **6**, 505—508 (1920).
35. Electrical Resistance under Pressure, Including Certain Liquid Metals, „*Proc. Amer. Acad.*“, **56**, 61—154 (1921).
36. The Electrical Resistance of Metals, „*Phys. Rev.*“, **17**, 161—194 (1921).
37. The Electron Theory of Metals in the Light of New Experimental Data, *ibid.*, **19**, 114—134 (1922).
38. The Effect of Pressure on the Thermal Conductivity of Metals, „*Proc. Amer. Acad.*“, **57**, 77—126 (1922).
39. The Compressibility of Metals at High Pressures, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, **8**, 361—375 (1922).
40. The Effect of Pressure on the Electrical Resistance of Cobalt, Aluminium, Nickel, Uranium and Caesium, „*Proc. Amer. Acad.*“, **58**, 151—161 (1923).
41. The Compressibility of Thirty Metals as a Function of Pressure and Temperature, *ibid.*, **58**, 166—242 (1923).
42. The Compressibility of Hydrogen to High Pressures, Schreinemaker's Feestbundel „*Rec Trav. Chim.*“, July 1923, 1—4.
43. The Thermal Conductivity of Liquids, „*Proc. Nat. Acad. Sci.*“, **9**, 341—355 (1923).
44. The Volume Changes of Five Gases under High Pressures, *ibid.*, **9**, 370—372 (1923).

45. The Compressibility and Pressure Coefficient of Resistance of Rhodium and Iridium, „Proc. Amer. Acad.“, **59**, 109—115 (1923).
46. The Thermal Conductivity of Liquids under Pressure, *ibid.*, **59**, 141—169 (1923).
47. The Compressibility of Five Gases to High Pressures, *ibid.*, **59**, 173—211 (1923).
48. The Thermal Conductivity and Compressibility of Several Rocks under High Pressure, „Amer. Jour. Sci.“, **7**, 81—102 (1924).
49. Some Properties of Single Metal Crystals, „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **10**, 411—415 (1924).
50. Properties of Matter under High Pressure, „Mech. Eng.“, March 1925, 161—169.
51. Certain Aspects of High Pressure Research. „Jour. Frank. Inst.“, August 1925, 147—150.
52. The Compressibility of Several Artificial and Natural Glasses, „Amer. Jour. Sci.“, **10**, 359—367 (1925).
53. Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin, „Proc. Amer. Acad.“, **60**, 305—383 (1925).
54. Various Physical Properties of Rubidium and Caesium, and the Electrical Resistance of Potassium under Pressure, *ibid.*, **60**, 385—421 (1925).
55. The Viscosity of Liquids under Pressure, „Proc. Nat. Acad. Sci.“, **11**, 603—605 (1925).
56. Linear Compressibility of Fourteen Natural Crystals, „Amer. Jour. Sci.“, **10**, 483—498 (1925).
57. The Five Alkali Metals under High Pressure, „Phys. Rev.“, **27**, 68—86 (1926).
58. The Effect of Pressure on the Viscosity of Forty-three Pure Liquids, „Proc. Amer. Acad.“, **61**, 57—99 (1926).
59. The Breakdown of Atoms at High Pressures, „Phys. Rev.“, **29**, 188—191 (1927).
60. Some Mechanical Properties of Matter under High Pressure, „Proc. Second International Congress for Applied Mechanics“, Zürich (1926).
61. The Viscosity of Mercury under Pressure, „Proc. Amer. Acad.“, **62**, 187—203 (1927).
62. The Compressibility and Pressure Coefficient of Resistance of Ten Elements, *ibid.*, **62**, 207—226 (1927).
63. The Linear Compressibility of Thirteen Natural Crystals, „Amer. Jour. Sci.“, **15**, 287—296 (1928).
64. The Pressure Transitions of the Rubidium Halides, „Zs. Kryst.“, **67**, 363—376 (1928).
65. The Effect of Pressure on the Resistance of Three Series of Alloys „Proc. Amer. Acad.“, **63**, 329—345 (1928).
66. The Compressibility and Pressure Coefficient of Resistance of Zirconium and Hafnium, *ibid.*, **63**, 347—350 (1928).
67. Thermo-Electric Phenomena and Electrical Resistance in Single Metal Crystals *ibid.*, **63**, 351—399 (1928).
68. The Effect of Pressure on the Rigidity of Steel and Several Varieties of Glass, *ibid.*, **63**, 401—420 (1929).
69. Thermische Zustandsgrößen bei Hohen Drucken, „Handbuch der Experimental Physik“, vol. VIII, part 2, 245—400, Leipzig 1929.
70. General Survey of the Effects of Pressure on the Properties of Matter „Proc. Phys. Soc. Lond.“, **41**, 341—360 (1929).

71. The Effect of Pressure on the Rigidity of Several Metals, „Proc. Amer. Acad.“, **64**, 39—49 (1929).
72. The Compressibility and Pressure Coefficient of Resistance of Several Elements and Single Crystals, *ibid.*, **64**, 51—73 (1929).
73. The Minimum of Resistance at High Pressure, *ibid.*, **64**, 75—90 (1930).
74. Properties of Single Crystal Magnesium, „Phys. Rev.“, **37**, 460 (1931).
75. The Volume of Eighteen Liquids as a Function of Pressure and Temperature, „Proc. Amer. Acad.“, **66**, 185—233 (1931).
76. The p - v - t Relation of NH_4Br , and in Particular the Effect of Pressure on the Volume Anomalies, „Phys. Rev.“, **38**, 182—191 (1931).
77. Compressibility and Pressure Coefficient of Resistance Including Single Crystal Magnesium, „Proc. Amer. Acad.“, **66**, 255—271 (1931).
78. Volume-Temperature-Pressure Relations for Several Non-Volatile Liquids, „Proc. Amer. Acad.“, **67**, 1—27 (1932).
79. The Pressure Coefficient of Resistance of Fifteen Metals down to, Liquid Oxygen Temperatures, „Proc. Amer. Acad.“, **67**, 303—344 (1932).
80. The Compressibility of Eighteen Cubic Compounds, „Proc. Amer. Acad.“, **67**, 345—375 (1932).
81. The Effect of Pressure on the Electrical Resistance of Fifteen Metals down to Liquid Oxygen Temperatures, „Phys. Rev.“ (2), **42**, 587—588 (1932).
82. The Effect of Homogeneous Mechanical Stress on the Electrical Resistance of Crystal, „Phys. Rev.“ (2), **42**, 858—863 (1932).
83. The p - v - t Relation of Fifteen Liquids, „Proc. Amer. Acad.“, **68**, 1—25 (1933).
84. Compressibilities and Pressure Coefficients of Resistance of Elements, Compounds and Alloys Many of Them Anomalous, „Proc. Amer. Acad.“, **68**, 27—93 (1933).
85. The Effect of Pressure on the Electrical Resistance of Single Metal Crystals at Low Temperature, „Proc. Amer. Acad.“, **68**, 95—123 (1933).

УКАЗАТЕЛЬ

Фамилии в скобках указывают соавтора статьи

- Агрикола 21, 34, 299, 310
 Адамс 95, 158, 170, 175, 192, 193
 Адамс (Вильямсон) 33, 167, 191, 192, 193
 Адамс (Гибсон) 33, 173, 192, 193
 Адамс (Джонсон) 33, 47, 63
 Адамс (Ив) 25, 35, 387, 393
 Амага 12, 14, 19, 20, 25, 27, 37, 44, 46, 62, 64, 65, 66, 67, 73, 79, 99, 102, 103, 107, 109, 110, 117, 123, 127, 138, 140, 151, 155, 156, 193
 Амори (Дескамп) 26
 Амори (Жамен, Дескамп) 13, 26
 Андраде 39, 360
 Баклей (Поультер) 63
 Балантайн 382
 Бартлет (Ричардс) 32
 Бартлет (Ричардс, Годжс) 32
 Бартлет (Куплес, Тримирн) 110, 151
 Барус 17, 18, 25, 29, 63, 72, 79, 260, 297, 320, 336, 360, 364, 392
 Бачинский 14, 356, 359
 Бек (Смитс, Бейер) 393
 Бекер 117, 151
 Бекман 231, 292, 293, 294, 297
 Бекман (Камерлинг Оннес) 26, 35, 297
 Бен 245, 259
 Бенц (Поультер) 63
 Бирч 177
 Биша (Блондло) 376, 393
 Блондло (Биша) 376, 393
 Богоявленский (Таммач) 30, 392
 Бодаре (Оккиалини) 370, 392
 Бойер (Ричардс) 117
 Боннет (Ричардс, Бринк, Стэлл) 32, 301
 Борн 176
 Боуен 245
 Боуен (Морей) 33
 Бриллюэн 37, 360
 Бринк (Ричардс, Стэлл, Боннет) 32
 Бруинс (Коген) 360
 Бути (Кальете) 291, 298
 Бьюкенен 16, 28, 107, 151, 155, 192
 Буденберг (Шеффер) 71
 Вагнер 25, 35, 79, 299, 300, 306, 319
 Вайбель 370, 392
 Валерант 259
 Валетон (Коген) 380
 Валь 62, 63, 213, 226, 228, 259
 Вальдстра (Констам) 110, 151
 Ван-Аркель 297
 Ван-Аубель 334
 Ван-Веймарн 207, 208, 226
 Ван-Лаар 207, 225
 Варбург (Сакс) 335, 360
 Ватсон 151
 Вебер 291, 298, 321, 334
 Венкатарама 360
 Вибе 79
 Видемана-Франца закон 21, 329, 333
 Вильямс 25, 35, 261, 263, 297
 Вильямсон 33, 193
 Вильямсон (Адамс) 33, 167, 191, 192, 193
 Вильямсон (Адамс, Джонстон) 33, 192
 Винцентини (Паглиани) 17, 29
 Влияние давления на пр. растения семян 383
 Внутренняя энергия 144, 178
 Вода, ее поведение под давлением 147—149, 245—246, 32, 350
 Водород, действие на сталь 101
 Вортман 13, 27, 260, 297

- Вращение плоскости поляризации 374, 375
- „Газовая функция“ 186
- Гайд 333, 360
- Гайт (Гидингс, Уиклей) 393
- Галл (Ричардс, Мэр) 33
- Галлок 18, 29
- Галопин 18, 30
- Гатчек 356
- Гаузер 24, 34, 335, 360
- Гаустон 295, 298, 310, 354
- Гейдвилер 24, 34, 46, 88, 102
- Гелий, действие на сталь 102
- Геофизическая лаборатория 22, 42, 158, 159, 169, 214, 238
- Гериг 25, 35, 299, 300, 310
- Герси (Шор) 336, 360
- Гибсон (Адамс) 33, 173, 192, 193
- Гидингс (Гайт, Уиклей) 393
- Гильденбранд 145
- Годжс (Ричард, Бартлет) 32
- Гольдшмидт Р. 241, 317, 334
- Гольдман (Тамман) 223
- Гонда (Нагаока) 378, 393
- Грасси 13, 26
- Гребеншиков (Пушин) 149, 152, 214, 226
- Гренахер 370, 392
- Грифитс 220, 226
- Грюнейз и 155, 176, 192
- Гулет 24, 34, 205, 213, 225, 226, 227, 259
- Гэйль 373, 393
- Дамиен 18, 24, 30
- Данфорт 372
- Дау 359, 360
- Де-Бер (Коген) 151, 380
- Де-Гаас (Сиртсема) 374, 393
- Де-Кудр 13, 25, 30, 299, 310
- Демерлиак 23, 24, 34
- Де-Метц 18, 30
- Де-Меестр (Месвельд) 380, 381, 393
- Денчеке 248, 259
- Дескамп (Амори) 26
- Дескамп (Жамен, Амори) 13, 26
- Де-Фриз 383
- Джоуль 14, 27
- Джекобс 317, 334
- Джефрейс 324, 334
- Джонс (Ричардс) 32
- Джонстон 33
- Джонстон (Адамс) 33, 42, 63
- Джонстон (Адамс, Вильямсон) 33, 192
- Диммер 79
- Диэлектрические постоянные 369
- Друке 1, 1
- Дьюар 16, 29
- Девис 383, 393
- Дэли 326
- Дюпре (Паж) 13, 27
- Жамен 12, 13, 23, 372, 392
- Жильбо 24, 34, 376, 377, 393
- Зеeman 26, 35
- Земледельческая экспериментальная станция в Западной Виргинии 382
- Зигель 25, 35, 300, 310
- Ив (Адамс) 25, 35, 387, 393
- Ие 378, 379, 393
- Иенеке 228, 259
- Изоляция 55
- Ионг (Лик) 388, 393
- Ипатьев 22
- Кайзер 373, 374, 393
- Кайзер (Коген) 380
- Кальете 14, 27, 64, 79, 105, 151, 291, 298
- Камерлинг Оннес 26, 35, 292, 297
- Качтон 11, 26, 101, 151
- Карнаци 25, 35, 105, 151, 373, 393
- Каупер (Тамман) 30
- Квинке 17, 29, 372, 392
- Кеезом 26, 35, 211, 226
- Кербер 213, 226, 364, 365, 366, 367
- Кийс 53, 110, 342
- Кинг 283
- Киропулос 371, 392
- Клапага 54
- Клейн 79
- Коген Е. 21, 33, 335, 351, 360, 362, 363, 364, 377, 380
- Коген Е. (Бруинс) 351, 360
- Коген Е. (Де-Бер) 151, 380
- Коген Е. и Шут 7, 150, 362
- Коладон (Штурм) 13, 26
- Коллинс 63, 63, 385, 393
- Конант (Бриджмен) 381, 384, 387, 393
- Конант (Тонберг) 393

- Констан (Вальдстра) 110, 151
 Кох 375, 393
 Крацек 259
 Крильман (Крокет) 17, 18, 29
 Кристаллические цилиндры (разрушение) 93
 Критическая точка (жидкость — твердое тело) 206, 208
 Крокет (Крильман) 17, 18, 29
 Кроммелин (Смид) 79
 Кук (Парсонс) 26, 35, 106, 151
 Кулон 355
 Куплес (Бартлет, Тримирн) 110, 151

 Лаборатория связанного азота 42, 110
 Ладенбург 25, 35
 Лампа 24, 34, 224, 226
 Лафай 25, 35, 74, 80, 261, 292, 297
 Ленц 260, 297
 Ленц (Паррот) 13, 27, 65, 79
 Ле-Шателье (Маллар) 227, 259
 Лизель 73, 74, 75, 76, 80, 260, 261, 292, 293, 297
 Линде 336, 387, 393
 Линк (Йонг) 388, 393
 Лис 317, 334
 Лодж 207, 225
 Луженый винт Баруса 40
 Люссана 20, 31, 72, 73, 80, 151, 155, 188, 192, 193, 227, 260, 292, 297, 333, 334, 364, 367, 392

 Магри 373, 393
 Маделунг (Фукс) 61, 62, 63
 Майорана 24, 34
 Мак 24, 34
 Максимум температуры плавления 207, 209
 Маллар (Ле-Шателье) 227, 259
 Маллок 154, 152
 М нометры: а) Бурдона 41, 67, 71, 73, б) сопротивления 73, 75, с) со свободным поршнем 15, 65, 68, 82, d) Тэта 16, 72, 88, 90.
 Мартенс 79
 Маршалл (Смис, Ортмун) 17, 29
 Маскар 15, 23, 372, 392
 Мейер (Смитс, Бек) 393
 Мейсн. р 79
 Мель 188, 189, 193
 Мель (Мэр) 188, 193
 Месвельд (Де-Меестр) 330, 381, 393
 Месвельд (Коген) 380

 Мичельс 23, 34, 68, 70, 79, 102, 110
 Монтен 25, 35, 261, 280, 297
 Морей 33
 Морей (Боуен) 33
 Мэр (Мель) 188, 193
 Мэр (Ричардс, Галл) 33
 Метьюс (Ричардс, Стелл, Спейерс) 32, 193

 Нагаока (Гонда) 378, 393
 Насосы 53
 Национальная физическая лаборатория 79
 Некомпенсированная площадь (прокладка) 38, 40
 Неттерер 13, 14, 27, 65, 79
 Нортруп (Шервуд) 291, 298

 Окна (в камере высоких давлений) 61
 Окьялини 370, 392
 Окьялини (Бодаре) 370, 392
 Оптическая абсорбция 384
 Ормунд (Маршалл, Смист) 29
 Ортвей 369, 392

 Паглиани (Вицентини) 17, 29
 Паглиани (Паллацо) 17, 29
 Паж (Дюпре) 13, 27
 Паллацо (Паглиани) 29
 Палиц (Ричардс) 32
 Пальмер 260, 297
 Паррот (Ленц) 13, 27, 65, 79
 Парсонс 18, 29
 Парсонс (Кук) 26, 35, 106, 151
 Паулинг 177, 193, 241, 259
 Периодичность сжимаемости 169
 Перкинс 12, 14, 26, 65, 79, 106, 123, 128, 151
 „Пинч-эффект“ 39, 40, 95, 97, 98
 Пиш 23, 34, 364, 392
 Планк 207, 225
 Плотность порошков под давлением 95
 Плунжер 50
 Поверхностное натяжение 386
 Пойтинг 207, 225
 Показатель преломления 372
 Полимеризация 381, 382
 Полиморфные превращения 227—259
 Посеппал 374, 393
 Постоянные газы, сравнение с твердыми телами 119, 171

- Поультер 23, 34, 62, 63, 384
 Предводителей 359, 360
 Прокладка 36
 Просверливание узких трубок 46,
 Пуль 328, 334
 Пушин 224, 226
 Пушин (Гребенщиков) 149, 152,
 224, 226
 Пьезометры 123, 127, 160

 Радиоактивный распад 25, 337
 Рамзай 376, 377, 393
 Рамзауэр 23, 35
 Рамман 359
 Ратц 23, 34, 369, 392
 Рейхер 227, 259
 Рентген 18, 23, 25, 30, 34, 335, 360,
 334, 369, 379, 380, 392, 393
 Рентген (Цендер) 18, 30, 373, 393
 Рентген (Шнейдер) 16, 29, 158, 192
 Реньо 14, 15, 28, 107, 151
 Ривьер (Шапюи) 17, 29, 372, 392
 Ритцель 151
 Ричардс 21, 32, 33, 107, 121, 122,
 126, 152, 156, 159, 167, 169, 170,
 175, 176, 188, 192, 193, 220, 221,
 343, 360
 Розебум 253, 259
 Ролов 224, 226
 Ротмунд 24, 34, 380, 393
 Ртуть, действие на сталь 99
 Ругеман (Симон, Эдвардс) 35, 226
 Ругеман (Симон) 242

 Сакс (Варбург) 335
 Самашима (Ричардс) 32
 Серенс (Ричардс) 32
 Сжимаемость газов 109
 — жидкости 131
 — твердого тела 162
 „Сильфон“ 123
 Симон 26, 35, 211, 226, 242
 Сиртсема 374, 375, 393
 Сиртсема (Де-Гааз) 374, 393
 Скорость реакции 379
 Слетер 167, 169, 172, 192, 240, 259
 Смид (Кромелин) 79
 Смирн (Маршалл, Ортмунд) 29
 Смитс (Мейер, Бек) 388, 393
 Соединение трубок 36, 42
 Спейерс (Ричардс, Метьюс, Стэлл)
 32, 193
 Спринг 16, 18, 28
 Стерн 364, 392

 Стэлл (Ричардс) 32
 Стэлл (Ричардс, Бринк, Боннет) 32
 Стэлл (Ричардс, Метьюс, Спейерс)
 32, 193

 Тамман 8, 19, 24, 30, 31, 73, 138,
 149, 150, 152, 194, 197, 199, 204,
 209, 212, 224, 28, 245, 246, 336,
 364, 365, 367, 375, 392
 Теплота Пельтье 300 и след.
 — Томсона 300 и след.
 Термоэлектрические явления 299—
 310
 Тиммерман 342, 345, 360, 392
 Томлинсон 17, 29, 260, 297, 378,
 393
 Тонберг (Конакт) 393
 Триммири (Бартлет, Куплес) 110,
 151
 Тумлирц 138, 151
 Тэт 15, 16, 29, 79, 105 151

 Уайт (Ричардс) 33, 167
 Уик 62, 334, 393
 Уиклей (Гайт, Гиддинг) 393
 Уоллс 239
 Упругость 339
 Усилители 60
 Условия разрыва 83

 Фалькенберг 370, 392
 Фаньюнг 23, 34, 364, 392
 Фауст 336, 350, 354, 360
 Филиппс 354, 360
 Финк 364, 392
 Флауэрс 336
 Флорентинская академия 11
 Фойгт 18, 30, 154, 375
 Фон-Штакельберг 24
 Фосфор черный 337, 388
 Фрисби 27, 33
 Фукус (Маделун) 61, 62, 63
 Хвольсон 16, 17, 261

 Чанг 371

 Шегвуд Нортруп 291, 293
 Шефер (Буденберг) 71
 Шмидт 367, 338
 Шнейдер (Рентген) 16, 29, 153
 16
 Шор (Герси) 336, 360
 Шприг 16
 Штейнберг 379

-
- | | |
|-----------------------------------|---|
| Штурм (Колладон) 13, 26 | Электросопротивление жидких металлов 280 и след.; кристаллов 87 и след.; металлов 260 и след. сплавов 292 и след.; химически чистых элементов 263 и след. |
| Шустер 357 | |
| Шэмс 207 | |
| Эдвардс (Симон, Ругеманн) 35, 226 | Эме 13 |
| Эйкен 208 | Эндрюс 14 |
| Электродвижущая сила 376 | Эрстед 13 |
| Электропроводность растворов 364 | Эффорд 292, 293, 295 |

**ОБЪЕДИНЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО**

ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

Е. Рабинович и Э. Тило
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Перевод с немецкого
И. М. Франка и Л. А. Туммермана,
просмотренный и дополненный Е. Рабиновичем

ГТТИ, Москва — Ленинград 1933, стр. 409, ц. 6 руб., пер. 1 руб.

К. В. Никольский
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ

ГТТИ, Москва — Ленинград 1934, стр. 415, ц. 7 руб., пер. 1 руб.

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ:

Е. Гатчек
ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Перевод с английского
М. П. Воларовича и Д. Н. Толстого

Изд. 2-е, дополненное

Редакция *Н. Д. Ершовой.*
Оформление *В. Ф. Зазульской.*
Корректурa *О. Н. Баращковой.*
Выпускающий *В. П. Морев.*

ОНТИ № 13. Подписано к печати
с матриц 14/X-35 г. Уч.-авт. лист, 25¹/₄.
Бум. лист. 6⁵/₁₆. Тираж 5 000. Формат
бумаги 82 × 110. Печ. знак. в бум.
листе 146 000. Зак. № 1637. Уполном.
Главл. В-15497. Выход в свет ноябрь
1935 г. 3-я тип. ОНТИ им. Бухарина.
Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

7 р. 50 к. пер. 1 р.

Г - 44 - 5 - 4

