ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 1 (2012) С. 109-130

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 1 (2012) P. 109-130

УДК 541.124

ISSN 1729-4428

Я.О. Шабловський

Термохімія нестандартних станів кристалічних фаз

Ґомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого
Білорусія, 246746, м. Ґомель, просп. Октября, 48; e-mail: ya-shablovsky@yandex.ru; shablov@gstu.by

Огляд присвячений шляхам термохімічного аналізу властивостей твердих реагентів, що беруть участь в реакціях в нестандартних умовах. Табульовані нові довідкові дані, що дозволяють здійснювати розрахунки таких реакцій. Обговорений критерій розмежування активуючої і пасивуючої дій підвищеного тиску при твердофазних перетвореннях. Викладена модель високотемпературного поліморфізму, що дозволяє описати його вплив на термохімічні властивості кристалів в нестандартних умовах.

Ключові слова: термохімічні розрахунки, термохімічні характеристики, твердофазне перетворення, неізобаричні умови, нестандартні умови, кристалічний реагент, поліморфізм.

Стаття поступила до редакції10.01.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

При термохімічних розрахунках реакцій за участю твердих фаз тиск враховується в явному вигляді лише за наявністю в реакційній суміші газоподібних компонентів; для кристалічних реагентів тиск вважають стандартним [1, 2]. Отже, протікання твердофазних перетворень традиційно розглядається виключно в залежності від температури, хоча добре відомо [3, 4], що варіювання тиску здатне істотно впливати на ці перетворення.

По-перше, тиск підсилює міжгранулярні взаємодії в суміші твердих речовин. По-друге, тиск гальмує дифузію через вакансії в кристалічній ґратці і одночасно змінює загальну кількість дефектів в ній, причому можливі як анігіляція дефектів, так і збільшення їх кількості внаслідок бароіндуцированого переходу частини іонів в міжвузельні положення. По-третє, тиск спричиняє структурні трансформації в речовині – зміни валентних кутів і міжатомних відстаней, зміни характеру хімічних зв'язків та поліморфні перетворення.

Теоретичні дослідження твердофазних перетворень за нестандартних (особливо, неізобаричних) умов порівняно небагаточисельні. В сучасній хімії твердого тіла найбільші успіхи досягнуті в двох основних напрямах досліджень. Перший напрям – вивчення впливу тиску на природу і концентрацію дефектів кристалічної структури [5]. Другий напрям знаходиться в річищі кристалоквазіхімічного подходу [6]. В цьому огляді проблема твердофазних перетворень за нестандартних умов розглянута з термодинамічної точки зору. Далі обговорюються шляхи термохімічного аналізу нестандартних станів кристалічних фаз, що реалізуються при підвищеному тиску та в області поліморфних перетворень.

I. Термохімія нестандартних станів кристалічних фаз зі структурою високої симетрії

Виходитимемо з відомих виразів для температурних залежностей молярної ентропії S речовини і приросту її молярної ентальпії H [1]:

$$S_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C_p}{T} dT\,,\ \Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} C_p\, dT\,, \quad (1)$$

де T – температура, C_p – ізобарна молярна теплоємність, а верхній індекс ° тут і далі відносить відповідні величини до стандартного тиску $p = p^{\circ} = 101.325$кПа; для елементів приймається $\Delta H^{\circ}_{298} = 0$. З (1) видно, що для розрахунку термохімічних характеристик кристалічної речовини в нестандартних умовах треба знати температурну залежність ізобарної теплоємності при відповідному значенні тиску $p > p^{\circ}$. Оскільки навіть в найбільш обширних довідкових виданнях [7 - 10] такі відомості відсутні, можна скористати рівність

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p}\left(T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right) = T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial p} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) = -TV^{\circ}_{298}\frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (2)$$

де $\alpha = \frac{1}{V^{\mathbf{0}}_{298}}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{-1}{V^{\mathbf{0}}_{298}}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ – коефіцієнт об'ємного теплового розширення, V – молярний об'єм.

Для твердих тіл зазвичай вимірюється коефіцієнт лінійного теплового розширення $\bar{a}$ уздовж якого-небудь кристалографічного напряму [11, p. 6–7]. Кристали багатьох речовин мають високосиметрічну структуру – кубічну, одноосну (гексагональну, тетрагональну чи тригональну) або ромбічну. Для кубічних кристалів

$$a = 3\bar{a}, \qquad (3)$$

а для одноосних кристалів

$$\alpha = \bar{\alpha}_{\parallel} + 2\bar{\alpha}_{\perp}. \qquad (4)$$

Тут і далі нижній індекс || відповідає лінійному тепловому розширенню уздовж головної кристалографічної осі, нижній індекс ⊥ – лінійному тепловому розширенню перпендикулярно цієї осі. Якщо кристал має ромбічну структуру, то в такому разі

$$a = \bar{a}_{\mathrm{X}} + \bar{a}_{\mathrm{Y}} + \bar{a}_{\mathrm{Z}}, \qquad (5)$$

де $\bar{a}_{\mathrm{X}}$, $\bar{a}_{\mathrm{Y}}$ і $\bar{a}_{\mathrm{Z}}$ – коефіцієнти лінійного теплового розширення уздовж трьох кристалографічних осей.

Температурну залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення кристалічної фази, стійкої за стандартних умов, можна апроксимувати виразом

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}^{\mathbf{0}}_{298} + \bar{\theta}_1(T - T^{\mathbf{0}}) + \bar{\theta}_2(T - T^{\mathbf{0}})^2, \qquad (6)$$

де $T^0 = 298{,}15$ *K*, $\bar{q}_1$ і $\bar{q}_2$ – константи. Зі врахуванням (3) – (6) коефіцієнт об'ємного теплового розширення можна виразити у вигляді

$$\alpha = \alpha^{\mathbf{0}}_{298} + \theta_1(T - T^{\mathbf{0}}) + \theta_2(T - T^{\mathbf{0}})^2, \qquad (7)$$

При цьому для кубічних кристалів

$$q_1 = 3\bar{q}_1, \qquad q_2 = 3\bar{q}_2, \qquad (8)$$

для одноосних кристалів

$$q_1 = \bar{q}_{1\parallel} + 2\bar{q}_{1\perp} \qquad q_2 = \bar{q}_{2\parallel} + 2\bar{q}_{2\perp} \qquad (9)$$

а для ромбічних кристалів

$$q_1 = \bar{q}_{1\mathrm{X}} + \bar{q}_{1\mathrm{Y}} + \bar{q}_{1\mathrm{Z}}, \qquad q_2 = \bar{q}_{2\mathrm{X}} + \bar{q}_{2\mathrm{Y}} + \bar{q}_{2\mathrm{Z}}. \qquad (10)$$

Використовуючи (2) і (7), отримуємо:

$$\tilde{N}_p = C^{\mathbf{0}}_p - TV^{\mathbf{0}}_{298}\left(q_1 + 2q_2(T - T^{\mathbf{0}})\right)(p - p^{\mathbf{0}}) \qquad (11)$$

З допомогою (11) із рівності (1) знаходимо, що при $p > p^{\mathbf{0}}$

$$S_T = S^{\mathbf{0}}_T + \Delta_p S_T, \qquad \Delta H_T = \Delta H^{\mathbf{0}}_T + \Delta_p H_T, \qquad (12)$$

де

$$S^{\mathbf{0}}_T = S^{\mathbf{0}}_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C^{\mathbf{0}}_p}{T}\, dT,$$

$$\Delta H^{\mathbf{0}}_T = \Delta H^{\mathbf{0}}_{298} + \int_{298}^{T} C^{\mathbf{0}}_p\, dT,$$

а бароіндуцировані прирости $\Delta_p S_T$ і $\Delta_p H_T$ виражаються наступним чином:

$$\Delta_p S_T = -V^{\mathbf{0}}_{298}\left(q_1 T + q_2(T - T^{\mathbf{0}})^2\right)(p - p^{\mathbf{0}}), \qquad (13)$$

$$\Delta_p H_T = -V^{\mathbf{0}}_{298} T^2\left(\frac{q_1}{2} + q_2\left(\frac{2T}{3} - T^{\mathbf{0}}\right)\right)(p - p^{\mathbf{0}}), \qquad (14)$$

За допомогою (13) і (14) можна виразити приріст молярної енергії Ґіббса $G = H - TS$ речовини:

$$\Delta G_T = \Delta G^{\mathbf{0}}_{298} + \Delta G^{\mathbf{0}}_T + \Delta_p G_T, \qquad (15)$$

де

$$\Delta G^{\mathbf{0}}_T = \int_{298}^{T} C^{\mathbf{0}}_p\, dT - T\int_{298}^{T} \frac{C^{\mathbf{0}}_p}{T}\, dT, \qquad (16)$$

$$\Delta_p G_T = V^{\mathbf{0}}_{298}\grave{O}\left[\frac{q_2 T^2}{3} + \left(\frac{q_1}{2} - q_2 T^{\mathbf{0}}\right)T + q_2(T^{\mathbf{0}})^2\right](p - p^{\mathbf{0}}) \qquad (17)$$

З (15), (17) витікає, що один і той же тиск може залежно від температури надавати на реагент як активуючу дію ($\Delta_p G_T > 0$), так і пасивуючу дію ($\Delta_p G_T < 0$). Така альтернатива є, якщо

$$\Phi \equiv \frac{q_1^2}{4} - q_1 q_2 T^{\mathbf{0}} - \frac{(q_2 T^{\mathbf{0}})^2}{3} > 0, \qquad (18)$$

При виконанні цієї вимоги існують два граничні значення температури:

$$T_- = \frac{3\left(q_2 T^{\mathbf{0}} - \frac{q_1}{2} - \sqrt{\Phi}\right)}{2q_2}$$

$$T_+ = \frac{3\left(q_2 T^{\mathbf{0}} - \frac{q_1}{2} + \sqrt{\Phi}\right)}{2q_2}, \qquad (19)$$

Якщо $q_2 > 0$, тоді підвищення тиску надає при $T < T_-$ і при $T > T_+$ активуючу дію на реагент, а при

$T_- < T < T_+$ підвищення тиску пасивує реагент. Якщо ж $q_2 < 0$, то при $T_- < T < T_+$ підвищення тиску активує реагент, а в температурних областях $T < T_-$ і $T > T_+$ барична дія є пасивуючою.

При невиконанні вимоги (18) для речовин, у яких $q_2 > 0$, підвищення тиску при будь-яких температурах буде активуючим чинником; інакше ($q_2 < 0$) підвищення тиску при будь-яких температурах пасивує реагент.

Формули (11) – (19) відповідають традиційній постановці експерименту, коли тиск є ізотропним (гідростатичним). У монокристалічних реагентів, що мають одноосну структуру, існує додаткова можливість зовнішнього (механічного) впливу на реакційну здатність – стискування уздовж кристалографічного напряму. Результат такої дії можна описати за допомогою виразів (11) – (19),

Таблиця 1

Параметри об'ємного теплового розширення простих речовин

Елемент	$q_1 \cdot 10^9$, K^{-2}	$\theta_2 \times 10^{12}$, K^{-3}	Інтервал температур	δ, %
Ag	6,093	4.881	[280; 1300]	0.32
Al	12.381	13.004	[280; 920]	0.016
As	0.1027	– 0.136	[220; 1050]	0.74
Au	4.2066	1.593	[280; 1350]	0.023
C (алмаз)	8.999	– 6.571	[250; 850]	0.005
Ce	– 7.744	18.429	[350; 950]	0.06
Co	17.649	–13.892	[280; 730]	0.027
Cr	1.1024	3.146	[280; 2050]	0.072
Cu	5.5073	2.644	[280; 1350]	0.014
Dy	17.805	– 10.692	[280; 1220]	0.022
Er	–13.867	32.303	[280; 1250]	0.016
Fe	17.422	– 17.258	[280; 1000]	0.79
Ge	4.349	– 1.140	[280; 1160]	0.035
Ir	1.806	1.483	[280; 1180]	0.084
La	10.488	0.030	[280; 1120]	0.305
Li	24.8166	– 879.31	[250; 300]	0.047
Lu	18.561	– 8.231	[280; 1150]	0.032
Mo	1.8252	0.0078	[280; 2600]	0.006
Nb	1.995	– 0.220	[200; 2620]	0.071
Ni	– 0.222	2.616	[500; 1600]	0.012
Pb	7.164	– 0.158	[280; 1150]	0.001
Pr	– 1.388	11.777	[280; 920]	0.224
Pt	1.794	1.0663	[280; 2300]	0.048
Re	3.203	– 4.204	[280; 790]	0.0747
Rh	4.217	0.819	[280; 1200]	0.0127
Si	1.146	– 0.352	[650; 2000]	0.192
Sm	≈ 0.673	≈ 0	[280; 560]	–
Ta	1.018	0.004	[200; 2750]	0.041
Th	7.273	– 3.216	[280; 1150]	0.027
Ti	5.049	0.549	[280; 1100]	0.0067
V	5.832	– 0.568	[280; 1600]	0.081
W	5.846	0.3468	[280; 3500]	0.43
Yb	23.194	– 32.631	[350; 800]	0.238

Таблиця 2

Параметри лінійного теплового розширення кристалів простих речовин з одноосною структурою

Элемент	$\bar{q}_{1_\parallel} \cdot 10^9$, K^{-2}	$\bar{\theta}_{2_\parallel} \cdot 10^{12}$, K^{-3}	Інтервал температур	δ, %	$\bar{\theta}_{1_\perp} \cdot 10^9$, K^{-2}	$\bar{\theta}_{2_\perp} \cdot 10^{12}$, K^{-3}	Інтервал температур	δ, %
Be	22.233	– 19.524	[280; 800]	0.21	26.807	– 22.971	[280; 800]	0.034
Bi	1.7978	0.592	[200; 550]	0.083	4.255	– 127.64	[200; 570]	0.155
C (графить)	8.541	– 8.451	[280; 850]	0.076	4.338	– 1.788	[280; 850]	0.656
Cd	– 19.539	– 165.87	[280; 500]	0.015	31.949	266.48	[280; 500]	0.012
Os	2.712	3.832	[280; 850]	0.656	1.428	3.930	[280; 850]	0.229
Ru	3.248	1.357	[280; 2500]	0.028	2.424	1.115	[280; 2600]	0.027
Sc	– 3.361	5.797	[580; 1320]	0.07	4.554	0.212	[250; 1350]	0.004
Sn	64.742	– 70.436	[280; 500]	0.043	25.731	– 24.824	[280; 500]	0.314
Y	– 1.705	6.810	[280; 1120]	2.01	– 0.474	9.328	[280; 1120]	0.78
Zn	– 1.569	– 90.0	[300; 650]	1.225	– 19.848	152.381	[350; 650]	0.526
Zr	8.2575	1.399	[250; 1200]	0.001	1.1605	– 1.522	[280; 1200]	0.050

формально замінивши в них ізотропний тиск p осьовим стискуванням, а величини q_1 і q_2 – відповідними значеннями $\bar{q}_1$ і $\bar{q}_2$. Параметри $\bar{q}_1$ і $\bar{q}_2$ для стискувань уздовж головної кристалографічної осі і перпендикулярно їй розрізняються, тому різні напрями стискування монокристалічного реагенту з одноосною структурою по-різному впливають на його реакційну здатність. В особливому випадку, коли

$$\bar{q}_{2\parallel} \cdot \bar{q}_{2\perp} < 0, \qquad (20)$$

стискування реагенту з одноосною структурою уздовж головної осі і перпендикулярно їй надаватимуть на реакційну здатність протилежні дії. Реагентам з кубічною структурою це не властиво: стискування монокристала в будь-якому з трьох ортогональних кристалографічних напрямів впливатиме на його реакційну здатність так само, як і дія гідростатичного тиску. Для монокристалічних реагентів з ромбічною структурою, навпаки, всі три ортогональні стискування взаємно нееквівалентні.

На сучаному етапі із кристалів з ромбічною структурою достовірні відомості про теплове розширення в широкому інтервалі температур наявні лише для урану, для якого на підставі експериментальних даних [12] нами отримані значення $\bar{q}_{\mathrm{IX}} = 2.37\cdot10^{-8}\,\mathrm{K}^{-2}$,

$\bar{q}_{\mathrm{X}} = 4.57\cdot10^{-11}\,\mathrm{K}^{-3}$, $\bar{q}_{\mathrm{IY}} = 3.65\cdot10^{-9}\,\mathrm{K}^{-2}$,

$\bar{q}_{\mathrm{Y}} = -7.49\cdot10^{-11}\,\mathrm{K}^{-3}$, $\bar{q}_{\mathrm{IZ}} = 3.61\cdot10^{-8}\,\mathrm{K}^{-2}$,

$\bar{q}_{\mathrm{Z}} 2.18\cdot10^{-11}\,\mathrm{K}^{-3}$. Характеристики теплового розширення елементів з кубічною і з одноосною структурою, визначені в результаті обробки експериментальних даних [11, 13 -27], приведені в таблицях 1 і 2 зі вказівкою інтервалу температур (у кельвинах) і максимальної погрішності δ (у відсотках). Для самарія погрішність δ не вказана, оскільки наявні експериментальні дані дозволили оцінити лише параметр q_1.

II. Термохімія нестандартних станів кристалічних фаз зі структурою низької симетрії

Викладене у попередньому розділі охоплює випадки, коли структура реагенту має кубічну, одноосну або ромбічну симетрію. Обговоримо тепер метод термохімічної оцінки реакційної здатності кристалів, яки мають структуру з низькою симетрією – моноклінною або триклінною.

Виходитимемо з того, що баричні поправки $\Delta_p S_T$ и $\Delta_p G_T$ можна выразити наступним чином:

$$\Delta_p S_T = -\int_{p^0}^{p} a\,dp, \qquad (21)$$

$$\Delta_p G_T = \int_{p^0}^{p} V\,dp. \qquad (22)$$

Нехтуючи зміною стисливості кристалів при підвищенні тиску, запишемо:

$$V = V^0 - b(p - p^0), \qquad (23)$$

де $b = \frac{-1}{V^0}\left(\partial V/\partial p\right)_T$ – об'ємна стисливість. Визначення величини b для низькосиметричних кристалів пов'язано із значними труднощами, тому експериментальні дані про об'ємну стисливість таких кристалів в літературі відсутні. Вказану перешкоду можна обійти, якщо при стандартному тиску кристал виявляє поліморфізм. Тоді при температурах, не дуже далеких від точки поліморфного перетворення T_l, тобто при $\left|T - T_l\right| < T_l$, можна застосувати рівності [28]

$$a = \frac{gC_p}{TV^0}, \qquad (24)$$

$$b = g^2\frac{C_p}{TV^0}, \qquad (25)$$

де $g = \frac{dT_l}{dp}$. Підставляючи (24) в (21), а (23) і (25) – в (22), отримуємо:

$$\Delta_p S_T = -\frac{gC_p}{TV^0_{298}}(p - p^0), \qquad (26)$$

$$\Delta_p G_T = V^0_{298}(p - p^0) - \frac{g^2C^0_p}{2TV^0_{298}}(p - p^0)^2 \qquad (27)$$

В свою чергу, формули (26) та (27) дозволяють выразити бароіндуцированій прирост $\Delta_p H_T$ молярної энтальпії $H = G + TS$:

$$\Delta_p H_T = V^0_{298}(p - p^0) - \frac{gC^0_p}{TV^0_{298}}(p - p^0) - \frac{g^2C^0_p}{2TV^0_{298}}(p - p^0)^2 \qquad (28)$$

Формули (26) – (28) дозволяє оцінити нестандартну реакційну здатність кристалічної речовини у випадках, коли дані про її теплове розширення відсутні або не можуть бути представлені в придатному для розрахунків по формулах (11) – (17) вигляді із-за низької симетрії структури реагента. Температурні залежності теплоємності при стандартному тиску $C_p^0(T)$ наявні в багатьох довідниках (див., наприклад, [7 – 10]). Значення γ, отримані шляхом обробки літературних даних [29 – 232], приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Термохімічні характеристики поліморфізма деяких речовин

Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Θ^0, кДж/моль	ΔV^0, см^3/моль
Ca	721	33	1,15	0,053
Dy	1657	50	4	0,121
Ho	1701	120	4,7	0,332
Np	850	54	5,3	0,337
Sr	830	–100	0,83	–0,1
Tb	1560	4	5	0,013
U	941	50	2,8	0,149
	1048	25	4,77	0,114
$AgNO_2$	435	15,7	2,554	0,092
Ag_2HgI_4	325	23,7	4,35	0,317
Ag_2Te	423	114,8	0,69	0,187
$BaTiO_3$	200 ± 5	– 12	0,054	– 0,003
	284,4 ± 5	– 30	0,11	– 0,012
$BiBr_3$	428	120	1,1	0,308
CCl_4	225,3	192	4,55	3,877
CH_3CN	218	220	0,85	0,858
CH_3D	15,5	71,4	0,057	0,263
	22,8	40	0,166	0,291
$CoSO_4$	705	93	6,7	0,884
CsH_2PO_4	503	26,5	7,615	0,401
$CsPbBr_3$	404	113	10,5	2,937
Cs_2SO_4	940	173	2,5	0,460
CuCl	680	80,9	4	0,476
Cu_2S	376	5,04	5,6	0,075
	623	180	0,84	0,243
	718	250	1,2	0,418
Cu_2Se	383	– 6,24	4,85	– 0,079
Cu_3Au	663	21	4	0,127
KBF_4	556	224	13,3	5,358
KD_2PO_4	220	– 24 ± 0,1	0,42	– 0,046
KH_2AsO_4	96	– 21	0,3	– 0,066
KH_2PO_4	123	– 46	~ 0	0
KPF_6	258,3	78	2,94	0,888
	273	218	26	20,762
$K_2Mn_2(SO_4)_3$	191	68,6	1,91	0,686
LaOF	758	29,2	5,37	0,207
MgCd	524 ± 1	30	4,7 ± 0,8	0,269

Продовження таблиці 3

Речовина	T_λ^0, K	γ, K/ГПа	Θ^0, кДж/моль	ΔV^0, см^3/моль
$MgCd_3$	357 ± 1	24	4,35 ± 0,33	0,292
ND_4Cl	249,2	77	0,441	0,136
NH_4Br	107,4	640	0,12	0,715
	234,85	– 280	0,65	– 0,775
	412,6	1170	3,2	9,074
NH_4Cl	242,4	85,8	1,17	0,414
	457	1930	4,18	17,653
NH_4HSO_4	154	886	1,25	7,192
	270	176	0,6	0,391
NH_4I	260	1368	3,4	17,889
$(NH_4)_2BeF_4$	177,2 ± 0,5	– 22	0,0105	– 0,001
	182,9 ± 0,5	– 17	0,84 ± 0,08	– 0,078
$NaAg(NO_2)_2$	309	94 ± 2	3,4	1,034
$NaD_3(SeO_3)_2$	298	– 33	1,68	– 0,186
$NaNO_3$	548	60	3,95	0,432
Na_2MoO_4	910	– 60	9	– 0,593
$PbHfO_3$	426	59	1,2	0,166
$PbTiO_3$	763	– 84 ± 3	1,45	– 0,160
$RbBF_4$	519	267	12	6,173
RbH_2AsO_4	110	– 46	0,25	– 0,105
$RbNO_3$	437	116	3,9	1,035
	492	627	3,2	4,078
	556	50	0,96	0,086
RbN_3	588	425	4,6	3,325
Rb_2CO_3	576	113	1,25	0,245
Rb_2SO_4	915	200	4,2	0,918
Sb_2O_3	878	– 800	4,2	– 3,827
$SrCO_3$	1198	63	19,66	1,034
$ZnSO_4$	1027	36	20	0,701
ZrO_2	1448 ± 30	– 300	7	– 1,450
	2623	– 136	13	– 0,674

При підготовці цих таблиць автор зважав на те, що при розрахунку температурного і баричного режимів здійснення реакції за участю поліморфного реагенту треба враховувати об'ємний ефект. Саме, якщо температурна область реакції захоплює точку поліморфного перетворення твердого реагента, то із-за стрибкоподібної зміни в цій точці молярного об'єму речовини областям $T < T_l$ і $T > T_l$ в загальному випадку може відповідати не лише різна кінетика, але й різний механізм протікання хімічного перетворення такого реагенту. Волюмометричні дослідження поліморфізму доки проведені лише для невеликого числа кристалічних речовин. Тому, зважаючи на виняткову практичну значущість згаданої проблеми, в ході проведеної обробки літературних даних про термохімічні властивості поліморфних кристалів поряд з визначенням відповідних значень величини γ нами була виконана теоретична оцінка величини ΔV^0 стрибка молярного об'єму таких кристалів в точці поліморфного перетворення. Розрахунки проводилися по витікаючому з рівняння Клапейрона–Клаузіуса співвідношенню $\Delta V^0 = \dfrac{T_l^0}{g\,\Theta^0}$, де Θ – теплота перетворення, значення якої були запозичені з літературних джерел [9, 10, 233, 234]. На жаль, для багатьох кристалічних речовин величина Θ ще не вимірялась. Отже, таблиця 3 містить термохімічні характеристики 52 поліморфних речовин, для яких разом з величиною γ удалося визначити величину ΔV^0, а в таблиці 4 вказані речовини, для яких доки удалося визначити лише величину γ.

Таблиця 4

Нахил лінії співіснування поліморфних модифікацій деяких речовин

Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа
$AgBF_4$	493	250	$BiBr_3$	428	120	$CsBF_4$	723	– 10,6
$AgClO_4$	429	50,2	BiI_3	573	112,5	CsCN	193	35,5
AgI	420	– 149	CaF_2	1424 ± 10	– 60	CsCl	742	2000
$AgNO_3$	432	– 88	$CaSO_4$	1468 ± 10	230	$CsClO_4$	482	317
Ag_2CrO_4	752 ± 3	23	$CaSiO_3$	1398 ± 10	210		758	– 85,5
Ag_2O	800	– 49	$CdCr_2Se_4$	~ 128	– 8,2	CsD_2PO_4	268	– 96
Ag_2S	450	15,7	$Cd_2Nb_2O_7$	188	– 12		509	32,3
Ag_2SO_4	700 ± 3	17,2		193	– 10	$CsHF_2$	450	380
Ag_2Se	400	60,2		200	4	CsH_2AsO_4	396	534
Ag_2SeO_4	698 ± 6	65,4	Cd_3As_2	868	16,3		438	540
$AlPO_4$	448 ± 20	500	Ce	999 ± 5	– 14	$CsH_3(SeO_3)_2$	149	7
	857	260	CoS_2	121	– 5,5	$CsNO_3$	426	83
Al_2SiO_5	1128	– 415	CrS	618	– 150	CsN_3	424	39,6
As_2S_3	443	134	CrTe	343	– 65	$CsPbCl_3$	309	54
$BaCO_3$	1083 ± 3	71,5	Cr_3Te_4	325	– 62		314	52
$BaMnF_4$	247	28	Cr_5Te_6	325	– 62	$CsPbF_3$	174,4	14
Be	1523	– 45	Cr_7Te_8	343	– 53	$CsSbF_6$	460,8	274
$CsSrCl_3$	367	92	$Gd_2(MoO_4)_2$	432	295	$KMnF_3$	186	39
	382	110	GeTe	683	– 31,6	KNO_2	260	8
	390	101	HgI_2	400	283		320	17
Cs_2CrO_4	1020	220	HgS	618	343	KNO_3	400,7	– 240
Cs_2SeO_4	848	240	Hg_2Br_2	143	440	$KPbF_3$	571,5	89
CuBr	661	46,4	Hg_2Cl_2	186	460	KSCN	414	176
$CuCr_2S_4$	364	– 11,3	$KAsF_6$	374,5 ± 2	299	$KSbF_6$	289	– 6,2

Продовження таблиці 4

Вещество	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Вещество	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Вещество	T_λ^0, К	γ, К/ГПа
$CuCr_2Se_4$	414	– 16,7	KAg_4I_5	138,6	19,6	K_2CO_3	694	168
CuI	645	17,7		194,1	9,49	K_2CrO_4	943	220
	683	– 24,6	$KCaCl_3$	808	212	$K_2Cr_2O_7$	509,8	125
CuSO4	393	125	$KClO_3$	530	92	$K_2Hg(CN)_4$	110,5	1220
Fe	1185	– 110	$KClO_4$	573	239	$K_2PbCu(NO_2)_6$	273	– 40
	1667	62	$KD_3(SeO_3)_2$	253,8	– 54		281	– 26,4
$FeBO_3$	347,9	5,3	KHF_2	469,6	239	K_2S	419	120
Gd	1535	– 10	$KHSO_4$	442 ± 5	– 100	K_2SO_4	856	183,5
GdOF	874,5	34,3		453 ± 5	101	K_2SeO_4	130	– 65
$Gd_2Ge_2O_7$	1523	– 370	$KH_3(SeO_3)_2$	211	– 50		749	224
K_2SnCl_6	256	– 12,5	Li_2SeO_4	838	82,3	$NH_4Ag_4I_5$	134,7	– 5,41
	262,5	13,5	Li_6UO_6	953	– 46		198,7	1,13
$K_2Zn(SO_4)_2$	423	150	$MgSiO_3$	~ 1273	850	NH_4BF_4	462	247
$K_2Zn_2(SO_4)_3$	137	8	Mg_2GeO_4	1083	350		733	185
K_3FeF_6	450	322	Mn	980 ± 20	143	NH_4ClO_4	511	216
	500	104		1360 ± 10	45	NH_4HSeO_4	249,5	– 21
K_3SmF_6	805	245		1410 ± 5	62	$NH_4H_2PO_4$	150	– 34
	843	107	MnF_2	1023	– 160	NH_4IO_3	370	95
K_3YF_6	563	11,4	$MnPt_3$	506	10	NH_4NO_3	256	– 630
LaP_5O_{14}	398	211 ± 5	MnSb	556	– 35		305	311
$LiBH_4$	381	– 13	ND_4Br	~ 168	135		355,7	– 159
$LiCsSO_4$	202	– 26		215	– 57		398,5	97
$LiIO_3$	348	750		390	800	$(NH_4)_2ZnCl_4$	266	– 114

Продовження таблиці 4

Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа
$LiNH_4SO_4$	283	– 25	$(ND_4)_3D(SO_4)_2$	181	516	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	265	– 19,2
Li_2CrO_4	713	126		209	– 425		423	– 57,6
$Li_2Ge_7O_{15}$	283,5	146		249	41	$(NH_4)_3H(SeO_4)_2$	181	23
Li_2SO_4	846	29		264	– 21		275	140
$NaBF_4$	511	350	Na_3FeF_6	901,5	72,5	$Pb_5Ge_3O_{11}$	450	– 155
NaCN	172	34	Na_3TiF_6	884	79,3	Pr	1069	29
	288,3	54,2	Na_3VF_6	911,5	75,8	Pu	394	112
$NaClO_4$	581	118	Nd	1128	16,5		478	270
$NaH_3(SeO_3)_2$	194	– 9,6	NdP_5O_{14}	420	38		588	880
$NaIO_4$	388	15,6	Ni	631	3,5	$RbAg_4I_5$	208	1,4
$NaNO_2$	178	140	$NiCr_2O_4$	305,5	47	$RbCaCl_3$	503	125
	437,2	40	Ni_2MnSb	334	30		573	134
NaN_3	291	30	Ni_2MnSn	342	5,5	$RbCaF_3$	193	36
NaOH	567 ± 3	– 42	PbF_2	527	139	$RbClO_4$	556	259
$NaPF_6$	282	319	$PbHAsO_4$	314	– 125	$RbDSO_4$	251,1	127
Na_2CrO_4	686	46	$PbHPO_4$	310	– 140	$RbHF_2$	445	277
Na_2SO_4	443	30	PbI_2	578	118	$RbHSO_4$	263,5	120
	458	– 80	PbO	813	– 1000	RbH_2PO_4	554	48
	514	66	$Pb_3(PO_4)_2$	453	– 85	$RbH_3(SeO_3)_2$	155	58
Na_2SeO_4	852 ± 3	69	$Pb_3(VO_4)_2$	273	202	Rb_2ZnCl_4	302	12,8
Na_3AlF_6	838	58,3		374	– 121	S	368	390
$SbCl_5$	197	440	Ti	1155	– 17,5	V_2D	403	36
SbSI	233	– 70	Tl	507	– 35	V_2H	443	9
	295	– 365	$TlBF_4$	474,7	368		473	22
Sb_2S_3	492	48		735	55,5	V_2O_3	~ 150	– 32,5 ± 2,5

Закінчення таблиці 4

Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Речовина	T_λ^0, К	γ, К/ГПа	Речовина	T_λ^0, К	γ, К/Гпа
SiO_2	846	261,6	$TlClO_4$	539	180	YOF	844	34,2
	1143	1186	TlD_2PO_4	350	– 35	Yb	1065	– 160
Sm	1190	30	TlF	354	– 35,1	Zn_3As_2	923	12
SmOF	796	26,2	TlH_2PO_4	230	– 100	Zn_3P_2	1118	53
$Sm_2(MoO_4)_2$	468	294	TlI	429	– 530	Zr	1136	– 30
Sn	287	– 200	$TlMnCl_3$	297	57,3	CBr_4	320	300,67
$Sn_2P_2S_6$	339	– 240	$TlNO_3$	352	67	$C_3N_3H_3$	199	190
$Sn_2P_2Se_6$	192	– 242		417,6	79,1	C_4H_4O	150	9,2
	222	– 156	TlN_3	563	105,9	$CH_2(CN)_2$	141	– 440
SrF_2	1553	– 30	Tl_2CO_3	485,5	116		295	160
$Sr_2Ta_2O_7$	166	500		533,5	– 18,3	$(CH_3)_4NCdCl_3$	171	64
$TaSe_2$	473	– 470	Tl_2SO_4	772	94	$D_2C_4O_4$	527,5	– 102,5 ± 2
$Tb_2(MoO_4)_2$	428	260	VO_2	339	0,82	$H_2C_4O_4$	373	– 105,6 ± 2

III. Термохімія високотемпературного поліморфізму

Для високотемпературних поліморфних модифікацій замість (1) маємо рівняння

$$S_T = S^{\mathbf{0}}_{T_l} + \int_{T_l}^{T} \frac{C_p}{T}\,dT,$$

$$\Delta H_T = \Delta H^{\mathbf{0}}_{T_l} + \int_{T_l}^{T} C_p\,dT. \qquad (29)$$

Аби проінтегрувати вирази (29), спиратимемося на модельні уявлення [235]. По-перше, вважатимемо, що в структурі всякої поліморфної речовини виділяються "не схильний" до поліморфізму кістяк і підґратка ключових структурних елементів (**КСЕ**), з перебудовою якої пов'язана перебудова структури в цілому. По-друге, ототожнимо теплові коливання структурних одиниць кістяку кристала із N атомів з коливаннями mN гармонійних осциляторів, власні частоти f яких утворюють безперервний спектр, що задовольняє співвідношенню

$$0 < f \le \bar{f}. \qquad (30)$$

Підґратка КСЕ *a priori* має певну відособленість від остову. Керуючись цим, вважаємо, що підґратка КСЕ кристала, що складається з N атомів, енергетично еквівалентна сукупності hN гармонійних осциляторів з частотою f_l, причому величини η і f_l для різних структурних модифікацій різні:

$$h\big|_{T<T_l} = h', \qquad h\big|_{T>T_l} = h''; \qquad (31)$$

$$f_l\big|_{T<T_l} = f_l', \qquad f_l\big|_{T>T_l} = f_l''. \qquad (32)$$

Додатково передбачаємо, що значення h' і h'' суть константи кристала (при ізоструктурних перетвореннях $h' = h''$), а характеристичні частоти лінійно залежать від тиску:

$$\bar{f} = \bar{f}_0 + \bar{x}p; \qquad f_l' = f_0' + x'p;$$

$$f_l'' = f_0'' + x''p. \qquad (33)$$

Ґрунтуючись на прийнятих уявленнях, запишемо вирази для статистичної суми

$$\mathrm{Z} = \exp\left[-3mN\left(\frac{s}{8T} + \frac{T^3}{s^3}\cdot \mathrm{F}(\bar{\mathrm{g}})\right)\right] \qquad (34)$$

сукупності mN гармонійних осциляторів з безперервним спектром частот (30) і для статистичної суми

$$\mathrm{Z}_l = \left[\frac{e^{\frac{-b}{T}}}{1-e^{\frac{-2b}{T}}}\right]^{hN} \qquad (35)$$

сукупності hN гармонійних осциляторів, що здійснюють коливання з частотою f_l. Тут позначено:

$$\mathrm{F}(\bar{\mathrm{g}}) = \int_0^{\bar{\mathrm{g}}} \mathrm{g}^2 \ln(1-e^{-\mathrm{g}})\,d\mathrm{g};\ s = \frac{2p\mathbf{h}\bar{f}}{k_{\mathrm{B}}};\ \bar{\mathrm{g}} = \frac{s}{T};$$

$$\mathrm{g} = \frac{2p\mathbf{h}f}{k_{\mathrm{B}}T};\quad b = \frac{p\mathbf{h}f_l}{k_{\mathrm{B}}};$$

$\mathbf{h}$ – постійна Планка; k_{B} – постійна Больцмана. Скориставшись тим, що при високих температурах ($T \gg s$)

$$\mathrm{F}(\bar{\mathrm{g}}) \approx \frac{1}{3}\left(\frac{s}{T}\right)^3\left[\ln\left(\frac{s}{T}\right) - \frac{1}{3}\right],$$

по відомій формулі

$$S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln \mathrm{Z} + T\frac{\partial \ln \mathrm{Z}}{\partial T}\right)$$

з (30) і (31) виразимо ентропію $[S]$ остову і ентропію S_l підґратки КСЕ:

$$[S] \approx mNk_{\mathrm{B}}\left[\frac{4}{3} + \ln\left(\frac{T}{s}\right)\right]; \qquad (36)$$

$$S_l = hNk_{\mathrm{B}}\left[\frac{b}{T}\left(-1+\coth(b/T)\right) - \ln\left(1-e^{\frac{-2b}{T}}\right)\right] \qquad (37)$$

Звідси знаходимо: в області високотемпературного поліморфного перетворення

$$S_T \approx S^{\mathbf{0}}_{T_l} + Nk_{\mathrm{B}}\left(m\ln T + h\left[\frac{b_0 + b_x p}{T}\left(\coth\frac{b_0 + b_x p}{T}\right) - \ln\left(\sinh\frac{b_0 + b_x p}{T}\right)\right]\right), \qquad (38)$$

Таблиця 5

Стандартні термохімічні характеристики простих речовин, що мають високотемпературний поліморфізм

Елемент	T_λ^0, K	$S_{T_\lambda}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{K}}$	$\Delta H_{T_\lambda}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{T_\lambda}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Be	1523	221.13	262.2	– 74.58
Ca	721	66.6	12.18	– 35.84
Ce	1000	116.67	25.58	– 91.09
Co	696	54.1	11.63	– 26.02
Dy	1657	132.1	47.54	– 171.3
Fe	1042	30.69	2.87	– 29.1
	1185	31.81	4.17	– 33.52
Gd	1535	121.44	43.81	– 142.6
Hf	2013	104.65	62.1	– 148.56
Ho	1701	133.68	53.37	– 174.02
La	583	76.0	8.19	– 36.13
	1141	99.72	29.06	– 84.73
Mn	980	71.4	24.22	– 45.76
	1360	85.52	40.93	– 75.38
	1519	90.165	47.65	– 89.31
Pu	395	65.85	4.15	– 21.86
	480	68.75	5.475	– 27.53
	588	71.35	6.90	– 35.05
	730	73.355	8.225	– 45.32
Sc	1609	87.1	45.26	– 94.88
Sr	828	83.7	16.57	–52.74
Tb	1560	131.2	49.93	– 154.74
Th	1638	106.16	46.93	– 126.96
Ti	1155	38.3	29.52	– 14.72
Tl	508	79.35	9.85	– 30.46
U	941	92.67	26.06	– 61.14
Y	1755	100.85	51.19	– 125.8
Zr	1136	81.86	29.45	– 63.54

$$a \approx \frac{N}{V_{298}^0}\left[\frac{m\bar{x}k_B}{s} + \frac{p\hbar hxb}{T^2\sinh^2(b/T)}\right], \qquad (39)$$

$$C_p \approx k_B N\left[m + \frac{hb^2}{T^2\sinh^2(b/T)}\right], \qquad (40)$$

де $b_0 = \frac{p\hbar f_0}{k_B}$, $b_x = \frac{p\hbar x}{k_B}$; $x\big|_{T<T_l} = x'$,

$x\big|_{T>T_l} = x''$; $f_0\big|_{T<T_l} = f_0'$, $f_0\big|_{T>T_l} = f_0''$.

Інтегруючи рівняння для ΔH_T після підстановки в нього рівності (40), отримуємо:

$$\Delta H_T \approx \Delta H_{T_l}^0 + Nk_B\left(mT + h(b_0 + b_x p)\coth\frac{b_0 + b_x p}{T}\right), \qquad (41)$$

Доданки $S_{T_l}^0$ і $\Delta H_{T_l}^0$ в формулах (34) і (37) можна вважати відомими, адже їх легко визначити стандартними методами [1]. Для простих речовин значення $S_{T_l}^0$ і $\Delta H_{T_l}^0$, отримані нами шляхом обробки експериментальних даних [7 - 10, 236 - 245], приведені в таблиці 5.

Висновки

Барична зміна реакційної здатності

порівнюється з термічною, причому залежно від умов експерименту підвищення тиску доповнює термічну активацію реакції або протидіє їй [див. (18), (19)].

При термохімічному аналізі реакційної здатності кристалічних речовин в нестандартних умовах слід розрізняти два випадки: 1) структура реагенту має високу кристалографічну симетрію (кубічну, одноосну або ромбічну); 2) структура реагенту має низьку кристалографічну симетрію (моноклінну або триклінну).

У першому випадку термохімічні характеристики кристалічного реагенту розраховуються по формулах (11) – (17) з допомогою таблиць 1 і 2. У другому випадку реакційну здатність кристала можна оцінити, скориставшись формулами (26) – (28) і таблицями 3, 4. При цьому, з оглядом на недостатню волюмометричну вивченість кристалічного поліморфізму, із таблиці 3 також можуть бути запозичені розраховані нами величини стрибка молярного об'єму, що спостерігається в точці поліморфного перетворення.

Якщо в реакції бере участь монокристалічна речовина з високосиметричною структурою, то вплив зовнішньої (механічної) дії на її реакційну здатність залежить від напряму стискування монокристала [див. обговорення нерівності (20)].

Вплив поліморфізму на термохімічні характеристики кристалічних фаз та на протікання реакцій з їх участю можна врахувати, скориставшись формулами (38) – (41) і довідковими даними, приведеними в таблицях 3, 5.

[1] В.А. Киреев. *Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций*. Химия, Москва, 536 с. (1975).

[2] Ю.Д. Третьяков. *Твёрдофазные реакции*. Химия, Москва, 360 с. (1978).

[3] F.A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. 2nd edition.: North-Holland Publishing Company, Amsterdam Volume 1, 313 p. Volume 2, 1000 p. Volume 3, 306 p. (1974).

[4] В.В. Болдырев. Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // *Успехи химии*, **75** (3), сс. 203-216.

[5] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець. Термодинамічний розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у CdTe // *Фізіка і хімія твердого тіла*, **9** (2), сс. 583-589 (2008).

[6] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твёрдого тела // *Неорганические материалы*, **28**(9), сс. 1913-1917 (1992).

[7] Y.S. Touloukian, E.H. Buyco. *Thermophysical properties of matter. TPRC Data Series*, Vol. 4. Specific heat: metallic elements and alloys. New York, IFI/Plenum, 750 p. (1970).

[8] Y.S. Touloukian, E.H.Buyco. *Thermophysical properties of matter*. TPRC Data Series, Vol. 5. Specific heat: nonmetallic solids, New York, IFI/Plenum, 1649 p. (1970).

[9] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2nd edition. Volumes 1 & 2. Springer. 2500 p. (1991).

[10] M. Binnewies, E. Milke. *Thermochemical data of elements and compounds*. 2nd edition. Wiley-VCH. 936 p. (2002).

[11] Thermal expansion of solids. Ed. by C.Ho. ASM International. 330 p. (1998).

[12] L. Lloyd. Thermal expansion of alpha-uranium single crystals // *Journal of Nuclear Materials*, **3**(1), pp. 67-71 (1961).

[13] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твёрдых тел*. Наука, Москва, сс. 93-210 (1974).

[14] *Теплофизические свойства щелочных металлов*. Под ред. В.А. Кириллина. Изд-во стандартов, Москва, 487 с. (1970).

[15] *Благородные металлы*. Справочник под ред. Б.М. Савицкого. Металлургия, Москва, 592 с (1984).

[16] Y. Touloukian, R. Kirby, E. Taylor, P. Desai. *Thermophysical properties of matter*. TPRC Data Series, Vol. 12. Thermal expansion: metallic elements and alloys. New York: IFI/Plenum, 1440 p. (1975).

[17] Y. Touloukian, R. Kirby, E. Taylor, T. Lee. *Thermophysical properties of matter*. TPRC Data Series, Vol. 13. Thermal expansion: nonmetallic solids. New York: IFI/Plenum, 1786 p. (1977).

[18] *Handbook on the physics and chemistry of the rare earths*. Vol. 1. Metals. Ed. by K. Gschneider, R. Eiring. Horth-Holland Publishing Company, Amsterdam, 229 p. (1978).

[19] В.А. Ананичев, А.Е. Воронова, Л.Н. Блинов. Термическое расширение мышьяка // *Журн. прикладной химии*, **75**(10), сс. 1743-1744 (2002).

[20] С.В. Станкус, А.С. Басин, М.А. Ревенко. Экспериментальные исследования плотности и теплового расширения гадолиния в интервале температур 293 – 1850 К // *Теплофизика высоких температур*, **19**(2), сс. 293-300 (1981).

[21] А.С. Басин, С.В. Станкус. Измерение плотности и теплового расширения гольмия в жидком и твёрдом состояниях // *Теплофизические свойства веществ и материалов*. Наука, Новосибирск. СС. 126-131 (1979).

[22] R.T. Wimbes. Thermal expansion of iridium at high temperatures (revised results) //*Journal of Applied Physics*, **47**(11), pp. 143-154 (1976).
[23] Y. Waseda, K. Hirata, M. Ohtani. High temperature thermal expansion of platinum, tantalum, molybdenum and tungsten measured by x-ray diffraction // *High Temperatures – High Pressures*, **7**(2), pp. 221-226 (1975).
[24] N.N. Sirota, T.E. Zhabko. X-ray study of the anisotropy of thermal properties in titanium // *Physica Status Solidi (a)*, **63**(2), pp. K211-K215 (1981).
[25] Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справочник. Под ред. А.Е. Шейндлина. Металлургия, Москва (1985). 103 с.
[26] С.А. Фризен, А.Д. Ивлиев, Л.К. Кашапова, Н.И. Морева. Особенности теплового расширения лантана, празеодима и неодима в интервале температур 290 – 870 К // Физика металлов и металловедение, **60** (2), сс. 398 – 400 (1985).
[27] Ю.Н. Смирнов, И.А. Прохоров. Термическое расширение и кристаллическая структура празеодима, неодима и самария в интервале температур 87 – 1073 К // *Журн. эксперим. и теор. физики*, **67**(3), сс. 1017-1022 (1974).
[28] Я.О. Шабловский. Термодинамические закономерности полиморфизма оксида бериллия // *Журн. физ. химии*, **84**(12), сс. 2211-2216 (2010).
[29] K.C. Mills. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*. London, Butterworths, 845 p. (1974).
[30] Е.Ю. Тонков. *Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении*. Наука, Москва, 280 с. (1983).
[31] Е.Ю. Тонков. *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*. В 2 т. Т. 1. Металлургия, Москва 464 с. (1988).
[32] Е.Ю. Тонков. *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*. В 2 т. Т. 2. Металлургия, Москва 358 с. (1988).
[33] E.Yu. Tonkov, E.G. Ponyatovsky. *Phase transformations of elements under high pressure*. (Advances in Metallic Alloys, Vol. 4). Boca Raton, FL: CRC Press, 392 p. (2005).
[34] A. Jayaraman, W. Klement, G. Kennedy. Phase diagrams of calcium and strontium at high pressures // *Physical Review*, **132**(4) pp. 1620-1624 (1963).
[35] A. Jayaraman. Solid-liquid and solid-solid transformations in the rare-earth metals at high pressures // *Physical Review*, **139**(3A), pp. A690-A696 (1965).
[36] D. Stephens. Phase diagram and compressibility of neptunium // Journal of Physics and Chemistry of Solids, **27** (8), pp. 1201 – 1204 (1966).
[37] W. Klement, A. Jayaraman, G. Kennedy. Phase transformations in uranium at high pressures // Physical Review, **129**(5), pp. 1971-1975 (1963).
[38] K. Kamigaki, J. Mizuki, S. Abe. High-pressure phase of Ag_2HgI_4 // *Solid State Ionics*, **3-4** (1), pp. 57-60 (1981).
[39] J. Clark, E. Rapoport. Effect of pressure on solid-solid transitions in some silver and cuprous chalcogenides // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **31**(2), pp. 247-254 (1970).
[40] G. Samara. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ // *Ferroelectrics*, **2**(1), pp. 277-289 (1971).
[41] G. Samara. Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO3 and SrTiO3 // *Physical Review*, **151**(2), pp. 378-386 (1966).
[42] S. Hayward., S.Redfern, H.Stone. Phase transitions in BaTiO3: a high-pressure neutron diffraction study // *Zeitschrift für Kristallographie*. **220**(8). PP. 735-739 (2005).
[43] A. Darnell, W. McCollum. Phase diagrams of the bismuth trihalides at high pressure // *The Journal of Physical Chemistry*, **72**(4), pp. 1327-1334 (1968).
[44] P. Bridgman. Change of phase under pressure. I. The phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve // *Physical Review*, **3**(3), pp. 153-203 (1914).
[45] M. Sprik, T. Hijmans, N. Trappeniers. The isotope effect in the phase diagram of solid methane: I. Proton NMR experiment // *Physica B+C*, **112**(3), pp. 285-294 (1982).
[46] C. Pistorius. Polymorphism in the anhydrous sulphates of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn to 140,000 bars and 750°C // *Zeitschrift für Kristallographie*, **116**(3 – 6), pp. 220-250 (1961).
[47] E. Rapoport, J. Clark, P. Richter. High-pressure phase relations of RbH_2PO_4, CsH_2PO_4 and KD_2PO_4 // *Journal of Solid State Chemistry*, **24**(3-4), pp. 423-433 (1978).
[48] K. Gesi, K. Ozawa, S. Hirotsu. Effect of hydrostatic pressure on the structural phase transitions in $CsPbCl_3$ and $CsPbBr_3$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **38**(2), pp. 463-466 (1975).
[49] E. Rapoport, C. Pistorius. Phase diagrams of the cuprous halides to high pressures // *Physical Review*, **172**(3), pp. 838-847 (1968).
[50] M. Franzblau, R. Gordon. The order-disorder transformation in Cu_3Au at high pressure // *Journal of Applied Physics*, **38**(1), pp. 103-110 (1967).

[51] C. Pistorius. Phase relations of $KClO_4$ and KBF_4 to high pressures // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **31**(2), pp. 385-389 (1970).
[52] J. Skalyo, B. Frazer, G. Shirane, W. Daniels. The pressure dependence of the transition temperature in KDP and ADP // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**(8), pp. 2045-2051 (1969).
[53] M. Mac`kowiak, J. Stankowski, B. Žekš, R. Blinc. Nuclear-quadrupole-resonance study of the ferroelectric phase transition in KH_2AsO_4 under high hydrostatic pressure // *Physical Review B*, **19**(3), pp. 1651-1656 (1979).
[54] E. Rapoport. Phase transformations and melting in KH_2PO_4 to 40 kbar // *The Journal of Chemical, Physics*, **53**(1), pp. 311-314 (1970).
[55] A. Heyns, C. Pistorius. Vibrational spectra and high-pressure polymorphism of KPF_6 // *Spectrochimica Acta. Part A*, **30**(1), pp. 99-116 (1974).
[56] R. Bradley, J. Grace, D. Munro. Studies on polymorphism at high pressure by means of x-ray diffraction in situ // *Zeitschrift für Kristallographie*, **120**(4- 5), pp. 349-358 (1964).
[57] T. Hikita, M. Kitabatake, T. Ikeda. Hydrostatic pressure effect on the phase transition of $K_2Mn_2(SO_4)_3$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **46**(2). pp. 695-696 (1979).
[58] C. Pistorius. Effect of pressure on the rhombohedral/cubic transitions of some lanthanide oxide fluorides // *Journal of the Less Common Metals*, **31**(1), pp. 119-124 (1973).
[59] M. Akaishi, S. Saito. The effect of high pressure on the order-disorder transition of Mg-Cd alloys // *Japanese Journal of Applied Physics*, **12(**11), pp. 1828-1829 (1973).
[60] C. Pistorius. Melting curves and phase transitions of the ammonium halides to 40 kbar // *Journal of Chemical Physics*, **50**(3), pp. 1436-1442 (1969).
[61] K. Gesi, K. Ozawa. Pressure-temperature phase diagram of ferroelectric ammonium bisulfate NH_4HSO_4 // *Journal of the Physical Society of Japan*, **43**(2), pp. 563-569 (1977).
[62] K. Gesi, K. Ozawa. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Ferroelectric $(NH_4)_2BeF_4$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **36**(5), p. 1496 (1974).
[63] K. Gesi, K. Ozawa. Hydrostatic-pressure effects on the dielectric properties of ferroelectric $AgNa(NO_2)_2$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **35**(1), pp. 199-203 (1973).
[64] G. Samara. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties of hydrogen-bonded ferroelectrics: $LiH_3(SeO_3)_2$ and $LiD_3(SeO_3)_2$ // *Physical Review*, **173**(2), pp. 605-613 (1968).
[65] E. Rapoport. Polymorphism and melting in the alkali nitrates to 40kb with some comments on the alkaline earth carbonates // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27**(8), pp. 1349-1363 (1966).
[66] C. Pistorius. Phase diagrams of sodium tungstate and sodium molybdate to 45 kbar // *Journal of Chemical Physics*, **44**(12), pp. 4532-4537 (1966).
[67] G. Samara. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the antiferroelectric perovskites: $PbZrO_3$ and $PbHfO_3$ // *Physical Review* B, **1**(9), pp. 3777-3786 (1970).
[68] W. Spillman, R. Leung, N. Tornberg, R. Lowndes. Pressure dependence of the transition in the ferroelectric arsenates // Ferroelectrics, **17**(1), pp. 383-385 (1977).
[69] B. Cleaver, J. Williams. The phase diagram of rubidium nitrate in the range 200 – 330°C and 0 – 1500 atm // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **29**(6), pp. 877-880 (1968).
[70] C. Pistorius. Phase diagrams to high pressures of the univalent azides // *Journal of Chemical Physics*, **51**(6), pp. 2604-2609 (1969).
[71] C. Pistorius. Phase diagrams to high pressures of the univalent azides belonging to the space group $D_{4h}^{18} - I\,4/mcm$ // *Journal of Chemical Physics*, **51**(6), pp. 2604-2609 (1969).
[72] S. Ghedia. *High pressure-high temperature investigations of solid oxides and fluorides*. Dissertation eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.). Fakultät Chemie der Universität Stuttgart. Stuttgart, 192 p. (2010).
[73] E. Rapoport, C. Pistorius. Orthorhombic-disordered rhombohedral transition in SrCO3 and BaCO3 to 40 kilobars // *Journal of Geophysical Research*, **72**(24), pp. 6353-6357 (1967).
[74] H. Arashi, M. Ishigame. Raman spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO_2 at high pressures // *Physica status solidi* (a), **71**(2), pp. 313-321 (1982).
[75] L. Liu. New high pressure phases of ZrO_2 and HfO_2 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **41**(4), pp. 331-334 (1980).
[76] C. Pistorius. Phase relations and structures of solids at high pressures // *Progress in Solid State Chemistry*, **11**(1), pp. 1-151 (1976).
[77] J. Akella, S. Vaidya, G. Kennedy. Melting of silver halides at high pressure // *Journal of Applied Physics*, **40**(7), pp. 2800-2805 (1969).
[78] E. Rapoport, C. Pistorius. Polymorphism and melting of ammonium, thallous, and silver nitrates to 45 kbar // *Journal of Chemical Physics*, **44**(4) pp. 1514-1519 (1966).
[79] C. Pistorius, J. Boeyens. Crystallographic aspects of the polymorphism of silver chromate and selenate at high pressures and temperatures // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **372**(2), pp. 263-267 (1970).

[80] W. Klement. Phase transitions in Ag_2O to 39 kbar // *Physica status solidi (a),* **39**(1), pp. K45-K48 (1977).
[81] C. Pistorius. Phase diagrams of silver sulfate, silver selenate, and silver chromate to 40 kbar // *Journal of Chemical Physics*, **46**(6), pp. 2167-2171 (1967).
[82] L. Cohen, W. Klement. High-low cristobalite transitions in SiO_2, $AlPO_4$ and $GaPO_4$ investigations by differential thermal analysis under hydrostatic pressures 6 kbar // Philosophical Magazine A, **39** (4), pp. 399 – 404 (1979).
[83] L. Cohen, W. Klement. Determination of the high-low inversion in berlinite ($AlPO_4$) to 6 kbar // *American Mineralogist*, **58**(7-8), pp. 796-798 (1973).
[84] S. Homam. Geothermobarometry of Al_2SiO_5: P-T stability field of aluminium silicate polymorphs // *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A,* **29**(A1), pp. 163-179 (2005).
[85] В.А. Киркинский, А.П. Ряпосов, В.Г. Якушев. Фазовая диаграмма трисульфида мышьяка до давления 20 килобар // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*, **3**(10), сс. 1931-1933 (1967).
[86] G. Samara, P. Richards. Low-temperature dielectric properties and phase transition in $BaMnF_4$ // *Physical Review B*, **14(**11), pp. 5073-5079 (1976).
[87] W. Evans, M. Lipp, H.Cynn et al. X-ray diffraction and raman studies of beryllium: static and elastic properties at high pressures // *Physical Review B*, **72**(9), pp. 094113-1 – 094113-6 (2005).
[88] P. Mirwald, G. Kennedy. The phase relations of calcium fluoride (fluorite) to 60 kbars and 1800°C // *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* **39**(8), pp. 859-861 (1978).
[89] S. Shim, T. Duffy, G. Shen. The stability and P–V–T equation of state of $CaSiO_3$ perovskite in the Earth's lower mantle // *Journal of Geophysical Research*, **105**(B11), pp. 25955-25968. (2000).
[90] V. Srivastava. Pressure dependence of ferromagnetic phase transitions of chromium chalcogenide spinels // Journal of Applied Physics, **40** (3), pp. 1017 – 1019 (1969).
[91] N. Yasuda, S. Fujimoto, K. Tanaka, T. Hachiga. Pressure and temperature dependence of dielectric properties of cadmium niobate // *Journal of Physics D: Applied Physics*, **17**(10), pp. 2069-2080 (1984).
[92] A. Schiwek, F. Porsch, W. Holzapfel. High temperature-high pressure structural studies of cerium // *High Pressure Research,* **22**(2), pp. 407-410 (2002).
[93] W. Bindloss Anomalous exchangestriction in ferromagnetic pyrite and chromium chalcogenide spinel compounds // *Journal of Applied Physics,*. **42**(4), pp. 1474-1475 (1971).
[94] D. Joshi, C. Karunakaran, S. Vaidya, M. Karkhanavala. High pressure semiconductor to metal transition in CrS and CrSe // *Materials Research Bulletin*, **12**(11), pp. 1111-1116 (1977).
[95] H. Nagasaki, I. Wakabayashi, S. Minomura. The pressure dependence of the lattice parameters of CrTe and CrSb // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**(10), pp. 2405-2408 (1969).
[96] J. Léger, J. Bastide. Variation de la température de Curie de Cr_3Te_4 sous très haute pression // *Physica status solidi (a),* **29**(1), pp. 107-113 (1975).
[97] Н.П. Гражданкина. Влияние высокого давления на магнитные свойства халькогенидов переходных металлов со структурой типа NiAs // *Физика и техника высоких давлений*, (1), сс. 43-53 (1980).
[98] K. Ozawa, T. Yoshimi, M. Irie, S. Yanagisawa. Effect of pressure on the Curie point of $Cr_{1-\delta}Te$ system with the pseudo-NiAs-type structure // *Physica status solidi (a),* **11**(2), pp. 581-588 (1972).
[99] P. Richter, C. Pistorius. Phase relations of $CsClO_4$ and $CsBF_4$ to high pressures // *Journal of Solid State Chemistry*, **3**(2), pp. 197-205 (1971).
[100] P. Richter, C. Pistorius. Pressure dependence of the CsCN I/II Transition // *Journal of Chemical Physics,* **54**(12), pp. 5436-5437 (1971).
[101] S. Clark. Effect of Pressure on the Melting Points of Eight Alkali Halides // *Journal of Chemical Physics,* **31(**6), pp. 1526-1531 (1959).
[102] A. Kingon, J. Clark, K. Gesi. High-pressure phase relations of CsD_2PO_4 // *Journal of Solid State Chemistry*, **38(**3), pp. 307-311 (1981).
[103] A. White, C. Pistorius. Melting and polymorphism of KHF_2, $RbHF_2$ and $CsHF_2$ to high pressures // *Journal of Chemical Physics*, **5** (9), pp. 431-4324 (1972).
[104] S. Hart, P. Richter, J. Clark, E. Rapoport. Phase transitions in CsH_2AsO_4 at high pressures and temperatures // *Journal of Solid State Chemistry*, **3** (3), pp. 302-307 (1981).
[105] E. Rapoport. Polymorphism and melting in the alkali nitrates to 40kb with some comments on the alkaline earth carbonates // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27**(8), pp. 1349-1363 (1966).
[106] P. Berastegui, S. Hull, S. Eriksson. A low-temperature structural phase transition in $CsPbF_3$ // *Condensed Matter*, **13**(22), pp. 5077-5088 (2001).
[107] V. Brandwijk, D. Jongejan. The effect of pressure on A_2BX_6 halides, contrary to the effect of pressure on ABX_3 halides // *Materials Research Bulletin*, **7**(7), pp. 635-639 (1972).
[108] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Y. Takagi. Dilatometric and pressure studies of phase transitions in $CsSrCl_3$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **41**(6), pp. 2001-2004 (1976).

[109] O. Ohtaka, H. Takebe, H. Arima, A. Yoshiasa, Y. Katayama. Phase relations of CuBr under high pressure and temperature // *SPring-8 User Experiment Report (Japan synchrotron radiation research institute, Users office),* № 9, (2002A), pp. 89-98, (2002).

[110] T. Kanomata, H. Ido, T. Kaneko. Effect of pressure on Curie temperature of chalcogenide spinels $CuCr_2X_4$ (X=S, Se and Te) // *Journal of the Physical Society of Japan,* **29**(2), pp. 332-335 (1970).

[111] Ohtaka O., Kubo K., Arima H. et al. Phase relations and structures of CuI phases at high pressures and temperatures // *Proceedings of Joint 20th AIRAPT and 43th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*. Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (Germany), June 27th – July 1st, Ed. by E. Dinjus & N. Dahmen. Vol. 10. PP. 42-43 (2005).

[112] T. Ahrens, K. Holland, G. Chen. Phase diagram of iron // *Geophysical Research Letters,* **29**(7), pp. 1150-1153 (2002).

[113] А.Г. Гаврилюк., И.А. Троян, И.С. Любутин, С.Г. Овчинников, В.А. Саркисян. Магнитные свойства при высоком давлении и P-T фазовая диаграмма бората железа $FeBO_3$ // *Журнал экспериментальной и теоретической физики,* **127**(4), сс. 780-789 (2005).

[114] D. Stephens The phase diagrams of praseodymium, europium, gadolinium and ytterbium // *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* **26**(6), pp. 943-948 (1965).

[115] C. Pistorius. Effect of pressure on the rhombohedral/cubic transitions of some lanthanide oxide fluorides // *Journal of the Less Common Metals,* **31**(1), pp. 119-124 (1973).

[116] R. Shannon, A. Sleight. Synthesis of new high-pressure pyrochlore phases // *Inorganic Chemistry,* **7**(8), pp. 1649-1651 (1968).

[117] А.М. Широков, В.П. Мылов, А.И. Баранов Т.М. Прохорцева. Влияние гидростатического давления на фазовый переход в молибдате гадолиния // *Физика твёрдого тела,* **13**(10) сс. 3108 – 3110 (1971).

[118] Л.Г. Хвостанцев, В.А. Сидоров, Л.Е. Шелимова и др. p-T диаграмма телурида германия // *Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах*. Под ред. М.Е. Дрица. Москва: Наука, СС. 29 – 34 (1985).

[119] W. Klement, L. Cohen. Phase relations of HgI_2 at pressures < 0,7 GPa studied by differential thermal analysis especially the red ↔ yellow transition // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases,* **80**(7), pp. 1831-1840 (1984).

[120] В.И. Сорокин, С.С. Бокша, Т. В. Ушаковская. Фазовая P–T-диаграмма HgS // *Геохимия,* № 1, сс. 132 – 136 (1984).

[121] J. Tedenac, G. Brun, B. Liautard, R. Marin-Ayral, A. Haidoux. Phase equilibria in multicomponent chalcogenides. Application of phase diagrams in semiconductor science // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* **36**(1-2), pp. 3-14 (1997).

[122] E. Rehaber, H. Fischer, W. Dultz. Raman-spectroscopic studies of the soft mode in Hg_2Cl_2 and Hg_2Br_2 under hydrostatic pressure // *Physical Review B,* **25**(9), pp. 5889-5894 (1982).

[123] S. Fujimoto, N. Yasuda, S. Kameyama. Pressure effect on the phase transitions of the superionic conductors KAg_4I_5 and $NH_4Ag_4I_5$ // *Journal of Physics D: Applied Physics,* **13**(5), p. L95 (1980).

[124] A. Heyns, C. Pistorius. Vibrational spectra, high-pressure polymorphism and force constants of $KAsF_6$ // *Spectrochimica Acta. Part A,* **31**(9-10), pp. 1293-1301 (1975).

[125] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Y. Takagi. Optical and dilatometric studies of $KCaCl_3$ and $RbCaCl_3$ crystals // *Journal of the Physical Society of Japan,* **46**(4), pp. 1240-1244 (1979).

[126] P. Bridgman. Polymorphic transformations of solids under pressure // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences,* **51**(2), pp. 55-124 (1915).

[127] А.М.Широков, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. Влияние высокого давления на фазовые переходы в кристаллах семейства щелочных тригидроселенитов // *Известия Академии наук СССР. Серия физическая,* **35**(9), сс. 1903-1907 (1971).

[128] P. Bridgman Polymorphism at high pressures // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences,* **52**(3), pp. 91-187 (1916).

[129] K. Gesi, K. Ozawa, Y. Makita. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in $KH_3(SeO_3)_2$ // *Japanese Journal of Applied Physics,* **1** (12), pp. 196-1963 (1973).

[130] B. Okai, J. Yoshimoto. Pressure dependence of the structural phase transition temperature in $SrTiO_3$ and $KMnF_3$ // *Journal of the Physical Society of Japan,* **39**(1), pp. 162-165 (1975).

[131] E. Rapoport. Phase diagrams of sodium nitrite and potassium nitrite to 40 kbar // *Journal of Chemical Physics, 45(8), pp. 2721-2728 (1966).*

[132] E. Rapoport, G. Kennedy. The phase diagram of KNO_3 to 40 kbars // *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* **26**(12), pp. 1995-1997 (1965).

[133] C. Pistorius, J. Van Rensburg. Sub-solidus relations in the system KF–PbF_2 to high pressures // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,* **383**(2), ss. 204-210 (1971).

[134] C. Pistorius, J. Clark, E. Rapoport. Melting and polymorphism of potassium cyanide and thiocyanate to 44 kbar // *Journal of Chemical Physics,* **48**(11), pp. 5123-5131 (1968).

[135] A. Heyns, C. Pistorius. Polymorphism, high-pressure phase diagram and vibrational spectra of $KSbF_6$ // *Spectrochimica Acta. Part A,* **32**(3), pp. 535-545 (1976).

[136] W. Klement, L. Cohen. Solid-solid and solid-liquid transitions in K_2CO_3, Na_2CO_3 and Li_2CO_3 // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie,* **79**(4), pp. 327-334 (1975).

[137] C. Pistorius, E. Rapoport. Polymorphism of potassium sulphate, selenate and chromate to 40 kbar // *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* **30**(1), pp. 195-201 (1969).

[138] P. Wong. Pressure-induced configuration distortion and phase transition in $K_2Hg(CN)_4$ investigated by raman scattering // *Physical Review B,* **23**(1), pp. 375-382 (1981).

[139] S. Kashida, H. Kaga. Effect of hydrostatic pressure on the successive phase transitions in $K_2PbCu(NO_2)_6$ // *Journal of the Physical Society of Japan,* **44**(3), pp. 930-932 (1978).

[140] W. Press, C. Majkrzak, J. Axe, J. Hardy, N. Massa, F. Ullman. Effect of hydrostatic pressure on the incommensurate phase of K_2SeO_4 // *Physical Review B,* **22**(1), pp. 332-35 (1980).

[141] C. Dimitropoulos, J. Pelzl. Pressure dependence of phase transitions in K_2SnCl_6 from NQR frequency measurements // *Solid State Communications*, **44**(6), pp. 849-851 (1982).

[142] T. Hikita, M. Kitabatake, T. Ikeda. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions of langbeinite-type crystals // *Journal of the Physical Society of Japan,* **49**(4), pp. 1421-1428 (1980).

[143] P. Richter, J. Clark. The phase diagram of K_3FeF_6 to 35 kbar and 600ºC // *Zeitschrift für Naturforschung.* **32b**(4), ss. 413-415 (1977).

[144] P. Richter, C. Pistorius. Phase diagrams of K_3YF_6 and K_3SmF_6 to 35 kbar and 900 ºC // *High Temperatures-High Pressures,* **8**(1), pp. 53-58 (1976).

[145] G. Errandonea, H. Savary. Raman scattering study of the ferroelastic transition of LaP_5O_{14} under hydrostatic pressure // *Physical Review B,* **24**(3), pp. 1292-1297 (1981).

[146] Y. Filinchuk. *Light metal hydrides under non-ambient conditions: probing chemistry of diffraction?* // High-pressure crystallography. From fundamental phenomena to technological applications. Ed. by E. Boldireva & P. Dera. Springer, the Netherlands.PP. 28-292(2010).

[147] К.С. Александров, Л.И. Жеребцова, И.М. Искорнев, А.И. Круглик, О.В. Розанов, И.Н. Флёров. Исследование структурных и физических свойств двойного сульфата цезия и лития // *Физика твердого тела*, **22**(12), сс. 3673-3677 (1980).

[148] H. Shimizu, A. Oguri, N. Yasuda, S. Fujimoto. Effects of hydrostatic pressure on the I – II phase transition in an improper ferroelectric NH_4LiSO_4 // *Journal of the Physical Society of Japan,* **45**(2), pp. 565-570 (1978).

[149] C. Pistorius. Phase diagrams of lithium sulphate, selenate and chromate to 40 kbar // *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* **28**(9), pp. 1811-1819 (1967).

[150] M. Wada, H. Orihara, M. Midorikawa, A. Sawada, Y. Ishibashi. Pressure effect on the ferroelectric phase transiton in $Li_2Ge_7O_{15}$ // *Journal of the Physical Society of Japan,* **50**(9), pp. 2785-2786 (1981).

[151] J. Hauck, M. Rosenhauer. Über die Struktur und das Hochdruckverhalten des β-Li_6UO_6 // *Zeitschrift für Naturforschung,* **31b**(8), ss. 1053-1057 (1976).

[152] F. Boyd, J. England, B. Davis. Effects of pressure on the melting and polymorphism of enstatite, $MgSiO_3$ // *Journal of Geophysical Research*, **69**(10), pp. 2101-2109 (1964).

[153] G. Nover, G. Will, R Waitz. Pressure induced phase transition in Mg_2GeO_4 as determined by frequency dependent complex electrical resistivity measurements // *Physics and Chemistry of Minerals,* **19**(3), pp. 133-139 (1992).

[154] B. Hensen. Determination of the olivine-spinel transition in magnesium germanate (Mg_2GeO_4) up to 20 kilobars and 1300°C // *Physics of The Earth and Planetary Interiors,* **14**(2), pp. P3-P5 (1977).

[155] E. Rapoport, G. Kennedy. Phase diagram of manganese to 40 kbars // Journal of Physics and Chemistry of Solids, **27** (1), pp. 93 – 98 (1966).

[156] Л.Ф. Верещагин. *Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении* / Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина. Москва: Наука, С. 136 (1979).

[157] R. Stevenson. Phase transitions in the ammonium halides // *Journal of Chemical Physics,* **34**(5), pp. 1757-1762 (1961).

[158] T Fukami., H. Ninomiya, R Chen. Crystal structure and a new phase transition of $(ND_4)_3D(SO_4)_2$ in high temperature phase // *Solid State Ionics,* **98**(1-2), pp. 105-111 (1997).

[159] K. Gesi, K. Ozawa, T. Osaka, Y. Makita. Pressure-temperature phase diagram of $(ND_4)_3D(SO_4)_2$ // *Journal of the Physical Society of Japan,* **44**(2), pp. 689-690 (1978).

[160] P. Richter, C. Pistorius. Phase relations of NH_4ClO_4 and NH_4BF_4 to high pressures // *Journal of Solid State Chemistry,* **3**(3), pp. 434-439 (1971).

[161] В.С. Красиков, Л.И. Жеребцова, М.П. Зайцева. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы сегнетоэлектрика NH_4HSeO_4 // *Физика твёрдого тела,* **23**(1), сс. 289-291 (1981).

[162] H. Shimizu, H. Yamada, N. Yasuda, S. Fujimoto. Effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric phase transition in NH_4IO_3 // *Physica status solidi (a),* **51**(2), pp. K121-K124 (1979).

[163] P. Bridgman. Polymorphic changes under pressure of the univalent nitrates // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, **51**(12), pp. 581 – 625 (1916).
[164] Жеребцова Л.И., Куковинец Т.И. *Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле* $(NH_4)_2ZnCl_4$ // Кристаллография. **27**(4). СС. 803-804. 1982.
[165] K. Gesi. Dielectric study of the phase transitions in $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ at low temperatures // *Japanese Journal of Applied Physics*, **19**(6), pp. 1051-1053 (1980).
[166] K. Gesi, K. Ozawa. Pressure-temperature phase diagram of triammonium hydrogen disulfate $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **43**(2), pp. 570-574 (1977).
[167] K. Gesi. Pressure-induced ferroelectricity in $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **43**(6), pp. 1941-1948 (1977).
[168] K. Gesi. Ferroelectric phase transition in triammonium hydrogen diselenate $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **42**(5), pp. 1785-1786 (1977).
[169] M. Stock, W. Dultz. Raman spectroscopic studies of the crystalline phases of NaCN and KCN at pressures up to 55 kbar // *Physica status solidi (a)*, **53**(1), pp. 237-241 (1979).
[170] W. Dultz, H. Krause, L. Winchester. The raman spectrum of NaCN under hydrostatic pressure // *Journal of Chemical Physics*, **67**(6), pp. 2560-2566 (1977).
[171] P. Bridgman. Polymorphic transitions of 35 substances to 50,000 kg/cm^2 // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, **72**(2), pp. 45-136 (1937).
[172] A. Shirokov, L. Shuvalov, N. Ivanov. Phase transitions in $Na(D_xH_{1-x})_3(SeO_3)_2$ crystals under high pressure // *Physics Letters A*, **29**(9), pp. 559-560 (1969).
[173] D. Adams, S. Sharma. Spectroscopy at very high pressures: infrared study of the high pressure phase transitions in $NaNO_2$ and KNO_2 // *Chemical Physics Letters*, **36**(3), pp. 407-409 (1975).
[174] C. Pistorius. The phase diagram of NaOH to 40 kilobars // *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Neue Folge*, **65**(1-4), pp. 51-61 (1969).
[175] A. Heyns, C. Pistorius, W. Richter, J. Clark. High-pressure phase diagram and vibrational spectra of $NaPF_6$ // *Spectrochimica Acta. Part A*, **34**(3), pp. 279-286 (1978).
[176] C. Pistorius. Phase diagrams of sodium sulfate and sodium chromate to 45 kbar // *Journal of Chemical Physics*, **43**(8), pp. 2895-2898 (1965).
[177] C. Pistorius. Polymorphism of Na_2SeO_4 to 40 kbar // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**(3), pp. 449-451 (1967).
[178] C. Pistorius. Polymorphism and stability of some sodium cryolites to high pressures // *Journal of Solid State Chemistry*, **13**(3), pp. 208-214 (1975).
[179] K. Asaumi, S. Kojima, T. Nakamura. Effect of the hydrostatic pressure on the ferroelastic NdP_5O_{14} // *Journal of the Physical Society of Japan*, **48**(4), pp. 1298-1306 (1980).
[180] J. Leger, C. Susse, R. Epain, B. Vodar. Variation de la temperature de Curie du nickel sous l'effet de la pression jusqu'a 60 kilobars // *Solid State Communications*, **4(**5), pp. 197-199, (1966).
[181] A. Sawaoka, C. Tomizuka. Effect of hydrostatic pressure on the cooperative Jahn-Teller phase transition temperature of $NiCr_2O_4$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **36**(3), pp. 912 (1974).
[182] T. Kaneko, H. Yoshida, S. Abe, K. Kamigaki. Pressure effect on the Curie point of the Heusler alloys Ni_2MnSn and Ni_2MnSb // *Journal of Applied Physics*, **52**(3), pp. 20460-2048 (1981).
[183] N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino, Y. Inuishi. Hydrostatic pressure effect on phase transitions of $PbHPO_4$ and $PbHAsO_4$ // *Japanese Journal of Applied Physics*, **17**(2), pp. 437-438 (1978).
[184] W. White, F. Dachille, R. Roy. High-pressure–High-temperature polymorphism of the oxides of lead // *Journal of the American Ceramic Society*, **44**(4), pp. 170-174 (1961).
[185] M. Midorikawa, H. Kashida, Y. Ishibashi. Thermal expansion and pressure-temperature phase diagrams of $Pb_3(VO_4)_2$ and $Pb_3(PO_4)_2$ crystals // *Journal of the Physical Society of Japan*, **50**(5), pp. 15929-1594 (1981).
[186] J. Kirk, L. Cross, J. Dougherty. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric $Pb_5Ge_3O_{11}$ // *Ferroelectrics*, **11**(1), pp. 439-443 (1976).
[187] D. Stephens. The phase diagram of plutonium // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **24**(10), pp. 1197-1202 (1963).
[188] R. Liptai, R. Friddle. The phase diagram of plutonium at pressures up to 75 kbar // *Journal of the Less Common Metals*, **10**(4), pp. 292-294 (1966).
[189] B. Baer, H. Cynn, V. Iota, C. Yoo, G. Shen. Phase diagram and equation of state of praseodymium at high pressures and temperatures // *Physical Review B*, **67**(13), pp. 134115-1-134115-7 (2003).
[190] J. Bradley, P. Greene. Relationship of structure and ionic mobility in solid MAg_4I_5 // *Transactions of the Faraday Society*, **63**, pp. 2516-2521 (1967).
[191] K. Müller, W. Berlinger, J. Buzaré, J. Fayet. Shift of the first-order transition in $RbCaF_3$ under hydrostatic pressure // *Physical Review B*, **21**(5), pp. 1763-1765 (1980).

[192] K. Gesi, K. Ozawa. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in ferroelectric $RbHSO_4$ and $RbDSO_4$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **38**(2), pp. 459-462 (1975).

[193] K. Elisbihani, H. Gibhardt, G Eckold. Switching behaviour of modulated ferroelectrics I: kinetics of the field-induced lock-in transition of Rb_2ZnCl_4 // *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**(17), pp. 3168-3175 (2009).

[194] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, H. Mao, R Hemley. Crystal structure of sulfur and selenium at pressures up to 160 GPa // *High Pressure Research*, **25**(1), pp. 17-33 (2005).

[195] O. Degtyareva, E. Hernández, J. Serrano, M. Somayazulu, H. Mao, E. Gregoryanz, R Hemley. Vibrational dynamics and stability of the high-pressure chain and ring phases in S and Se // *Journal of Chemical Physics*, **126**(8), pp. 084503-1-084503-11 (2007).

[196] I. Aleksandrova. Radiospectroscopical study of incommensurate phases in ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **24** (1), pp. 135-141 (1980).

[197] A. Wu, E. Whalley. Phase diagram of antimony pentachloride to 43 kbar // *Journal of Chemical Physics*, **71**(7), pp. 2793-2796 (1979).

[198] А.Н. Зисман, В.Н. Качинский, В.А. Ляховицкая, С.М. Стишов. Дилатометрическое исследование критических явлений при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в сульфоиодиде сурьмы SbSI // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, **77**(2 (8)), сс. 640-651 (1979).

[199] Н.П. Качалов, А. Орлюкас, И.Н. Поландов, И. Григас. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в полупроводниковом сегнетоэлектрике Sb_2S_3 // *Физика твёрдого тела*, **17**(6), сс. 1790-1792 (1975).

[200] G. Shen, L. Dubrovinsky, M. Rivers, S. Sutton. High pressure induced phase transformation of SiO_2 and GeO_2: difference and similarity // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **65**(8-9), pp. 1537-1545 (2004).

[201] G. Shen, L.S. Dubrovinsky, M. Rivers, S. Sutton. High pressure induced phase transformations of SiO_2 and GeO_2 difference and similarity // Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65** (12), pp. 1537 – 1545 (2004).

[202] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Y. Takagi. Hydrostatic pressure effect on $Sm_2(MoO_4)_3$ // *Journal of the Physical Society of Japan*, **37**(6), pp. 1583-1584 (1974).

[203] И.Н. Николаев, В.П. Марьин, В.Н. Панюшкин, Л.С. Павлюков. Фазовый переход α→β-Sn под давлением // *Физика твёрдого тела*, **14**(8), сс. 2337-2339 (1972).

[204] Yu. Tyagur. The peculiarities of ferroelectric p-T phase diagram of $Sn_2P_2S_6$ crystals // *Ferroelectrics*, **211**(1), pp. 299-308 (1998).

[205] P. Mirwald, G. Kennedy. Phase relations for SrF_2 to 50 kbars and 1900ºC and its compression to 40 kbars at 25ºC // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **41**(10), pp. 1157-1160 (1980).

[206] A. Hushur, G. Shabbir, J. Ko, S. Kojima. The phase transitions of ferroelectric $Sr_2Ta_2O_7$ crystals by MDSC, Brillouin and dielectric spectroscopy // *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(7), pp. 1127-1131 (2004).

[207] В.В. Казаков, Р.М. Рахманкулов, Ю.П. Удалов, А.В. Ружников, Э.В. Бурсиан. Аномальная зависимость температуры фазового перехода от давления в слоистом сегнетоэлектрике $Sr_2Ta_2O_7$ // *Физика твёрдого тела*, **23**(11), сс. 3449-3450 (1981).

[208] F. Di Salvo, R. Maines, J. Waszczak, R. Schwall. Preparation and properties of $TaSe_2$ // *Solid State Communications*, **14**(6), pp. 497-501 (1974).

[209] А.М. Широков, В.П. Мылов, Т.М. Полховская. Влияние гидростатического давления на фазовый переход в молибдате тербия // *Кристаллография*, **22**(3), С. 643 (1977).

[210] A. Jayaraman, W. Klement, R. Newton, G. Kennedy. Fusion curves and polymorphic transitions of the group III elements – aluminum, gallium, indium and thallium – at high pressures // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **24**(1), pp. 7-18 (1963).

[211] J. Clark, C. Pistorius. Phase relations of $TlClO_4$ and $TlBF_4$ to high pressures // *Journal of Solid State Chemistry*, **7**(4), pp. 353-359 (1973).

[212] N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Asano, H. Shimizu, K. Yoshino, Y. Inuishi. Pressure effect on the dielectric properties of TlH_2PO_4 and TlD_2PO_4 // *Japanese Journal of Applied Physics*, **18**(8), pp. 1607-1608 (1979).

[213] S. Ríos, M. Quilichini, K. Knorr, G. André. Study of the (P, T) phase diagram in TlD2PO4 // *Physica B: Condensed Matter*, **266**(4), pp. 290-299 (1999).

[214] C. Pistorius, J. Clark. Effect of pressure on the polymorphism and melting points of the thallous halides // *Physical Review*, **173**(3), pp. 692-699 (1968).

[215] G. Samara, L. Walters, D. Northrop. Polymorphism, compressibility and thermal expansion of thallous iodide // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**(10), pp. 1875-1883 (1967).

[216] И.М. Искорнев, И.Н. Флёров. Калориметрическое исследование кристалла $TlMnCl_3$ под давлением // *Физика твёрдого тела*, **20**(3), сс. 850-853 (1978).

[217] P.W. Bridgman. Polymorphic changes under pressure of the univalent nitrates // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, **51**, pp. 581-603 (1916).

[218] C. Pistorius, J. Clark. High-pressure phase boundaries of Tl_2CO_3 and Rb_2CO_3 // *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Neue Folge*, **68**(3-6), pp. 157-166 (1969).

[219] C. Berglund, A. Jayaraman. Hydrostatic-pressure dependence of the electronic properties of VO_2 near the semiconductor-metal transition temperature // *Physical Review*, **185**(3), pp. 1034-1039 (1969).

[220] Y. Fukai, K. Watanabe, A. Fukizawa. Effect of pressure on the phase transition in V_2H and V_2D // *Physics Letters A*, **90**(8), pp. 429-431 (1982).

[221] S. Populoh. *Investigation of the Mott transition in V_2O_3 by means of ultrasound and thermopower experiments*. Thèse de doctorat de l'université Paris SUD (Paris XI). 120 p. (2009).

[222] D. McWhan, T. Rice. Critical pressure for the metal-semiconductor transition in V_2O_3 // *Physical Review Letters*, **22**(17), pp. 887-890 (1969).

[223] Н.А. Бенделиани. Полиморфизм оксифторидов скандия, иттрия и редкоземельных металлов при высоком давлении // *Доклады Академии наук СССР*, **223**(5), сс. 1112-1114 (1975).

[224] Э.Я. Атабаева, Н.А. Бенделиани. Фазовые равновесия в YOF при высоком давлении // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*, **16**(9), сс. 1642-1645 (1980).

[225] A. Jayaraman. Fusion curve of europium, fusion, and fcc-bcc transformation in ytterbium at high pressures // *Physical Review*, **135**(4A), pp. A1056-A1059 (1964).

[226] Y. Hao, L. Zhang, X. Chen, L. Cai, Q. Wu, D.Alfè. Phase diagram of zirconium // *Physical Review B*, **78**(13), pp. 134101-1-134101-4 (2008).

[227] J. Eckert, C. Fincher, I. Heilmann. Neutron scattering study of the phase transition in s-triazine at high pressure // *Solid State Communications*, **41**(11), pp. 839-842 (1982).

[228] M. Krauzman, R. Pick, N. Le Calvé, B. Pasquier. Raman spectra and reentrant phase diagram of malononitrile $CH_2(CN)_2$ *// Journal de Physique*, **44**(7), pp. 849-858 (1983).

[229] I. Peral, G. Madariaga, A. Pérez-Etxebarria, T. Breczewski. X-ray diffraction study of the phase transitions of $(CH_3)_4NCdCl_3$ between 293 and 80 K: a quantitative analysis of the ferroelastic domains distribution below 118 K // *Acta Crystallographica. Section B*, **56**(2), pp. 215-225 (2000).

[230] P. Peercy, B. Morosin, G. Samara. Phase transitions in $(CH_3)_4NMnCl_3$ (TMMC) and related compounds // *Physical Review B*, **8**(7), pp. 3378-3388 (1973).

[231] G. Samara, D. Semmingsen. Effects of pressure on the dielectric properties and phase transitions of the 2-D antiferroelectric squaric acid: $H_2C_4O_4$ and $D_2C_4O_4$ // *Journal of Chemical Physics*, **71**(3), pp. 1401-1407 (1979).

[232] K. Lee, J. Seo, Y. Hwang, H. Kim, C. Lee, K. Nishiyama. Raman spectroscopic study of the antiferroelectric phase transition in the layered squaric acid ($H_2C_4O_4$) // *Journal of the Korean Physical Society*, **54**(2), pp. 853-857 (2009).

[233] Handbook of Chemistry & Physics. 84th edition. Ed. by D. Lide. CRC Press, Boca Raton, FL (2003).

[234] Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. *Константы неорганических веществ*. Дрофа, Москва, 685 с. (2006).

[235] Я.О. Шабловський. Кристалохімія і термодинаміка структурного поліморфізму неорганічних сполук: сучасний стан // *Фізіка і хімія твердого тіла*, **11**(3), сс. 631-645 (2010).

[236] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах.* Металлургия, Москва, 384 с. (1989).

[237] Hultgren R., Desai P., Hawkins D., Gleiser M., Kelley K. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Ed. by Hultgren P. American Society for Metals: Ohio, Metals park, 636 p. 1973.

[238] D. Wagman. The NBS tables of chemical thermodynamic properties // *Journal of physical and chemical reference data*, **11**(2) (Supplement), 392 p. (1982).

[239] М.А. Филянд, Е.М. Семенова. Свойства редких элементов. Металлургия, Москва, 912 с. (1964).

[240] С.Н. Ульянов. *Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах.* Автореф. дис. канд. техн. наук. ИВТ АН СССР, Москва, 22 с. (1984).

[241] M. Bran, R. Kohlhaas. Die spezifische Wärme von Eisen, Kobalt und Nickel im Bereich hoher Temperaturen // *Physica status solidi (b)*, **12**(1), pp. 429-444 (1965).

[242] P. Desai. Thermodynamic properties of iron and silicon // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **15**(3), pp. 967-983 (1986).

[243] P. Desai. Thermodynamic properties of manganese and molybdenum // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **16**(1), pp. 91-108 (1987).

[244] A.A. Kurichenko, A.D. Ivliev, V.E. Zinoviev. Thermal and kinetic properties of light rare earth metals near high temperature structural transition points // *Solid State Communications*, **56**(12), pp. 1065-1068 (1985).

[245] А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева // *Теплофизика высоких температур*, **24**(3), сс. 493-499 (1986).