

УДК. 541.12.034

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ *

С. Д. Хаманн

ВВЕДЕНИЕ

В 1950 г. в мире имелось лишь несколько лабораторий, занятых исследованиями в области высоких давлений. Это обстоятельство, наряду с неправильным представлением о необычайной трудности экспериментов под давлением, привело к некоторому выделению исследований при высоких давлениях как специализированной области науки, доступной лишь избранным. За последние годы положение полностью изменилось. Аппаратура высокого давления стала дешевой и может быть легко приобретена. Теперь в сотнях лабораторий активно изучается влияние давления на широкий круг явлений. Давление заняло должное место рядом с температурой как легко доступная термодинамическая переменная.

До 1960 г. имелись всего три книги, посвященные исследованиям при высоких давлениях, а теперь их не менее десяти. Это показывает рост интереса к рассматриваемой области. Существенно, что почти все новые книги представляют собой коллективные труды, написанные дюжиной и более авторов. Наиболее представительным является двухтомник «Физика и химия высоких давлений» под редакцией Брэдли¹, который содержит статьи двадцати авторов. Другая важная книга — «Твердые тела под давлением» под редакцией Пауля и Варшауэра² — была посвящена памяти Бриджмена. Венторф и соавторы³ написали обзор современной техники исследований при высоких давлениях, в особенности — применяемой при давлениях выше 20 кбар. Банди, Хиббард и Стронг⁴ опубликовали сборник статей, представленных на Симпозиум по исследованиям при высоких давлениях. Имеются также два сборника статей, посвященных эффектам ударных волн^{5, 6}, и небольшая книга о поведении вещества под давлением⁷, которая содержит изложение итогов важных исследований с ударными волнами, проведенных в России. Книга Гоникберга «Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях»⁸ вышла во втором, расширенном издании.

В дополнение к этим книгам вышли обширные обзоры — Бенедика⁹ с магнитном резонансе при высоких давлениях, Банди и Стронга¹⁰ о поведении металлов при высоких температурах и давлениях. Дрикэме-

* S. D. Hamann. Annual Review of Phys. Chem., **15**, 349—370 (1964). Перевод с англ. М. Г. Гоникберга.

В настоящем обзоре рассмотрены литературные данные, опубликованные до ноября 1963 года.

В качестве единицы давления, в соответствии с существующей практикой, принят бар (1 бар = 10^6 дина/см² = 0,9869 международной атмосферы); 10^3 бар (или килобар) обозначается кбар, 10^6 бар = мегабар.

ра и Цанера¹¹ о влиянии давления на электронную структуру, Джемисона и Лоусона¹² об исследованиях твердых тел под давлением и, наконец, Свенсона¹³ о физике высоких давлений. Следует также отметить две ценные библиографии. Первую составили Браш, Крафт и Сенкин¹⁴—она содержит 1500 ссылок на уравнения состояния веществ при высоких давлениях; авторы этой библиографии охватили материал теоретических и экспериментальных исследований, относящихся как к статическим, так и к ударным давлениям. Вторая библиография—Бэбба¹⁵—включает обзор кривых плавления более 200 веществ при высоких давлениях.

Из приведенного выше перечня видно, что многие области исследований при высоких давлениях были рассмотрены в недавно вышедших книгах и обзорах. Поэтому автор настоящей статьи не пытался охватить все современные исследования. Он ограничился обзором нескольких избранных разделов физической химии, представляющих для него в настоящее время наибольший интерес. Он надеется, что неизбежные пробелы в этой статье будут восполнены будущими обзорами других авторов. Автор старался уделить основное внимание не отдельным фактам, а обобщающим идеям. Вопросы, связанные с аппаратурой, в настоящей статье вовсе не рассматриваются.

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

Давления в несколько тысяч бар заметно влияют на скорость многих химических реакций. В газовой фазе изменения скорости обычно обусловлены значительным увеличением концентраций реагирующих молекул при компримировании системы. Однако в конденсированных системах изменения скорости определяются расширением или сжатием молекул при образовании переходного состояния. Ниже будут рассмотрены только конденсированные системы.

Для реакций в жидкой фазе зависимость константы скорости k от давления P может быть выражена с помощью квази-термодинамической формулы Эванса и Поляни¹⁶:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = - \frac{\Delta v^\ddagger}{RT}$$

в которой Δv^\ddagger обозначает изменение парциальных мольных объемов, которое происходит при образовании переходного состояния из исходных частиц. Величину k следует выражать в моляльных концентрациях или мольных долях; применение мольных концентраций требует введения в общем незначительного поправочного члена, пропорционального сжимаемости раствора¹⁷. Использованная выше приставка «квази» важна, но ее иногда забывают.

В настоящем разделе далее будут рассмотрены работы, ставившие своей целью развить молекулярные и квази-термодинамические теории, касающиеся Δv^\ddagger , и, с другой стороны, применить экспериментальные значения Δv^\ddagger для установления механизмов реакций.

«Сжимаемость» переходных состояний. В 1962 г. Бенсон и Берсон¹⁸ опубликовали статью, в которой обсуждается вопрос о сжимаемости переходных состояний в неионных реакциях; в этой статье предлагается новый метод обработки данных о зависимости скорости реакций от давления для нахождения наиболее достоверного значения Δv^\ddagger . Статья¹⁸ содержит некоторые интересные идеи, но в то же время имеет и недо-

статки, могущие привести к заблуждениям. Подводя итоги своей работы, Бенсон и Берсон пишут, что они «показали, что обычное предположение о независимости изменения объема, или объема активации, от давления является глубоко ошибочным». Однако такое предположение никак нельзя считать обычным. Эванс и Поляни¹⁶ в своей классической работе в 1935 г. детально рассмотрели вопрос об изменении Δv^\ddagger с повышением давления и указали, что сжимаемость исходного и переходного состояний учитывается в их теории как поправка второго порядка величины. Вскоре после этого Перрин и соавторы^{19, 20} обратили внимание на кривизну линий, выражающих зависимость $\ln k$ от давления; аналогичные эффекты были описаны и подробно обсуждены в книгах^{8, 21}.

Экспериментальные данные в общем сводятся к тому, что в случаях, когда $|\Delta v^\ddagger|$ измерялось в интервале нескольких тысяч бар, обычно его величина уменьшалась по мере повышения давления, хотя в небольшом числе случаев она не обнаруживала заметных изменений. Общепринятым методом нахождения Δv^\ddagger при атмосферном давлении является построение кривой по всем экспериментальным точкам, нанесенным в координатах $RT \ln k$ против P , и определение наклона этой кривой в начале координат. Бенсон и Берсон подвергли этот метод критике на том основании, что он слишком мало учитывает результаты, полученные при высоком давлении. Они высказали предположение, что, по крайней мере — для неионных реакций, метод обработки экспериментальных данных может быть улучшен, если принять, что сжимаемость как исходного, так и переходного состояний описывается уравнением Тэта и что, следовательно, $\ln k$ представляет собой вполне определенную функцию давления. Следует отметить, что, делая указанное предположение, они молчаливо утверждают, что во всех случаях, когда Δv^\ddagger не равно нулю, величина его должна зависеть от давления определенным образом; в частности, не допускается линейная зависимость $\ln k$ от давления. Автор настоящей статьи считает, что это — искусственное ограничение, которое может, в отдельных случаях, потребовать таких значений Δv^\ddagger , которые не совместимы с данными эксперимента. В частности, такое противоречие, несомненно, наблюдается при анализе полученных Уоллингом и Пейсачем²² данных о димеризации изопрена под высоким давлением (см. также^{17, 23}). Вероятно, вполне допустимо предполагать, что исходные реагирующие молекулы подчиняются уравнению состояния Тэта; однако нет никаких оснований распространять это предположение на переходное состояние. Мы не видим никаких причин к тому, чтобы сжимаемость переходного состояния вдоль его «реакционной координаты» была аналогичной обычной сжимаемости.

В связи с этим Уоллинг и Таннер²³ представили весьма интересное теоретическое обсуждение вопроса о сжимаемости переходных состояний. Они предположили, что свободная энергия Гиббса, или, точнее, — ее неравновесный аналог, системы реагирующих частиц в точке x вдоль ее реакционной координаты содержит член $P\Delta v_x$, где Δv_x обозначает разность парциальных мольных объемов между начальным состоянием и состоянием в точке x . Наличие члена $P\Delta v_x$ смещает положение максимальной свободной энергии и «дает составляющую величины сжимаемости переходного состояния, которая не может быть получена при рассмотрении переходного состояния как обычной молекулы»²³. Действительно, хотя это определенно не сказано в цитируемой статье, Уоллинг и Таннер по существу утверждают, что если Δv_x изменяется в зависимости от x , то «сжимаемость» переходного состояния должна быть отрицательной в направлении координаты реакции. Эта аномалия пред-

ставляется парадоксальной, однако она связана с нестабильной природой переходных состояний. В точке седловины производная $\partial^2 F_x / \partial x^2$ отрицательна, а не положительна, как этого бы следовало ожидать для стабильного состояния; отсюда автоматически следует, что та часть v , которая зависит от x , должна расти с повышением давления.

Соотношения линейной свободной энергии для реакций под давлением. В физической органической химии было найдено эмпирически, что соотношения свободных энергий вида

$$\frac{\partial \ln K_A}{\partial \chi} \approx \beta \frac{\partial \ln K_B}{\partial \chi}$$

чрезвычайно полезны для корреляции поведения двух близких реакций А и В под влиянием одного и того же параметра χ . Здесь K_A и K_B могут обозначать как константы скорости, так и константы равновесия, а β не зависит от χ . Эта формула может быть сведена к уравнению Гаммета²⁴, если определить β как ρ_A/ρ_B , а χ как σ ; она эквивалентна и уравнению Грунвальда и Уинстейна²⁵, если изменение χ означает изменение растворителя.

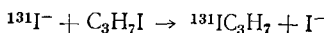
Эльянов и Гоникберг²⁶ недавно показали, что это соотношение справедливо также для некоторых типов реакций под давлением, если принять $\chi = P$, $\beta = \Delta v_A/\Delta v_B$. В этих случаях подразумевается, что соотношение $\Delta v_A/\Delta v_B$, т. е. величин, выражающих изменение парциальных мольных объемов при переходе от исходных к переходным состояниям (или к продуктам) в реакциях А и В, не изменяется с давлением. Иными словами, соответствующие изменения парциальной молярной сжимаемости одинаковы для обеих реакций. Эльянов и Гоникберг²⁶ нашли, что это правило очень хорошо оправдывается для констант скорости ряда реакций Меншуткина при давлениях до 15 кбар и что оно также справедливо для констант диссоциации слабых электролитов до 3 кбар. Однако (что и неудивительно) эти два класса реакций не коррелируются между собой. Представляется интересным в дальнейшем установить границы приложимости рассмотренного соотношения и выяснить, не может ли оно быть теоретически обосновано. Второй вопрос, конечно, включает и проблему сжимаемости переходных состояний, обсуждавшуюся в предыдущем разделе.

Составляющие Δv^\ddagger . При рассмотрении молекулярной теории объемов активации представляется удобным, вслед за Эвансом и Поляни¹⁶, разделить Δv^\ddagger на две составляющих. Изменение объема реагирующих молекул при образовании из них переходного состояния обозначается $\Delta_1 v^\ddagger$, а $\Delta_2 v^\ddagger$ представляет собой происходящее при этом изменение объема окружающего растворителя, обусловленное, главным образом, изменениями электрострикции. Во многих недавних работах обсуждался вопрос об относительной важности этих составляющих и о природе факторов, определяющих их величины. Здесь мы укажем лишь на некоторые новые результаты, достигнутые в этой области.

Рядом исследований была показана возможность определить важность составляющей $\Delta_2 v^\ddagger$ для какой либо реакции, измеряя ее скорость под давлением в различных растворителях. Поскольку $\Delta_1 v^\ddagger$, по определению, не зависит от среды, окружающей реагирующие молекулы, всякое изменение Δv^\ddagger с переменной растворителя должно быть приписано изменению $\Delta_2 v^\ddagger$. Такие изменения наблюдались у реакций Меншуткина, которые, как известно, протекают через переходные состояния, более сольватированные, чем исходные частицы. Харрис и Уил²⁷

нашли, что ускорение под давлением реакции N,N-диметиланилина с иодистым этилом почти вдвое больше в растворе метанола, чем в нитробензоле — соответствующие значения Δv^\ddagger равны -34 и 20 $\text{см}^3/\text{моль}$. Аналогично этому, Брауэр²⁸ нашел, что величина Δv^\ddagger в реакции пиридина с бромистым бутилом изменяется от -26 $\text{см}^3/\text{моль}$ в смеси этанол — вода до -42 $\text{см}^3/\text{моль}$ в толуоле. Пользуясь такого рода данными, Гоникберг и Эльянов²⁹ попытались определить число молекул растворителя, «связанных» с переходным состоянием, но их метод довольно груб, и сомнительно, имеют ли получаемые этим методом результаты количественное значение. Более обещающим представляется полуколичественный метод, предложенный Брауэром²⁸.

Ершов, Гоникберг и соавторы^{30, 31} нашли экстремальный пример влияния растворителя на величину Δv^\ddagger в реакции изотопного обмена:

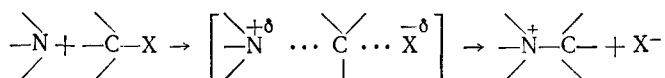


В этаноле и циклогексаноне Δv^\ddagger — отрицательно, а в ацетоне и метилэтилкетоне — положительно. Авторы правильно объясняют перемену знака тем, что $\Delta_1 v^\ddagger$ — отрицательно (в переходном состоянии частично образуется новая связь), а $\Delta_2 v^\ddagger$ — положительно (в переходном состоянии отрицательный заряд «размазывается», что обуславливает частичную десольватацию) и может «перевесить» $\Delta_1 v^\ddagger$ в более сильно сольватирующих кетонах. Из приведенных выше примеров ясно, что, комбинируя изменения давления и изменения растворителя, можно получить новые сведения о сольватации переходного состояния.

По последним данным, электрострикция является хотя и главным, но не единственным фактором, определяющим составляющую $\Delta_2 v^\ddagger$. Известны некоторые реакции, в которых объем растворителя изменяется в результате того, что его молекулы перегруппировываются по стерическим причинам, т. е. таким образом, чтобы их упаковка соответствовала изменившейся форме реагирующих молекул. Ле Нобль³² указал, что такой тип изменений может иметь место в реакциях, протекающих через циклические переходные состояния, в которых молекулы растворителя «выжимаются» из центра частично образовавшихся колец. Осборн и Уоллей³³ обнаружили экспериментально, что отрицательная величина объемного эффекта активации в катализированном кислотами превращении γ -оксимасляной кислоты в γ -бутиролактон приблизительно на 7 $\text{см}^3/\text{моль}$ меньше, чем для аналогичных реакций, не включающих циклизацию; они предполагают, что это различие обусловлено пустотой внутри циклического переходного состояния. Аналогично этому, проведенные Ле Ноблем³⁴ измерения влияния давления на скорость реакции взаимного превращения α - и γ -метилаллилазидов через циклическое переходное состояние дали величину Δv^\ddagger , которая, по мнению автора настоящего обзора, свидетельствует о некотором вытеснении растворителя в процессе активации. Имеются данные об аналогичном эффекте в жидкостях, состоящих из стабильных молекул. Так, изомеризация α -олефинов с длинной цепью в циклоалканы сопровождается постоянной величиной сжатия, равной ~ 26 $\text{см}^3/\text{моль}$; если длина цепи становится меньше десяти атомов углерода, то сжатие начинает уменьшаться и достигает 14 $\text{см}^3/\text{моль}$ при циклизации бутена-1. По-видимому, по мере уменьшения циклов их центры становятся все менее доступными для других молекул.

Стерически затрудненные реакции при высоких давлениях. Уже много лет тому назад³⁵ было известно, что ускоряющее влияние давления на реакции Меншуткина (в которых третичные амины и галогены

алкилы реагируют с образованием четвертичных аммониевых солей) возрастает по мере увеличения геометрической сложности реагирующих молекул. Так, например, в ряду реакций иодистого изопропила с пиридином, триметиламином и N,N-диметиланилином в растворе ацетона при 60° ускорение в интервале от одного до 3000 бар составляет соответственно 9,6; 16,4 и 25,5 раза³⁵. Общей закономерностью является то, что Δv^\ddagger становится все более отрицательным по мере того, как реакционные центры становятся более «перегруженными». При рассмотрении возможных причин этого эффекта мы можем сразу исключить сольватационные факторы, так как их изменения действуют в противоположном направлении. Степень электрострикции растворителя вокруг полярного переходного состояния в реакции



должна была бы уменьшаться при увеличении объема замещающих групп у реагирующих атомов азота и углерода, и это привело бы к тому, что Δv^\ddagger «перегруженного» переходного состояния оказалось бы менее отрицательным, чем у «неперегруженного». Таким образом, наблюдающийся эффект должен быть связан с изменением самих реагирующих молекул при образовании ими переходного состояния. Наиболее правдоподобным объяснением такого изменения является положение, недавно выдвинутое Гоникбергом⁸, о том, что Δv^\ddagger содержит отрицательную составляющую $\Delta v_{\text{стерич}}^\ddagger$, появляющуюся в результате перекрывания пространственно взаимодействующих атомов в молекулах амина и галоидалкила. Гоникберг предположил, что тесное сближение центральных атомов азота и углерода в переходном состоянии вызывает некоторое взаимное проникновение заместителей при этих атомах с соответствующим уменьшением общего объема, которое примерно пропорционально размерам перекрывающихся групп. На этой основе он вычислил теоретические значения $\Delta v_{\text{стерич}}^\ddagger$ для ряда реакций Меншуткина и нашел, что они изменяются в той же последовательности, что и экспериментальные значения Δv^\ddagger . Однако следует отметить, что такие расчеты почти наверняка дают завышенные значения $\Delta v_{\text{стерич}}^\ddagger$. Они основаны на жесткой модели переходного состояния, не учитывающей релаксации валентных углов и требующей недопустимо больших энергий взаимного проникновения¹⁷. Точная количественная теория потребовала бы «пластической» модели переходного состояния, в которой длины связей и валентные углы изменялись бы таким образом, чтобы общая энергия системы была минимальной. Это чрезвычайно трудная задача. Тем не менее, давая качественную картину пространственно затрудненных реакций, модель Гоникберга полезна и проливает свет на это явление. Она применима не только к реакциям Меншуткина, но и к другим реакциям, протекающим через стерически напряженные переходные состояния. Эта модель означает, что, при прочих равных условиях, чем более затруднена химическая реакция, тем в большей мере она будет ускоряться при высоких давлениях. Это предсказание подтвердилось в ряде недавно проведенных исследований.

Гоникберг сделал обзор некоторых экспериментальных данных в докладе, прочитанном в Академии наук СССР³⁶. Он сообщил, что некоторые реакции, которые обычно не протекают по стерическим причинам, могут осуществляться с почти взрывной скоростью при высоких

давлениях. В качестве примера была приведена реакция Арбузова — взаимодействие триэтилфосфита с иодистым изопропилом, которое протекает весьма быстро при 12 *кбар* и 90°³⁷. Была отмечена также быстрая полимеризация тетраметилэтилена³⁸ при 27 *кбар* и 300°. В США Джонс, Тристрам и Беннинг³⁹ нашли, что ди-*трет*-бутилкетон, который при атмосферном давлении вовсе не конденсируется с гидроксиламином, быстро реагирует при 9 *кбар*. Эти немногие примеры показывают, что давление следует теперь серьезно рассматривать как средство, помогающее синтезировать структурно напряженные соединения.

Давление не только увеличивает скорость пространственно затрудненных реакций; оно также изменяет относительные выходы различных возможных продуктов. Гоникберг³⁶ нашел, что повышение давления приводит к росту содержания хлора в сополимерах винилацетата с тетрахлорэтиленом, но почти не оказывает влияния на содержание хлора в сополимерах винилацетата с трихлорэтиленом. Это различие может быть обусловлено большей пространственной затрудненностью присоединения винилацетатного радикала к тетрахлорэтилену, чем при присоединении винилацетатного радикала к трихлорэтилену или к винилацетату.

Еще большее значение, с точки зрения синтетической органической химии, имеет открытие, что компримирование может влиять на распределение изомеров, образующихся при реакциях ароматического замещения. Гоникберг, Прохорова и Литвин⁴⁰ нашли, что при высоких давлениях атака фенильного радикала на *трет*-бутилбензол дает значительно более высокую долю стерически затрудненного 2-фенилизомера, чем при атмосферном давлении; различие значений $\Delta\sigma^\ddagger$ при замещении в 2- и 4-положения составляет 8 $\text{см}^3/\text{моль}$. Койе и Хаманн⁴¹ наблюдали аналогичный эффект при электрофильном нитровании 1,3-ксилола ионами нитрония NO_2^+ , причем доля замещения в экранированное 2-положение (между метильными группами) возросла на 60% при повышении давления от 1 до 2000 бар. Это изменение соответствует разности $\Delta\sigma^\ddagger$, равной 10 $\text{см}^3/\text{моль}$, для атаки в 2- и 4-положениях. Однако, по-видимому, направленность нитрования 1,3-ксилола определяется не только стерическим фактором. Койе и Хаманн⁴¹ нашли, что при нитровании толуола и хлорбензола повышение давления приводит к уменьшению доли 2-изомеров. Аналогично этому, Ле Нобль⁴² наблюдал с повышением давления уменьшение соотношения орто:пара при образовании изомерных аллилфенолов в реакции электрофильной атаки хлористого аллила на ионы феноксида. Очевидно, здесь происходит конкуренция между стерическими, сольватационными и электронными факторами, разделение которых должно явиться предметом дальнейших исследований.

Следует отметить, что «жесткая» модель Гоникберга не может объяснить влияния давления на некоторые реакции ротационной изомеризации, которые протекают через стерически напряженные переходные состояния. Рацемизация 2,2'-дизамещенного дифенила требует осуществления внутреннего вращения вокруг связи C—C, соединяющей два фенильных ядра; она является затрудненной в результате пространственного взаимодействия противостоящих групп в орто-положениях. Если бы перекрывание этих групп было главным фактором, определяющим величину $\Delta\sigma^\ddagger$, то скорость изомеризации должна была бы возрасти при увеличении давления. В действительности, однако, исследование рацемизации натриевой соли 1-6-нитро-2,2-дикарбоксидифенила, выполненное Маккэнном, Кейглом и Кистлером⁴³, и аналогичные измерения Маккалви и Брауэра⁴⁴, проведенные с более сложными молекулами, привели к заключению, что эти реакции изомеризации тормозятся вы-

соким давлением, причем Δv^\ddagger составляет около $+2 \text{ см}^3/\text{моль}$ при давлении 1 бар. Вероятно, объяснение этого факта можно получить на основе предложенной Вестгеймером молекулярной теории таких реакций⁴⁵. Вестгеймер показал, что в переходном состоянии энергетически выгодно уменьшить перекрывание путем изгиба и удлинения стерически напряженных связей. В частности, согласно его вычислениям, связь C—C, связывающая фенильные ядра, может растянуться примерно на 0,04 Å; это удлинение, конечно, будет способствовать положительному знаку Δv^\ddagger . Некоторые изящные опыты с применением ультразвука, выполненные Литовицем с соавторами^{46, 47}, показали, что если вращение относительно не затруднено, скорость его не изменяется заметным образом при повышении давления до 1 кбар.

Применение Δv^\ddagger для установления механизмов реакций. Поскольку природа отдельных составляющих Δv^\ddagger становится все более известной, оказалось возможным применять давление для установления механизмов реакций. Утей, Макалдуфф и Уоллей⁴⁸ указали, что на элементарном уровне легче интерпретировать объемы активации, чем свободные энергии энтальпии и энтропии. Это происходит по той причине, что Δv^\ddagger определяется, в первую очередь, положениями ядер, в то время как ΔF^\ddagger , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger определяются также межатомными силами и колебаниями.

Уоллей⁴⁹ и его сотрудники внесли выдающийся вклад в познание механизмов реакций, катализируемых кислотами и основаниями, путем измерений их скоростей при различных температурах и давлениях (обычно до 3 кбар). Сопоставление полученных таким образом значений ΔS^\ddagger и Δv^\ddagger часто позволяет сделать выбор между различными механизмами, чего не удается достичь другими путями⁴⁹. В качестве одного из возможных примеров укажем, что Коскикаллио и Уоллей⁵⁰ установили торможение давлением катализируемых кислотами реакций гидролиза формалей и ацеталей. Положительное значение Δv^\ddagger представляет собой однозначное доказательство того, что медленной стадией в этих реакциях является мономолекулярный распад сопряженной кислоты (образующейся в результате предварительно устанавливающегося равновесия между сольватированными протонами и субстратом), а не бимолекулярная реакция между сопряженной кислотой и молекулой растворителя. В этом примере данных об энергии активации было недостаточно для выбора между указанными двумя механизмами.

Уоллинг и Пейсач²² исследовали влияние давления до 8 кбар на скорость димеризации изопрена и нашли, что объем активации составляет лишь половину объемного эффекта всей реакции; на этом основании они заключили, что переходное состояние не может быть циклическим, а должно приводить к образованию бирадикала с открытой цепью. Этот вывод подвергся критике со стороны Бенсона и Берсона¹⁸, но эта критика была довольно неосновательной (см. выше — обсуждение вопроса о сжимаемости переходного состояния). Несколько более ранние измерения Уоллинга и Шугара⁵¹ по конденсации 2,3-диметилбутадиена с бутилакрилатом при высоких давлениях подкрепляют мысль, что реакции Дильса — Альдера с нециклическими диенами представляют собой двухстадийные процессы, протекающие через промежуточное соединение с открытой цепью. В другой работе, посвященной изучению перегруппировок Клайзена и Копа, Уоллинг и Найман⁵² нашли, что эффект давления согласуется с образованием тесно связанного переходного состояния, в котором возникновение новых связей достигло большего развития, чем разрыв старых связей. К тому же выводу независимо пришел Брауэр⁵³ на основании исследования различных пе-

регруппировок Клайзена под давлением. В этой работе Брауэр отмечает также, что положительный знак объемного эффекта активации в перегруппировках Курциуса свидетельствует в пользу предположения о протекании этих реакций через промежуточное образование азина.

Эвальд⁵⁴, а также Уоллинг и Мецгер⁵⁵ наблюдали некоторые аномалии в кинетике мономолекулярных диссоциаций молекул на свободные радикалы под давлением. Эти эффекты могут быть объяснены на основе предположения, что в некоторых условиях радикалы реагируют с другими молекулами по мере своего образования, в то время как в иных условиях они могут реагировать лишь после того, как они удалятся из «клетки» растворителя. В последнем случае $\Delta v \neq$ содержит составляющую, обусловленную диффузией, наряду с составляющей, характеризующей начальную стадию разрыва связи.

Реакции в твердой фазе. Лазарус и Нахтриб⁵⁶ и Кейес⁵⁷ опубликовали обзоры данных о влиянии давления на скорость диффузионных процессов в твердых телах. По этому вопросу в настоящее время имеется значительное количество экспериментальных работ; достигнуты также успехи в направлении создания теории объемных эффектов активации.

Гораздо менее удовлетворительно положение в области химических реакций в твердой фазе. Здесь не только недостаточно экспериментальных данных, но и теория значительно менее разработана, чем для случая простой физической диффузии. Качественные данные говорят о том, что гидростатическое сжатие в общем ингибирует распад твердых органических соединений, вероятно — по той причине, что оно замедляет начальный разрыв внутримолекулярных связей, требующий некоторого растяжения молекул в переходных состояниях. Однако имеется несколько на первый взгляд парадоксальных результатов, показывающих, что иногда давление рвет химические связи. Ларсен и Дрикэмер⁵⁸ нашли, что давление 20 кбар в сочетании с напряжениями сдвига окрашивает кристаллический фенолфталейн в красный цвет в результате разрыва внутримолекулярной связи углерод — кислород⁵⁹. А много лет тому назад Левенбайн и Шмидт⁶⁰ наблюдали, что давление таблетирования, равное 3 кбар, обуславливает распад твердых дилактонов на свободные радикалы. Представляется вероятным, что в обоих случаях диссоциация позволяет молекулам принять плоские конформации, которые занимают меньше места и оказывают меньшее сопротивление сдвигу.

Теллер⁶¹ обсудил некоторые неопубликованные экспериментальные данные Григгса о взрывном разложении кристаллического сахара, вызываемые давлением ~ 10 кбар в сочетании со сдвигом. Он предполагает, что это явление, вероятно, связано со снижением энергии активации распада, однако его рассуждения носят слишком общий характер.

Равновесия в растворах электролитов. Мощные электрические силы, действующие между растворенными ионами и окружающими их молекулами растворителя, вызывают электрострикционные сжатия, которые, в свою очередь, приводят к значительным изменениям ионных равновесий при изменении давления.

Константа диссоциации слабого электролита неизменно возрастает при повышении давления, так как свободные ионы притягивают окружающий растворитель и тем самым уменьшают общий объем раствора. Как само это явление, так и его объяснение известны уже свыше 70 лет, а в последние десять лет были выполнены прецизионные измерения с примерно тридцатью слабыми электролитами. Результаты, обобщенные

в другом месте⁶², показывают, что моляльные константы диссоциации карбоновых кислот в воде при 25° возрастают приблизительно втрое в интервале между 1 и 3000 бар. У аммониевых оснований константы диссоциации в тех же условиях возрастают в десять раз. Измерения при более высоких давлениях⁶³ не дают указаний на то, что эта тенденция исчезнет или обратится, и можно уверенно ожидать, что любой слабый электролит станет сильным при соответствующем сжатии.

До недавнего времени исследования слабых электролитов проводили исключительно методом электропроводности, так как этот метод наиболее просто осуществим в условиях высокого давления. Однако такие измерения, конечно, ограничиваются электролитами, диссоциированными не менее, чем на несколько процентов. Более слабые электролиты требуют применения потенциометрических методов, которые, для протонных равновесий, в идеале должны быть основаны на применении ячеек с водородными электродами. К несчастью, применение водородных электродов при высоких давлениях связано с многими практическими затруднениями; серьезной теоретической проблемой является, кроме того, правильный учет изменения свободной энергии при сжатии водорода над водой⁶⁴. Обе проблемы удалось преодолеть благодаря важному открытию Дистеша⁶⁵, что можно применять под давлением стеклянный электрод при условии, что давление одинаково по обе стороны мембраны. Дистеш нашел, что электроды сохраняют свои правильные характеристики водородного электрода по крайней мере при давлении 1000 бар; совместно с Дюбуиссоном он применил водородный электрод для измерения рН морской воды на больших глубинах⁶⁶. В лабораторных экспериментах Дистеш⁶⁷ показал, что метод э. д. с. позволяет получить константы ионизации кислот и оснований, находящиеся в полном согласии с полученными из данных об электропроводности при высоких давлениях. Пригодность метода стеклянного электрода для очень слабых электролитов иллюстрируется тем фактом, что он впервые дал возможность провести прямые измерения ионного произведения K_w воды при высоком давлении. Хаманн⁶⁸ сообщил, что K_w возрастает в 4 раза в интервале от 1 до 2000 бар при 25°; при этом начальное изменение при низких давлениях весьма близко к предвычисленному по данным о парциальных молярных объемах ионов водорода и гидроксид-иона. Нет видимых оснований для сомнений в возможности применения стеклянных электродов при значительно более высоких давлениях и высоких температурах.

Другой новинкой последних двух лет явилось то, что впервые было обращено внимание на влияние давления на диссоциацию ионных пар, в отличие от ионной диссоциации нейтральных молекул. Апт и соавторы⁶⁹ измерили проводимость двух пикратов четвертичного аммония в бензоле и толуоле при давлениях до 8 кбар и пришли к выводу, что изменение этой величины отражает значительное увеличение степени диссоциации ионных пар и тройных ионов. В более точных опытах Фишер⁷⁰ нашел, что моляльная константа диссоциации ионных пар $(K)Mg^{2+}SO_4^{2-}$ в воде при 25° удваивается при повышении давления с 1 до 2000 бар, а Хаманн, Пирс и Страус⁷¹ нашли увеличение K в 1,7 раза для $La^{3+}Fe(CN)_6^{3-}$ в тех же условиях. Изменения эти, несомненно, связаны с увеличением электрострикции при разделении противоположно заряженных ионов. На первый взгляд представляется странным, что эффект несколько больше для 2,2-электролита по сравнению с 3,3-электролитом, но анализ⁷¹ приводит к заключению, что более высокая валентность ионов феррицианида лантана компенсируется большим расстоянием между их центрами в состоянии ионной пары (~7,2 Å вместо 4,0 Å в

сульфате магния). Возможно наличие молекулы воды в сэндвиче^{71, 72} между ассоциированными ионами La^{3+} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$. Интересно, что экспериментально найденное изменение K с давлением может быть довольно хорошо объяснено теориями ассоциации Бьеррума и Фуосса, на основе простого учета изменения макроскопической д. п. и плотности воды. Эти две теории предсказывают, что при атмосферном давлении производные $-\partial RT \ln K / \partial P$ должны составлять $-6,89$ и $-8,98$ $\text{см}^3/\text{моль}$ соответственно, а экспериментальное значение для $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ равно $-8,0$ $\text{см}^3/\text{моль}$.

Имеются данные, что электролиты, которые в нормальных условиях полностью ионизированы, ассоциируют с образованием ионных пар, если д. п. растворителя уменьшается вследствие повышения температуры или уменьшения плотности. Бенсон, Коплэнд и соавторы^{73, 74} недавно вывели константы диссоциации ионных пар из результатов измерения электропроводности NaI в этаноле вблизи критической точки, а также NaCl и HCl в воде вблизи ее критической точки. В согласии с более ранними определениями Франка⁷⁵ они нашли, что изотермические константы диссоциации быстро возрастают с увеличением давления и плотности.

Экстремальным примером ассоциации ионов является образование мицелл в растворах ионных детергентов. Общепринято считать, что мицеллы представляют собой большие рои одинаково заряженных ионов, окруженных почти таким же количеством противоположно заряженных ионов. Когда ионы агрегируют, по-видимому, происходит некоторая их десольватация, и обусловленное этим уменьшение общего объема должно было бы затруднять образование мицелл при сжатии растворов. В согласии с этим, Хаманн⁷⁶ и Тэдденхем и Александер⁷⁷ наблюдали увеличение критической концентрации мицелл ряда солей с длинными цепями в воде при 25° с увеличением давления (ниже 1 кбар). Однако эта критическая концентрация неожиданно начала уменьшаться при более высоких давлениях. Такое обращение знака весьма необычно. Оно могло бы быть обусловлено частичным затвердеванием углеводородных цепей внутри мицелл⁷⁶ или просто тем фактом, что углеводороды, находящиеся внутри мицеллы, более сжимаемы, чем углеводородные цепи свободных ионов в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Взрывные ударные волны представляют собой в настоящее время единственный имеющийся в нашем распоряжении метод достижения давлений в мегабар или еще выше. Большая часть исследований в ударных волнах была рассмотрена в обзорных статьях Альдера⁷⁸, Дила⁷⁹, Дювалла и Фоулза⁸⁰ и Хаманна⁸¹, а также в статьях, представленных на международные симпозиумы по распространению ударных волн⁵, по поведению металлов при ударном сжатии⁶ и по действию детонационных волн⁸². Здесь представляется целесообразным отметить некоторые из наиболее важных результатов, достигнутых за последние один — два года.

В некоторых русских работах были описаны результаты объемных измерений, выполненных при более высоких давлениях, чем когда-либо ранее упоминавшиеся. Интересно, что некоторые результаты были получены уже давно — в 1951 г. Альшулер, Баканова и Трунин⁸³ исследовали ударное сжатие семи металлов при давлениях до 9 мегабар. Они нашли, что плотность возрастает в 1,94—2,01 раза у меди, железа и никеля, в 2,21—2,36 раза у цинка и кадмия и в 2,58—2,66 раза — у олова и свинца. Температура ударного сжатия была оценена в $7 \cdot 10^4$

в более сжимаемых металлах, и энергия, накопленная в железе при ударном сжатии, была приблизительно в шесть раз больше, чем энергия взрыва тротила⁸⁴. Кормер и соавторы⁸⁵ провели аналогичные измерения с алюминием, медью, свинцом и никелем, применяя как плотные, так и пористые исходные вещества и изменяя таким образом давление и температуру независимо друг от друга. Результаты позволили авторам предложить новое уравнение состояния для твердых и жидких металлов, учитывающее уменьшение удельной теплоемкости и коэффициента Грюнайзена с повышением температуры. Технические детали этих экспериментов еще не опубликованы. В Англии Скидмору и Моррису⁸⁶ удалось провести измерения объема урана до максимального давления 6,45 мегабар путем использования сферически сходящихся ударных волн.

Очевидно, что ядерные взрывы открывают пути к получению еще более высоких давлений; к тому же они обладают еще тем достоинством, что длительность их воздействия (миллисекунды) на два — три порядка больше, чем при химических взрывах (микросекунды). В принципе достижимы давления в сотни мегабар, но опубликованные до сих пор результаты относятся к области более низких давлений. Они, главным образом, получены при подземных взрывах «Гном», проводившихся в декабре 1961 г. в Карлсбаде, Нью-Мексико, как часть Проекта «Лемех» (Plowshare). Устройство «Гном» имело мощность 3,4 килотонны⁸⁷ и должно было обеспечить давление около 3 мегабар на стенки своей полости в отложениях каменной соли. Измерительные приборы были расположены вблизи центра взрыва для измерения скорости ударной волны и скорости частиц и, косвенным образом, — давления и плотности соли под действием ударной волны. К несчастью, большая часть этих приборов отказала в работе⁸⁷. Однако оказалось возможным собрать ряд химических образцов, которые были помещены в контейнерах на расстоянии до 80 футов от центра детонации и подверглись ударным давлениям 10—150 кбар⁸⁸. Коффер, Брей и Кнутсон⁸⁹ сообщили, что в области 10 кбар некоторые углеводородные масла претерпели крекинг и полимеризацию. Проводится исследование оставшихся образцов и намечено проведение в будущем аналогичных экспериментов⁹⁰.

Нерешенной проблемой во всех экспериментах с твердыми телами и жидкостями является измерение температуры в материале, подвергающемся удару. Недавно были сделаны попытки применить для этой цели термпары⁹¹, а Доренс и Аренс⁹² сообщили об измерениях пиков э. д. с., индуцированной в различных биметаллических комбинациях при ударных давлениях 160—400 кбар. Эти авторы неожиданно получили величины вольтажа, в шесть раз превышающие вычисленные температуры удара (несколько сот градусов). Вряд ли можно допустить, что теоретические расчеты могли оказаться в такой степени ошибочными, а статические опыты Банди⁹³ показали, что это различие вряд ли обусловлено изменением термо-э. д. с. с повышением давления. Доренс и Аренс⁹² намечают дальнейшие опыты для выяснения причин указанного расхождения. Между тем Тэйлору⁹⁴, воспользовавшемуся фотометрическим методом, удалось измерить остаточную температуру открытой поверхности меди, подвергнутой давлению ударной волны до 1,7 мегабар. Поскольку медь непрозрачна, такое измерение позволяет найти температуру поверхности материала, подвергшегося очень быстрому удару и затем адиабатически расширившегося до начального давления. Конечная температура зависит от температуры удара и уравнения состояния меди. Полученные в опытах Тэйлора значения температуры

очень близки к вычисленным ранее по теоретическому уравнению состояния. Это — довольно убедительное доказательство правильности теории и ошибочности результатов, полученных при опытах с термодарами.

Следует отметить все возрастающий интерес к фазовым превращениям твердых тел под действием удара. Превращения обычно протекают очень быстро: за доли микросекунды оказывается возможным получить весьма значительные структурные изменения. Эффектным примером может служить превращение графита в алмаз^{95, 96}. Альдер⁷⁸ опубликовал замечательный обзор о работах в этой области до 1962 г. После этого Вакерле⁹⁷ изучал поведение кварца при ударном давлении до 750 кбар и нашел фазовое превращение, которое, вероятно, представляет собой переход коэсит → стишовит. Каррэн⁹⁸ нашел указания на размагничивание инвара (64% Fe, 36% Ni) под действием удара в результате перехода второго рода при 60 кбар. Бэлчин⁹⁹ получил непосредственные рентгенографические данные о двойной структуре удара в железе, обусловленной фазовым переходом при 130 кбар. Исследования, проведенные с минералами, показали, что габбро превращается в маскелинит (находимый в некоторых метеоритах) при ударных давлениях 200—300 кбар¹⁰⁰ и что мрамор претерпевает фазовое превращение при 150 кбар¹⁰¹. Опыты с галогенидами щелочных металлов в области 20—1000 кбар¹⁰² обнаружили переходы в KCl и KBr, которые, по-видимому, относятся к перестройкам решетки типа хлористый натрий → хлористый цезий.

В числе различных наблюдений, которые были сделаны при изучении веществ под ударным давлением, следует отметить проведенные Зельдовичем с соавторами¹⁰³ измерения оптических свойств некоторых прозрачных жидкостей и твердых тел. Результаты этих работ показали, что коэффициент преломления воды возрастает с повышением ударного давления и достигает 1,52 при 150 кбар, при плотности 1,83 г/см³. Другими оптическими измерениями¹⁰⁴ было установлено, что вода в сильной ударной волне становится анизотропной, что, очевидно, обусловлено молекулярными деформациями такого же типа, как вызывающие поляризацию воды под ударным давлением¹⁰⁵. Эти эффекты важны: они показывают, что даже для жидкостей нельзя автоматически принять, что за фронтом ударной волны устанавливается состояние равновесия.

ПЕРЕХОДЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ

Широко распространена мысль, что неметаллы — как элементы, так и соединения, — становятся металлическими, если они достаточно сильно сжаты. Хотя это правило качественно обосновано квантовой механикой¹⁰⁶, развитие удовлетворительной количественной теории давлений перехода в металлическое состояние оказалось весьма трудным. В некоторых недавних статьях было обращено основное внимание на проблемы, возникающие при вычислениях даже для наиболее простых веществ. Так, например, Альдер¹⁰⁶ показал, что давление перехода для водорода, вначале оцененное в 0,25 мегабар или больше¹⁰⁷, а затем в 0,7 мегабар¹⁰⁸, может оказаться в действительности равным 18 мегабар. Аналогично этому, давление перехода для гелия было в 1962 г. оценено в 100 мегабар¹⁰⁹ и в 30 мегабар¹¹⁰, а более ранний расчет, давший цифру 200 мегабар¹¹¹, трактуется теперь как «бессмысленный»¹¹⁰.

Удалось также найти, что некоторые металлы становятся неметаллами при сжатии, хотя они и должны обязательно снова возвратиться в металлическое состояние. Гандельман, Ермаченко и Зельдович¹¹² выяснили, что никель должен стать изолятором при 250 мегабар при плотности 60 г/см³. Причина этого заключается в том, что у никеля 28 электронов — число, как раз достаточное для заполнения уровней $n=1, 2, 3$. Под давлением энергетический уровень полосы 4s возрастает, пока он не превысит уровни 3s, 3p и 3d. Затем последует электронный переход, и атом приобретет структуру типа характерной для благородного газа. Согласно сделанной оценке¹¹², это неметаллическое состояние будет сохраняться до примерно 1500 мегабар, когда появится перекрывание уровней 3p и 4d, и система снова станет металлической. Стейджер и Дрикэмер¹¹³ получили экспериментальные доказательства такого рода изменений на примере иттербия, который при давлениях до 20 кбар является металлом, от 20 до 40 кбар — полупроводником и выше 40 кбар — снова металлом. Очевидно, мы должны ожидать весьма сложную картину электронных превращений, особенно среди редких и переходных элементов. Обобщения, подобные высказанному Капустинским¹¹⁴ относительно того, что все вещества «металлизируются» при давлении, существующем вблизи центра Земли (2—4 мегабар), неосновательны.

За последние три года были открыты многие новые металлические переходы как при статических, так и при динамических условиях. В важных работах Дрикэмера и его сотрудников были установлены статические давления переходов (путем оптических измерений и изучения электропроводности) иода, селена, AgI, SnI₄¹¹⁵, кремния, германия и соединений II—IV групп¹¹⁶, TlI, TlBr, TlCl¹¹⁷ и серы, фосфора и мышьяка¹¹⁸. Эти вещества при нормальном давлении являются полупроводниками, и неудивительно, что они становятся металлическими при давлениях ниже 0,5 мегабар.

Альдер и Кристиан¹¹⁹ наблюдали металлическое превращение иода в динамических условиях в сильной ударной волне и нашли, что давление перехода, экстраполированное к нормальной температуре, весьма близко к полученному Дрикэмером статическому значению (0,24 мегабар). Очевидно, переход первого рода от двухатомного молекулярного кристалла в одноатомный металл может произойти в течение весьма короткого промежутка времени (порядка микросекунды), характерного для действия ударного давления. Имеются также и другие данные о быстром металлическом переходе, основывающиеся на наблюдении Альдера и Кристиана⁹⁶, что кривая ударного сжатия графита имеет разрыв непрерывности, отвечающий уменьшению объема на 15%, при давлении 0,6 мегабар и 1300° К. По аналогии с данными о поведении кремния и германия, Альдер и Кристиан заключили, что это отвечает плавлению алмаза с образованием металлического жидкого углерода. Это предположение привело Либби¹²⁰ к созданию новой теории сверхбыстрых реакций, протекающих при столкновениях метеоров. Он предполагает, что неметалл может претерпевать быстрые химические или полиморфные превращения в ударной волне, временно становясь металлом. При расширении металл переходит в соответствующую неметаллическую форму, которая термодинамически устойчива при более низких давлениях, но может быть совершенно отличной от исходной модификации. Таким образом, по Либби, металл в данном случае как бы играет роль переходного состояния при указанном превращении.

Наконец, следует отметить интересную мысль Рамзея¹²¹, что изучение состава и плотности планет могло бы дать ценные сведения о ме-

таллических переходах, которые лежат вне достижимой в настоящее время области давлений. Он ссылается на то, что Уран и Нептун близки по составу, но весьма различны по своей средней плотности. Рамзей видит причину этого различия в том, что вода становится металлической при давлении, лежащем между величинами давления в центре этих планет. Хотя это предположение является спекулятивным, оно заслуживает рассмотрения теоретиками и экспериментаторами.

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Общие кинетические зависимости. Реакции полимеризации были среди первых химических реакций, изучавшихся под давлением. В 1929—32 гг. Конант и его сотрудники¹²² сделали наблюдение, что скорость полимеризации ряда жидких олефинов и альдегидов весьма значительно увеличивается в интервале давлений до нескольких *кбар*. Они предположили, что сжатие способствует протеканию реакций, ориентируя молекулы мономера таким образом, чтобы облегчить развитие цепи. Это простое и правдоподобное объяснение лишь недавно было поставлено под сомнение в работе Тухи и Уила¹²³, которые установили, что влияние давления на скорость полимеризации стирола в блоке и в растворе — одинаково. Гипотеза Конанта требовала бы уменьшения ускорения давлением по мере разбавления раствора.

Более фундаментальный подход к этой проблеме был достигнут в результате недавних работ, ставивших своей целью изучение влияния давления на отдельные стадии радикальной полимеризации. Общие выводы из этих исследований были рассмотрены в обзорах Уоллинга¹²⁴ и Уила¹²⁵. Вкратце эти выводы таковы: а) сжатие незначительно замедляет мономолекулярное образование иницирующих радикалов; б) оно сильно ускоряет развитие радикальных цепей; в) оно несколько ускоряет реакции передачи цепи и д) оно оказывает лишь небольшое влияние (возможно, тормозящее) на обрыв цепей. Первые три эффекта можно объяснить на основе применения теории переходного состояния, если учесть изменения объема молекул при процессах разрыва и образования связей¹²⁵; последний эффект позволяет предположить, что рекомбинация свободных радикалов представляет собой стадию, контролируемую диффузией.

Стереохимия реакций полимеризации. Помимо влияния на общую скорость и степень полимеризации разных мономеров, давление может также изменять и геометрическую структуру полимера. Каргин, Зубов и соавторы¹²⁶, а также Уоллинг и Таннер¹²⁷ сообщили, что повышение давления с 1 до 8000 бар значительно увеличило долю изотактических участков, образующихся при полимеризации метилметакрилата, и уменьшило долю синдиотактических структур. Авторы приходят к заключению, что переходное состояние в случае синдиотактического присоединения на несколько $\text{см}^3/\text{моль}$ больше, чем при изотактическом присоединении. В статьях, однако, не дается объяснения этому различию.

Другие типы структурных изменений рассмотрены в обзорах Уила¹²⁵ и Гоникберга^{8, 36}, а также в статье Вудбрея и Эрлиха¹²⁸, специально посвященной полимеризации этилена.

Равновесия полимеризации и предельные («верхние») температуры. Опытами при атмосферном давлении было установлено, что некоторые реакции полимеризации характеризуются наличием предельной («верхней») температуры, выше которой скорость деполимеризации становится больше скорости полимеризации (см., например, обзор Дэйнтон и

Айвина¹²⁹). Позднее Килроэ и Уил¹³⁰ исследовали влияние давления на предельную температуру T_c α -метилстирола и нашли, что она возрастает с повышением давления в согласии с соотношением типа уравнения Клапейрона — Клаузиуса $dT_c/dP = T\Delta v/\Delta H$, где Δ обозначает разность между соответствующими термодинамическими функциями мономера и полимера. Наблюдающийся угловой коэффициент близко согласуется с известными значениями Δv и ΔH для α -метилстирола. Аналогично этому, Бэзфилд и Уоллей¹³¹ нашли, что сжатие увеличивает T_c в случае равновесия полимеризации хлораля в растворе пиридина. В общем известно, что Δv и ΔH в реакциях полимеризации органических соединений отрицательны, так что всегда можно ожидать роста T_c с увеличением давления. Айвин¹³² и Уил¹²⁵ высказали предположение, что именно по этой причине оказывается возможным получать высокополимеры некоторых альдегидов при комнатной температуре при давлениях в несколько килобар. Полимеры эти быстро разлагаются при понижении давления.

В противоположность верхней предельной температуре органических мономеров, сера характеризуется наличием нижней предельной температуры, ниже которой мономер становится нестабильным. Айзенберг¹³³ указал, что эта нижняя предельная температура должна понижаться с повышением давления, поскольку для превращения S_8 (мономер) $\rightarrow S_n$ (линейный полимер) ΔH положительно, а Δv — отрицательно. Теоретически нижняя предельная температура должна измениться с 160° при давлении 1 бар до 140° при 850 бар, когда на фазовой диаграмме линия, характеризующая это превращение, пересекает кривую плавления. При более высоких давлениях сера при плавлении должна образовывать высоковязкий полимер, как это происходит с селеном при атмосферном давлении. Это экспериментально подтверждается данными Кова и Дрикэмера¹³⁴ о самодиффузии расплавленной серы под давлением.

Представляется вероятным, что своего рода нижней предельной температурой обладает и сероуглерод. Изучение диаграммы стабильности CS_2 , выполненное Бэтчером и соавторами¹³⁵, показало, что при 30 кбар твердая черная форма сероуглерода образуется лишь выше 200° и что она распадается на серу и углерод выше 300° . Как и в случае с серой, здесь критическая температура полимеризации снижается при увеличении давления. Однако полимеризация сероуглерода необратима, и, вероятно, ошибочно трактовать ее таким же образом, как реакции, рассмотренные в предыдущих двух параграфах. В эффективно-адиабатических условиях нижняя предельная температура может в действительности представлять собой своего рода критическую температуру взрыва. Здесь можно указать, что, по данным Уоллея¹³⁶, преобладающей структурной единицей в полимерном сероуглероде является —C(:S)—S—, и, согласно работе Бэтчера и соавторов¹¹³, это вещество — полупроводник с шириной запретной зоны ~ 1 eV.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В этой области исследований при высоких давлениях ведется весьма интенсивная работа, скорость развития которой настолько высока, что рассмотрение ее в настоящем обзоре будет произвольно ограничено только результатами, опубликованными в 1963 г. Более ранние исследования охвачены обзорами Брэдли¹³⁷, Уилли¹³⁸, Кеннеди и Ньютона¹³⁹, Кауфмана¹⁴⁰ и Бэбба¹⁵.

Несомненно, что стимулом большинства работ по фазовым превращениям явилось успешное превращение графита в алмаз, осуществленное десять лет тому назад. Поэтому представляется целесообразным начать этот раздел с обзора работ с углеродом. Мы уже отмечали опыты Альдера и Кристиана⁹⁶ в ударной волне, которые привели к динамическому превращению графита в алмаз при температуре $\sim 500^\circ\text{K}$ и давлении 200 кбар в отсутствие катализатора; эти опыты послужили основой для предположения, что существует еще одно превращение в металлическую систему с плотной упаковкой при 600 кбар. Несколько позднее Банди¹⁴¹ осуществил прямое некаталитическое превращение графита в алмаз при статическом давлении 200 кбар и 5000°K . Эти результаты, наряду с измерениями кривой плавления графита¹⁴², послужили Банди для построения приблизительной фазовой диаграммы углерода до 700 кбар и 5000°K . Он предположил, что имеется тройная точка алмаз — графит — жидкость при 4100°K и 125 кбар. Однако уже сейчас представляется, что фазовая диаграмма Банди неполна: Ауст и Дрикэмер¹⁴³ открыли новую форму углерода, полученную необратимо из одиночного кристалла графита при 150 кбар. Его плотность, равная $2,80\text{ г/см}^3$, является промежуточной между плотностью графита и алмаза.

Обращаясь к другим элементам IV группы, интересно отметить, что Венторф и Каспер¹⁴⁴ получили две новых плотных формы кремния. Одна из этих форм, образовавшаяся после сжатия до 160 кбар, обладала низким электросопротивлением и была более металлической, чем обычный кремний. Аналогично этому, Банди и Каспер¹⁴⁵ после сжатия германия до 200 кбар открыли новую модификацию на 11% более плотную, чем нормальный германий. При атмосферном давлении плотные формы кремния и германия имеют искаженные тетраэдрические структуры. Джеемисон¹⁴⁶ пришел к заключению, что кремний и германий претерпевают металлические превращения с изменением структуры от серого олова к структуре белого олова соответственно при 160 и 120 кбар. Джаяраман, Клемент и Кеннеди¹⁴⁷ проследили ход кривых плавления и полиморфные превращения элементов IV группы до 140 кбар и нашли, что точки плавления уменьшаются с повышением давления до тех пор, пока не будет достигнута точка превращения в металл.

В важной серии статей Джаяраман, Клемент и Кеннеди сообщили результаты исследования плавления и полиморфизма многих элементов и соединений, большей частью — до 100 кбар и 1000° . Эти данные охватывают элементы групп II¹⁴⁸, III¹⁴⁹, IV¹⁴⁷, V¹⁵⁰ и некоторые бинарные соединения групп II—VI и III—V^{147, 151}. Хотя общая картина поведения указанных веществ сложна, можно отметить некоторые простые аналогии внутри каждой группы. Подобные аналогии часто, но не всегда, встречаются в классах многоатомных соединений, имеющих одинаковую общую формулу и структуру. Струбилен и Рой¹⁵² недавно измерили давление перехода для перегруппировок типа циркон \rightarrow шеелит в ванадатах и арсенатах редких земель общей формулы MVO_4 и MAsO_4 . Здесь можно было ожидать монотонного изменения давления перехода с увеличением ионного радиуса редкоземельных ионов M, т. е. с уменьшением атомного номера. Однако оказалось, что давление перехода проходит через минимум в середине ряда и несколько колеблется от одного элемента к другому, соседнему. Струбилен и Рой приписывают эти «аномалии» магнитным эффектам.

Отметим применение новой техники при исследовании переходов щелочных галогенидов типа хлористый натрий \rightarrow хлористый цезий. Баррон¹⁵³ измерил химические сдвиги у галогенидов рубидия и цезия методом ЯМР и нашел, что в точке перехода наблюдается рост парамаг-

нетизма иона галоида и уменьшение парамагнетизма ионов щелочного металла. Евдокимова и Верещагин¹⁵⁴ наблюдали переход в NaCl при 18 кбар методом рентгенографического анализа и обнаружили медленность этого перехода; некоторая часть новой фазы сохранилась после снятия давления.

В заключение укажем на две важные статьи о свойствах «флюидов». Писториус и соавторы¹⁵⁵ измерили кривую замерзания воды при температурах до 400° и 200 кбар, т. е. при статических давлениях, в четыре раза превышающих применявшиеся ранее в опытах с водой. Аронс и Дипен¹⁵⁶ открыли область несмешиваемости смесей гелия и ксенона при 2 кбар и 65°, т. е. выше критической температуры обоих компонентов и в условиях, когда квантовые эффекты не играют важной роли. Хотя аналогичное явление уже наблюдалось ранее в смесях полярных газов, представляется все же неожиданным, что оно имеет место в газах, состоящих из простых одноатомных молекул. Можно думать, что благородные газы «неблагородны» не только в химическом, но и в термодинамическом смысле.

ЛИТЕРАТУРА

1. High Pressure Physics and Chemistry, R. S. Bradley (editor), Academic Press, N. Y., 1963.
2. Solids under Pressure, W. Paul, D. M. Warschauer (editors), McGraw-Hill, N. Y., 1963.
3. Modern Very High Pressure Techniques, R. H. Wentorf (editor), Butterworths, London, 1962.
4. Progress in Very High Pressure Research, F. P. Bundy, W. R. Hibbard, H. M. Strong (editors), John Wiley & Sons, N. Y., 1961.
5. Stress Wave Propagation in Materials, N. Davids (editor), Interscience, N. Y., 1960.
6. Response of Metals to High Velocity Deformation, P. G. Shewmon, V. F. Zackay (editors), Interscience, N. Y., 1960.
7. П. М. Огибалов, И. А. Кийко, Поведение вещества под давлением, Изд. МГУ, 1962.
8. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, 2 изд., Изд. АН СССР, 1960.
9. G. B. Benedek, Magnetic Resonance at High Pressure, Interscience, N. Y., 1963.
10. F. P. Bundy, H. M. Strong, Solid State Physics, 13, 81; F. Seitz, D. Turnbull (editors), Academic Press, N. Y., 1962.
11. H. G. Drickamer, J. C. Zahner, Advances in Chemical Physics, 4, 161; I. Prigogine (editor), Interscience, N. Y., 1962.
12. J. Jamieson, A. W. Lawson, В кн. Methods of Experimental Physics, 6A Solid State Studies under High Pressure; K. Lark-Horovitz, V. A. Johnson (editors), Academic Press, N. Y., 1959.
13. C. A. Swenson, Solid State Physics, 11, Physics at High Pressure, F. Seitz, D. Turnbull (editors), Academic Press, N. Y. 1960.
14. S. G. Brush, R. Kraft, J. Senkin, Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL 7160, 1963.
15. S. E. Babb, Rev. Mod. Phys., 35, 400 (1963).
16. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 31, 885 (1935).
17. S. D. Hamann, Chemical Kinetics. см.¹, 2, 163.
18. S. W. Benson, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc., 84, 152 (1962).
19. E. G. Williams, M. W. Perrin, R. O. Gibson, Proc. Roy. Soc. (London), A154, 700 (1936).
20. M. W. Perrin, E. G. Williams, Там же, A159, 170 (1937).
21. S. D. Hamann, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworths, London, 1957.
22. C. Walling, J. Peisach, J. Am. Chem. Soc., 80, 5819 (1958).
23. C. Walling, D. D. Tanner, Там же, 85, 612 (1963).
24. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, N. Y., 1940.
25. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
26. Б. С. Эльянов, М. Г. Гоникберг, ЖФХ, 36, 313 (1962).
27. A. P. Harris, K. E. Weale, J. Chem. Soc., 1961, 146.
28. K. R. Brower, J. Am. Chem. Soc., 85, 1401 (1963).
29. М. Г. Гоникберг, Б. С. Эльянов, ДАН, 130, 545 (1960).

30. Ю. А. Ершов, М. Г. Гоникберг, М. Б. Нейман, А. А. Опекунов, ДАН, **128**, 759 (1959).
31. Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2103.
32. W. J. le Noble, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5253 (1960).
33. A. R. Osborn, E. W. Whalley, Trans. Faraday Soc., **58**, 2144 (1962).
34. W. J. le Noble, Abstr. Amer. Chem. Soc., 144th Meeting, Los Angeles, 1963, 10 M.
35. M. W. Perrin, Trans. Faraday Soc., **34**, 144 (1938).
36. М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1502.
37. М. Г. Гоникберг, И. З. Файнштейн, ДАН, **147**, 612 (1962).
38. М. Г. Гоникберг, В. П. Бутузов, В. М. Жулин, ДАН, **97**, 1023 (1954).
39. W. H. Jones, E. W. Tristram, W. F. Benning, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2151 (1959).
40. М. Г. Гоникберг, Н. И. Прохорова, Е. Ф. Литвин, ДАН, **148**, 105 (1963).
41. D. W. Coillet, S. D. Hamann, Nature, **200**, 166 (1963).
42. W. J. le Noble, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1470 (1963).
43. C. C. McCune, F. W. Cagle, S. S. Kistler, J. Phys. Chem., **64**, 1773 (1960).
44. D. R. McKelvey, K. R. Brower, J. Phys. Chem., **64**, 1958 (1960).
45. F. H. Westheimer, J. Chem. Phys., **15**, 252 (1947).
46. T. A. Litovitz, E. J. Carnevale, J. Acous. Soc. Amer., **30**, 134 (1958).
47. W. M. Slie, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **39**, 1538 (1963).
48. R. J. Whithey, J. E. McAlduff, E. Whalley, Physics and Chemistry of High Pressures, 196. Soc. Chem. Ind., London, 1962.
49. E. Whalley, Trans. Faraday Soc., **55**, 798 (1959) и последующие статьи.
50. J. Koskikallio, E. Whalley, Trans. Faraday Soc., **55**, 809 (1959).
51. C. Walling, H. J. Schugar, J. Am. Chem. Soc., **85**, 607 (1963).
52. C. Walling, A. I. Naiman, Там же, **84**, 2628 (1962).
53. K. R. Brower, Там же, **83**, 4370 (1961).
54. A. H. Ewald, Disc. Faraday Soc., **22**, 138 (1956).
55. C. Walling, G. Metzger, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5365 (1959).
56. D. Lazarus, N. H. Nachtrieb, см.², стр. 43.
57. R. W. Keyes, см.², стр. 71.
58. H. A. Larsen, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem., **62**, 119 (1958).
59. J. E. Leffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N. Y., 1963, стр. 415.
60. A. Löwenbein, H. Schmidt, Ber., **60**, 1855 (1927).
61. E. Teller, J. Chem. Phys., **36**, 901 (1962).
62. S. D. Hamann, см.¹, **2**, стр. 149.
63. S. D. Hamann, W. Strauss, Trans. Faraday Soc., **51**, 1684 (1955); Disc. Faraday Soc., **22**, 70 (1956).
64. W. R. Hainsworth, H. J. Rowley, D. A. MacInnes, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1437 (1924).
65. A. Distèche, Rev. Sci. Instr., **30**, 474 (1959).
66. A. Distèche, M. Dubuisson, Bul. Inst. Oceanogr. (Monaco), **75**, No. 1174 (1960).
67. A. Distèche, J. Electrochem. Soc., **109**, 1084 (1962).
68. S. D. Hamann, J. Phys. Chem., **67**, 2233 (1963).
69. C. M. Apt, F. F. Margosian, L. Simon, J. H. Vreeland, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., **66**, 1210 (1962).
70. F. H. Fisher, Там же, **66**, 1607 (1962).
71. S. D. Hamann, P. Pearce, W. Strauss, Там же, **67**, 375 (1964).
72. G. H. Nancollas, Disc. Faraday Soc., **24**, 108 (1957).
73. P. E. M. Allen, S. W. Benson, C. S. Copeland, J. Chem. Phys., **37**, 132 (1962).
74. D. Pearson, C. S. Copeland, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1044, 1047 (1963).
75. E. U. Franck, Angew. Chemie, **73**, 309 (1961).
76. S. D. Hamann, J. Phys. Chem., **66**, 1359 (1962).
77. R. F. Tuddenham, A. E. Alexander, Там же, **66**, 1838 (1962).
78. B. J. Alder, см.², стр. 385.
79. W. E. Deal, см.³, стр. 200.
80. G. E. Duvall, G. R. Fowles, см.¹, **2**, стр. 209.
81. S. D. Hamann, Rev. Pure Appl. Chem., **10**, 139 (1960).
82. Les Ondes de Detonations, Editions de C.N.R.S., Paris, 1962.
83. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, Р. Ф. Трунин, ЖЭТФ, **42**, 91 (1962).
84. К. К. Крупников, А. А. Баканова, М. И. Бражник, Р. Ф. Трунин, ДАН, **148**, 1302 (1963).
85. С. Б. Кормер, А. И. Фунтиков, В. Д. Урлин, А. Н. Колесникова, ЖЭТФ, **42**, 686 (1962).

86. I. C. Skidmore, E. Morris, В сб. Thermodynamics of Nuclear Materials, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1962, стр. 173.
87. D. B. Lombard, D. V. Power, U.S.A.E.C. Report PNE 104F, part 1 (1963).
88. M. W. Nathans, A. Holzer, U.S.A.E.C. Report PNE 112F, part 1 (1963).
89. H. F. Coffey, B. G. Bray, C. F. Knutson, Soc. Pet. Eng. A.M.I.E., Denver Meeting, May 1963.
90. Автор благодарен М. В. Натансу за это сообщение.
91. В. С. Ильюхин, В. Н. Кологривов, Журн. прикл. мех., тех., физ., 5, 175 (1962).
92. D. G. Doran, T. J. Ahrens, Stanford Res. Inst. Report PGU-4100 (1963).
93. F. P. Bundy, Behaviour of Metals at High Temperature and Pressure, см.¹⁰.
94. J. W. Taylor, J. Appl. Phys., 34, 2727 (1963).
95. P. S. de Carli, J. Jamieson, Science, 133, 1821 (1961).
96. B. J. Alder, C. S. Christian, Phys. Rev. Letters, 7, 367 (1961).
97. J. W. Wackerle, J. Appl. Phys., 33, 992 (1962).
98. D. R. Curran, Там же, 32, 1811 (1961).
99. A. S. Balchin, Там же, 34, 241 (1963).
100. D. J. Milton, P. S. de Carli, Science, 140, 670 (1963).
101. А. Н. Дремин, Г. А. Ададаров, ДАН 128, 261 (1959).
102. Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский, Л. В. Кулешова, Г. В. Симанков, Физ. тв. тела, 5, 279 (1963).
103. Я. Б. Зельдович, С. Б. Кормер, М. В. Синицын, К. Б. Юшко, ДАН, 161, 1333 (1961).
104. A. H. Ewald, S. D. Hamann, Appl. Phys. Letters, 2, 49 (1963).
105. R. J. Eichelberger, G. H. Nauver, см.⁸², стр. 363.
106. B. J. Alder, см.⁴, стр. 152.
107. E. P. Wigner, H. B. Huntington, J. Chem. Phys., 3, 764 (1935).
108. R. Kronig, J. de Boer, J. Korringa, Physica, 12, 245 (1946).
109. L. N. Simcox, N. H. Marsh, Proc. Phys. Soc., 80, 830 (1962).
110. В. П. Трубицын, Ф. Р. Улинич, ДАН, 142, 578 (1962).
111. C. A. ten Seldam, Proc. Phys. Soc., 70, 529 (1957).
112. Г. М. Гандельман, В. М. Ермаченко, Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 44, 386 (1963).
113. R. A. Stager, H. G. Drickamer, Science, 139, 1284 (1963).
114. A. F. Kapustinskii, Experientia, 14, 429 (1958).
115. B. M. Riggelman, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 38, 2721 (1963).
116. B. M. Riggelman, H. G. Drickamer, J. Appl. Phys., 33, 3196 (1962).
117. G. A. Samara, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 37, 408 (1962).
118. H. L. Suchan, S. Wiederhorn, H. G. Drickamer, Там же, 31, 355 (1959).
119. B. J. Alder, C. S. Christian, Phys. Rev. Letters, 4, 450 (1960).
120. W. F. Libby, Proc. Amer. Acad. Sci., 48, 1475 (1962).
121. W. H. Ramsey, Mon. Not. Roy. Astr. Soc., 125, 469 (1963).
122. J. B. Conant, W. R. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 54, 628 (1932).
123. A. C. Toohy, K. E. Weale, Trans. Faraday Soc., 58, 2446 (1962).
124. C. Walling, J. Polymer Sci., 48, 335 (1960).
125. K. E. Weale, Quart. Rev. Chem. Soc., 41, 267 (1962).
126. В. П. Зубов, П. В. Кабанов, В. А. Каргин, А. А. Щетинин, Высокомолекуляр. соед., 2, 1722 (1960).
127. C. Walling, D. D. Tanner, J. Polymer Sci., A1, 2271 (1963).
128. J. G. Woodbrey, P. Ehrlich, J. Am. Chem. Soc., 85, 1580 (1963).
129. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev. Chem. Soc., 12, 61 (1958).
130. J. G. Kilroe, K. E. Weale, J. Chem. Soc., 1960, 3849.
131. W. K. Busfield, E. Whalley, Trans. Faraday Soc., 59, 679 (1963).
132. K. J. Ivin, I.U.P.A.C. Symposium: Macromolecular Chemistry, Butterworths, London, 1962, стр. 273.
133. A. Eisenberg, J. Chem. Phys., 39, 1852 (1963).
134. D. R. Cova, H. G. Drickamer, Там же, 21, 1364 (1953).
135. E. G. Butcher, M. Alsop, J. A. Weston, H. A. Gebbie, Nature, 199, 756 (1963).
136. E. Whalley, Canad. J. Chem., 38, 2105 (1960).
137. R. S. Bradley, см.¹, 1, стр. 265.
138. P. J. Wyllie, см.¹, 2, стр. 1.
139. G. C. Kennedy, R. C. Newton, см.², стр. 163.
140. L. Kaufman, см.², стр. 303.
141. F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 631 (1963).
142. F. P. Bundy, Там же, 38, 618 (1963).
143. R. B. Aust, H. G. Drickamer, Science, 140, 817 (1963).
144. R. H. Wentorf, мл., J. S. Kasper, Science, 139, 338 (1963).
145. F. P. Bundy, J. S. Kasper, Там же, 139, 340 (1963).

146. J. C. Jamieson, Там же, 139, 762 (1963).
147. A. Jayaraman, W. Klement, G. C. Kennedy, Phys. Rev., 130, 540 (1963).
148. W. Klement, A. Jayaraman, G. C. Kennedy, Там же, 131, 1 (1963).
149. A. Jayaraman, W. Klement, G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids, 24, 7 (1963).
150. W. Klement, A. Jayaraman, G. C. Kennedy, Phys. Rev., 131, 632 (1963).
151. A. Jayaraman, W. Klement, G. C. Kennedy, Там же, 130, 2277 (1963).
152. V. S. Strubican, R. Roy, J. Appl. Phys., 34, 1888 (1963).
153. R. Baron, J. Chem. Phys., 38, 173 (1963).
154. В. В. Евдокимова, Л. Ф. Верещагин, ЖЭТФ, 53, 1208 (1962).
155. C. W. F. T. Pistorius, M. C. Pistorius, J. P. Blakey, L. J. Admiraal, J. Chem. Phys., 38, 600 (1963).
156. J. de Arons, G. A. M. Dipen, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 82, 806 (1963).