

化学中的高压和超高压

[苏]M.Γ.郭尼克别尔格 著

化学工业出版社

化学中的高压和超高压

[苏] M. Γ. 郭尼克别尔格 著

曾纪林 译

张后尘 校

化学工业出版社

本书深入浅出地说明在化学中应用高压和超高压的一些基本理论，和造成高压的方法；概要地叙述在化学中应用高压及超高压这门课题的现状，以及这门科学和技术的发展远景。适合于化学工业各部门中初中以上文化程度的技术人员、工人及中等和中等以上学校的师生阅读。

М. Г. ГОНИКБЕРГ
ВЫСОКИЕ
И СВЕРХВЫСОКИЕ
ДАВЛЕНИЯ В ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК(МОСКВА • 1958)

化学中的高压和超高压

曾纪林 译

张后尘 校

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米^{1/32} 1960年3月第1版

印张：1^{16/32}

1960年3月第1版第1次印刷

字数：32千字

印数：1—4,000

定价：(10)0.22元

书号：15063·0628

前 言

黑色火药是一种既能慢慢地燃烧又能爆炸的物质，人们利用它初次学会了制造高压。十四世纪，在欧洲出现了用火药发射的火器，到十六世纪，黑色火药也在矿山工业中用于爆破工程。现在，黑色火药大部分为无烟火药及其他各种炸药所代替了，不过在今天爆炸还是获得几十万乃至几百万大气压的一个最简单的方法。

炸药在爆炸时发生很快的化学变化，生成受热和受强力压缩的气体，而高压便是这些气体造成的。接着，气体膨胀，排挤周围的空气，同时冷却下来，结果其压力减低。因此，爆炸时所得到的压力是很短暂的。为了能用其他的方法获得高压，科学家和工程师作了很多的努力，并取得了不少的成就。现在，在实验室内能得到高达10~20万大气压的压力，而且能持续若干小时。

我们用下面的例子就可以想象出这一压力究竟有多大。假如在一非常硬的薄片上薄薄放一层物质，使薄层在钢柱重量的作用之下受压，如果要达到100,000大气压的压力，就需要制造一根高130公里的钢柱。

爆炸时所产生的压力绝不是最大的。地心的压力超过3百万大气压，而许多天体上的压力更大。根据下面的对比就能断定这一点。地球的平均密度大约为6克/厘米³，而许多星（“白矮星”座）的密度比它要大数千倍^①。例如，天狼星的密度大约为

① 白矮星座的密度如此之高，是由于它的原子失去大部分电子，而成为几乎仅由原子核组成的星座。

40,000 克/厘米³，其质量大约等于太阳的质量，但其直径仅为太阳的1/30。可以推测，在“白矮星”中心的压力要比地心压力大几千倍。

这样，由于中世纪化学家们发明了黑色火药，人类第一次获得了制取很高的压力的可能性，而建立高压的第一个方法乃是一种化学过程——爆炸过程。同时，高压的利用又大大地丰富了化学的内容，它为完成许多新的化学过程创造了条件，并能控制许多化学反应的方向和速度。

在现代的化学工业中，几十或几百大气压的压力是应用得很广泛的，而在某些过程中甚至还利用高于 1000 大气压的压力。在化学中高压的意义和利用的可能性，随着这方面科学的发展，以及最新成就在相接近的科学和技术部门中的利用，（研究新型的高强度材料，改善高压设备等）正在日益增长。

在苏联，在化学中利用高压有着很长的历史。1859 年，H.H. 别凯托夫就是第一个在加大压力的情况下，研究氢气对某些金属盐溶液的作用的。1865 年，A.И. 巴扎罗夫研究加压下由氨和二氧化碳合成尿素获得成功。同时在利用高压的物理化学部门中，也进行了许多重要的工作。在 1874 年，Д.И. 门捷列夫研究气体的压缩性时，发现了气体状态的普遍方程式。O.Д. 赫握尼松在 1881~1882 年研究了金属的导电率与压力的关系，И.В. 格列宾希科夫在 1909~1912 年研究了压力（高达 3000 大气压）对有机化合物的熔点的影响。

苏联科学家对于高压化学研究的发展作出了重大的贡献。在战前，国立高压研究所起了很卓著的作用，它的工作为许多新的工艺过程奠下了基础。

苏联在高压下进行的研究的結果，在已发表了的数百篇論文中均有叙述，并在許多专論中作了总结；其中許多已經成功地用于工业中。在超高压研究方面也正在取得更大的发展。H. Д. 泽林斯基院士在組織这些研究中有着很大的功績，他是在有机化学中利用超高压的研究工作的发起人和指导者。目前，这些工作在苏联的許多科学研究机关中正在进行。

在这本小册子里，我們謹向讀者介紹在化学中应用高压的一些基本理論及其实际应用。同时，我們对在超高压下的化学反应也将以显著的篇幅加以介紹。

目 录

前言	(3)
第一章 化学中的高压	(6)
高压与化学平衡	(6)
高压与化学反应速度	(9)
氨和尿素的合成	(10)
有机化合物的加氢	(12)
以一氧化碳为基础的合成	(16)
水化反应和水解反应	(17)
聚合反应	(18)
氧化反应	(21)
以乙炔为基础的合成	(22)
高压在研究化学反应历程中的应用	(23)
第二章 化学中的超高压	(29)
物质在超高压下的性质	(29)
造成超高压的方法	(33)
“缓慢”化学反应在超高压下的加速	(37)
在超高压下的聚合反应	(39)
金刚石的合成	(42)
在超高压下原子的激发和分子的变形	(45)
结语	(48)

81.1
549
e2

化学中的高压和超高压

[苏] M. Γ. 郭尼克别尔格 著

曾纪林 译

张后尘 校

3016.5

化学工业出版社

目 录

前言	(3)
第一章 化学中的高压	(6)
高压与化学平衡	(6)
高压与化学反应速度	(9)
氨和尿素的合成	(10)
有机化合物的加氢	(12)
以一氧化碳为基础的合成	(16)
水化反应和水解反应	(17)
聚合反应	(18)
氧化反应	(21)
以乙炔为基础的合成	(22)
高压在研究化学反应历程中的应用	(23)
第二章 化学中的超高压	(29)
物质在超高压下的性质	(29)
造成超高压的方法	(33)
“缓慢”化学反应在超高压下的加速	(37)
在超高压下的聚合反应	(39)
金刚石的合成	(42)
在超高压下原子的激发和分子的变形	(45)
结语	(48)

前 言

黑色火药是一种既能慢慢地燃烧又能爆炸的物质，人们利用它初次学会了制造高压。十四世纪，在欧洲出现了用火药发射的火器，到十六世纪，黑色火药也在矿山工业中用于爆破工程。现在，黑色火药大部分为无烟火药及其他各种炸药所代替了，不过在今天爆炸还是获得几十万乃至几百万大气压的一个最简单的方法。

炸药在爆炸时发生很快的化学变化，生成受热和受强力压缩的气体，而高压便是这些气体造成的。接着，气体膨胀，排挤周围的空气，同时冷却下来，结果其压力减低。因此，爆炸时所得到的压力是很短暂的。为了能用其他的方法获得高压，科学家和工程师作了很多的努力，并取得了不少的成就。现在，在实验室内能得到高达10~20万大气压的压力，而且能持续若干小时。

我们用下面的例子就可以想象出这一压力究竟有多大。假如在一非常硬的薄片上薄薄放一层物质，使薄层在钢柱重量的作用之下受压，如果要达到100,000大气压的压力，就需要制造一根高130公里的钢柱。

爆炸时所产生的压力绝不是最大的。地心的压力超过3百万大气压，而许多天体上的压力更大。根据下面的对比就能断定这一点。地球的平均密度大约为6克/厘米³，而许多星（“白矮星”座）的密度比它要大数千倍^①。例如，天狼星的密度大约为

① 白矮星座的密度如此之高，是由于它的原子失去大部分电子，而成为几乎仅由原子核组成的星座。

40,000 克/厘米³，其质量大约等于太阳的质量，但其直径仅为太阳的1/30。可以推测，在“白矮星”中心的压力要比地心压力大几千倍。

这样，由于中世纪化学家们发明了黑色火药，人类第一次获得了制取很高的压力的可能性，而建立高压的第一个方法乃是一种化学过程——爆炸过程。同时，高压的利用又大大地丰富了化学的内容，它为完成许多新的化学过程创造了条件，并能控制许多化学反应的方向和速度。

在现代的化学工业中，几十或几百大气压的压力是应用得很广泛的，而在某些过程中甚至还利用高于 1000 大气压的压力。在化学中高压的意义和利用的可能性，随着这方面科学的发展，以及最新成就在相接近的科学和技术部门中的利用，（研究新型的高强度材料，改善高压设备等）正在日益增长。

在苏联，在化学中利用高压有着很长的历史。1859 年，H.H. 别凯托夫就是第一个在加大压力的情况下，研究氢气对某些金属盐溶液的作用的。1865 年，A.И. 巴扎罗夫研究加压下由氨和二氧化碳合成尿素获得成功。同时在利用高压的物理化学部门中，也进行了许多重要的工作。在 1874 年，Д.И. 门捷列夫研究气体的压缩性时，发现了气体状态的普遍方程式。O.Д. 赫握尼松在 1881~1882 年研究了金属的导电率与压力的关系，И.В. 格列宾希科夫在 1909~1912 年研究了压力（高达 3000 大气压）对有机化合物的熔点的影响。

苏联科学家对于高压化学研究的发展作出了重大的贡献。在战前，国立高压研究所起了很卓著的作用，它的工作为许多新的工艺过程奠下了基础。

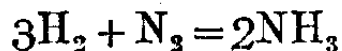
苏联在高压下进行的研究的結果，在已发表了的数百篇論文中均有叙述，并在許多专論中作了总结；其中許多已經成功地用于工业中。在超高压研究方面也正在取得更大的发展。H. Д. 泽林斯基院士在組織这些研究中有着很大的功績，他是在有机化学中利用超高压的研究工作的发起人和指导者。目前，这些工作在苏联的許多科学研究机关中正在进行。

在这本小册子里，我們謹向讀者介紹在化学中应用高压的一些基本理論及其实际应用。同时，我們对在超高压下的化学反应也将以显著的篇幅加以介紹。

第一章 化学中的高压

高压与化学平衡

如果把氮和氢组成的混合气，在常压和500°C下通过铁和加入氧化铝和氧化钾的颗粒层，则混合气体中会出现极微量的氨，这根据它的特殊的气味很容易觉察到。可是，无论我们把所得到的混合气体在同一条件下在催化剂^①层上通过多少次，在反应产物中我们也不能得到含量高的氨。假若原始混合气体是按以下反应方程式



由三个体积的氢和一个体积的氮所组成，则反应后混合气中氨的含量不会超过千分之一。

现在，在同一条件下使氨通过反应管。在分析反应产物时我们发现，氨最后几乎完全又变成了氮和氢。几乎完全变成而不是完全变成氮和氢是因为，在混合气体中还剩有约千分之一的氨。

这样看来，在我们所研究的条件下，反应向两个方向进行——由氢和氮生成氨，由氨分解成氢和氮。这种反应叫做可逆反应。可逆反应不能进行到底，即不能进行到全部反应物或其中的一种完全消耗掉。反应最后达到化学平衡状态，这时正反应（在我们所讨论的情况下是由氮和氢生成氨的反应）的速度

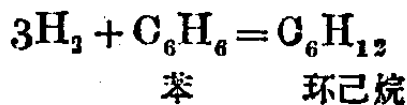
^① 催化剂(在这里是铁加氧化铝及氧化钾)是一种影响化学反应速度而在反应中本身的组成不改变的物质。

等于逆反应(氨变为氮和氢)的速度。我們发现在常压和500°C下,混合气体中氨的含量約为0.1%时达到化学平衡。可以說,这里平衡显著地偏向原始物质——氮和氢这一方向。假如升高温度,則混合气体中氨的平衡含量会更少;若降低温度,則氨的平衡含量增加,但反应的速度会大大地减慢。

但是,不减低反应的速度也能得到高产量的氨,这就需要利用高压。已进行过的实验証明,压力越高,氨在混合气中平衡时的含量越大。在500°和2,000大气压时,其含量可达75%。

因此,在合成氨的反应中增加压力对化学平衡有极大的影响,使平衡向反应产物的方向移动。这是一切反应中体积减小的可逆反应的特征。我們記得,在由三个体积的氢和一个体积的氮合成氨时生成两个体积的氨^①;若这一反应能进行到底,則混合气体的体积就会减少1/2。

加氢过程在化学工业和石油加工工业中应用得非常普遍。加氢就是在不飽和的有机化合物中加氢的反应。加氢反应同样是减小体积的。例如,在一分子的苯与三分子氢化合时生成环己烷:



这里体积的减小十分显著:在气相(在300°和100大气压时)进行这一反应时,在达到平衡混合气体的体积减少3/4。压力对这一化学反应的平衡的影响比对合成氨的影响更强烈。实验証明,在300°和一个大气压下在混合物平衡时原始物质苯的含量达到85%。換句話說,生成环己烷的量不超过15%。但是在100大气压时苯的含量就只有0.0006%,即减少到十万分之一以下。

① 气态物质反应时,气体混合物的体积的变化与总的分子数的变化成正比。

研究压力对化学平衡的影响的总的結果可以归納如下：加大压力，有利于在这种条件下所占体积較小的物质的生成，即能加强化学反应中使体积减少的这一方面。这一結論是呂·查德里原理說法的一部分，这一原理涉及到各种外界条件对处于平衡的体系的影响。

上面提出的这一結論是关于化学平衡的。但是在化学反应中其他类型的平衡，例如固体（或气体）物质与它在液体中的飽和溶液之間的平衡；液体与其飽和蒸气之間的平衡；两种部分相溶的液体之間的平衡等，也起着重要的作用。这就是所謂的相平衡。我們来討論固体物质和它在液体中的飽和溶液之間的相平衡的这一最明显的例子。

如果我們在常溫下逐漸地把砂糖加入一杯水中，最后溶液会达到飽和。这就是說，无論我們搅拌多久，杯底上砂糖的量不会再减少。这就达到了相平衡。如果在平衡之后我們能对砂糖的分子进行观察，我們就会看到，砂糖还在繼續溶解，但同时它又从溶液中不断沉淀出来。这时从沉淀中进入溶液的砂糖的分子数，等于在同一時間內沉淀到杯底的砂糖分子数。

呂·查德里原理也包括了相平衡。如果固体（或气体）在液体中溶解时体积减小，則溶解度会随压力的升高而增加。这对于許多化学反应，特别是对于液体物质和溶在液体中的气体之間的反应有很大的意义。

从上面所說的可以作出下面的結論：当进行在过程中体积减小的化学反应时，如果这些反应在常压下是偏向反应物的方面的話，利用高压是有利的。

下面我們会看到，許多制取貴重化学产品的过程是属于这类反应的。

高压与化学反应速度

我們来討論有两种或多种物质参加的化学反应。这些物质的分子处于連續的热运动中，并經常相互碰撞。但是絕不是反应物分子所有的碰撞都能产生化学反应。要发生化学反应，相互碰撞的微粒应具有足够大的能量。这一使得化学反应成为可能的能量——所謂活化能——对于不同的反应是不同的。因此，化学反应的速度决定于分子碰撞的总次数和該反应的活化能的大小。而碰撞的总次数主要决定于单位体积內的分子数，即决定于浓度。我們知道，随着压力的增加物质的体积减小，分子就分布得更紧密；在单位体积內分子数就会加多，即浓度增加。

这一效应对气体特別显著。在压力不太大（几十大气压）时，气体的体积与压力成反比；因而气体的浓度与压力成正比。在压力再大时，不服从这一正比例关系，但随着压力的增加气体的浓度增加得更快。因此，利用高压是加快气体相互之間或气体与液体之間的反应的一种非常强有力的手段。

当压力增加时，液体本身的体积是减小得很小的，因此在液体之間的反应中加大压力浓度增加不大。但是，在超高压时液相中許多化学反应会大大地加快，这个问题以后我們还要談到。

如果物质能彼此間能循着不同的几个方向发生反应，高压对这些“平行的”反应的速度有不同的影响。例如，在某些催化剂的存在下，由一氧化碳和氢能得到碳氢化合物，也能得到除了含碳和氢外还含氧的化合物（醇、醛等）。加大压力能促使含氧化化合物的生成。

乙烷氧化时，加大压力对其碳原子数与乙烷相同的物质的生成有利（乙醇、乙醛、乙酸），而减低反应产物中由于乙烷

分子裂解而生成的具有一个碳原子的物质(甲醇、甲醛)的含量。

最后应该指出,在许多情况下利用高压能改变(升高或降低)过程的温度,因而同时也影响反应产物的组成。

我们就这样简短地介绍了压力对平衡和化学反应速度的影响。对这一问题的讨论告诉我们,在许多场合下采用高压能使化学过程的最終产物产率和速度比在常压时为大。我们知道,有些过程(例如由氮和氢合成氨)实际上只有在高压的情况下才能实现。因此,高压越来越广泛地在化学工艺中应用是很自然的,尤其是对于反应的进行过程中体积缩小的气体相互之间的反应和气体与液体之间的反应。能减小设备的体积也是工业中利用高压的最重要的优越性之一。

在几千或几万大气压,即在超高压下进行的化学反应目前还只是在实验室内进行。本书中我们将专用一章的篇幅来讨论这些反应。

氨和尿素的合成

由氢和氮合成氨^①是最重要的化学过程之一。氨大量地用来制造氮肥。氨可用以制造硝酸,这在炸药生产中是特别需要的。氨可用来合成尿素;氨的水溶液(氨水)在化学工业和医学中有着各种不同的用途,铵盐可用来制造纯碱,氨可用来制造低温和用于许多其他目的。氨的世界产量数以百万吨计。因此,上面我们已谈到的加压合成氨吸引了许多研究工作者的注意力,是不足为奇的。为了补充第7页所提出的数字,我们指出:氨的平衡浓度(在500°时)在10大气压下是1.2%,在100大气压时是10.6%,在300大气压时是26.4%,在600大气压时是

① 1908年德国化学家哈伯提出的。