

ЯВЛЕНИЯ АВТОКАТАЛИЗА, ИМПЕДАНСА И ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА НА УСКОРЕНИЕ И ЗАМЕДЛЕНИЕ ОБРАТИМЫХ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ

Е. С. Воронцов

ОГЛАВЛЕНИЕ

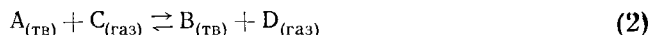
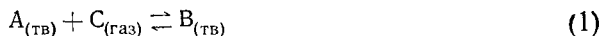
I. Введение	167
II. Автокатализ, его механизм	169
III. Катализ твердым продуктом	178
IV. Явление импеданса	182
V. Деблокирование исходной твердой фазы	183
VI. Правило Пиллинга — Бедвортса и принцип ускорения или замедления обратимых топохимических реакций с участием твердых и газообразных реагентов	185

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние два — три десятилетия наметились существенные успехи в химии твердого тела¹⁻¹⁶.

Необходимо, однако, отметить, что многие вопросы кинетики и механизма гетерогенных реакций с участием твердых фаз находятся лишь в начальной стадии разработки. Кроме того, развитие исследований и накопление экспериментального материала диктуют необходимость пересмотра или уточнения классических представлений в этой области.

В настоящем обзоре рассмотрены важнейшие кинетические особенности реакций типа:



К первому типу реакций относятся процессы окисления, сульфидирования, селенирования и галогенирования металлов, гидратации и карбонизации окислов, а также обратные им превращения.

Ко второму типу относятся многочисленные реакции восстановления металлов из окислов газообразными восстановителями и обратные им процессы, а также некоторые другие взаимодействия.

Реакции (1) и (2) гетерогенны, протекают на границе раздела фаз. Поэтому физическое состояние и топография поверхностей исходной твердой фазы А, а также продукта В играют очень большую роль в кинетике рассматриваемых процессов.

Собственно химический акт осложнен рядом сопутствующих ему физических явлений: перестройкой кристаллических решеток взаимодейст-

вующих фаз, их рекристаллизацией и спеканием, диффузией реагента С и продукта D в газовой среде, их движением через поры и трещины твердых фаз А и В, адсорбцией и десорбцией газов, подводом и отводом тепла. Поэтому анализируемые процессы могут протекать как в кинетическом, так и в диффузионном режимах.

При рассмотрении кинетики реакций (1) и (2), протекающих в изотермических условиях — это наиболее часто встречающийся технологический вариант — выделим две особенности, которые получили наименование «автокатализа» и «импеданса».

Автокатализ проявляется в том, что реакция, начавшись после некоторого индукционного периода, развивается с нарастающей скоростью, и лишь на более глубоких стадиях в результате убыли количества исходных веществ наблюдается постепенное затухание процесса. Графически накопление продукта автокаталитической реакции можно описать S-образной кривой, а математически связь между степенью завершенности процесса (α) и временем (t) может быть выражена, например, уравнением Колмогорова — Ерофеева¹⁷:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3)$$

Самоускорение реакции и максимум скорости на кинетической кривой обнаружены экспериментально в многочисленных исследованиях^{18–27}.

Не менее интересной особенностью взаимодействий (1) и (2) следует считать также и то, что возникновение продукта В приводит к пространственному разделению реагентов, к появлению затруднений в протекании процесса, которые нарастают по мере накопления твердого продукта. Это явление получило название импеданса. Затруднения в протекании реакции могут возникнуть уже в самом ее начале, и тогда в последующем скорость будет монотонно убывать (если, конечно, не будет никаких скачков в изменении самой природы процесса, его режима или физического состояния взаимодействующих фаз). Математическое описание торможения процесса во времени дается либо параболической, либо логарифмической зависимостью^{28, 29}:

$$\delta^n = kt \quad (4)$$

$$\delta = \ln(kt), \quad (5)$$

где δ — толщина слоя продукта, t — время, n — показатель параболы.

Несмотря на обилие экспериментального материала, природа и механизм автокатализа до сих пор остаются полностью не раскрытыми. В литературе на этот счет имеются противоречивые толкования^{30–33}. Образование экстремальных явлений на кинетических кривых допускает различные объяснения¹³. Большой экспериментальный материал по импедансу в достаточной мере не обобщен.

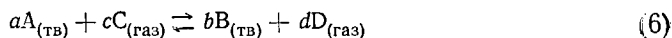
Настоящая работа имеет своей целью вскрыть некоторые противоречия в толковании механизма автокатализа и импеданса. Сопоставление этих явлений в одном обзоре должно помочь более глубокому пониманию их природы и механизма. Анализ экспериментального материала, накопившегося в рассматриваемой области за последние десятилетия, позволяет сформулировать более широкий эмпирический принцип по сравнению, например, с существующим с 1923 г. правилом Пиллинга — Бедвортса³⁴.

II. АВТОКЛАВ, ЕГО МЕХАНИЗМ

Обычно ускорение в протекании реакций (1) и (2) связывают с ростом в ходе процесса межфазной поверхности А—В. В соответствии с теорией зарождения и роста новой фазы, разработанной в трудах Гиббса, Фольмера, Френкеля, Рогинского и других, принято считать, что после образования зародышей новой фазы В дальнейшее течение реакции локализуется на поверхности раздела фаз А и В³⁵. Процесс развития от зародышей в глубь образца. Математическое описание такого механизма дано Тодесом. Если частица очень мала, то зародыш может прорасти ее всю раньше, чем возникнет второй зародыш — это случай моноклеарного превращения в топохимической реакции³⁶.

Ясно, что превращения типа (1) или (2), начавшись на поверхности плотного кристалла, распространяются в его глубину. Вместе с тем, обоснование роли межфазной поверхности А—В в автокатализе, дегазация модели этой поверхности и ее распространение на любые виды топохимических превращений вызывают ряд противоречий и поэтому нуждаются в пересмотре и уточнениях.

Например, Есин и Гельд, опираясь на исследования Лэнгмюра, при обсуждении механизма процесса восстановления металла из окисла газообразным восстановителем дают следующее обоснование роли межфазной поверхности А—В³⁷. Для реакции



принято считать, что скорости прямого (V_1) и обратного (V_2) превращений зависят от величины общих поверхностей твердых фаз:

$$V_1 = k_1 S_A p_C^c \quad (7)$$

$$V_2 = k_2 S_B p_D^d \quad (8)$$

При достижении равновесия $V_1 = V_2$ и

$$k_1 S_A p_C^c = k_2 S_B p_D^d \quad (9)$$

откуда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{S_B p_D^d}{S_A p_C^c} \quad (10)$$

Из (10) следует, что константа равновесия (K) зависит от соотношения общих поверхностей твердых фаз, а это противоречит опыту.

Авторы монографии³⁷ для устранения этого «противоречия» делают вывод, что реакции газов С и D с твердыми телами А и В осуществляются не по всей поверхности каждой из фаз, а только на границе их соприкосновения. Такая локализация процесса в узкой контактной зоне двух твердых фаз имеет, по их мнению, ряд преимуществ.

Однако следовало бы иметь в виду, что появление твердого продукта может вызвать диффузионные затруднения и перевести процесс из кинетической области в диффузионную. В этом случае кинетические закономерности должны терять силу, уступая место для действия законам диффузии. Применение закона действия масс для реакций типа (1) и (2) в его обычной кинетической форме возможно лишь тогда, когда взаимодействие газа с твердыми фазами не осложнено ни внешней, ни внутренней диффузией. Это значит, что газовая фаза достаточно интенсивно

перемешивается и имеет свободный доступ к поверхности твердых реагентов, то есть, доставка молекул С и D к веществам А и В не лимитирует реакцию.

Кроме того, надо учитывать, что по мере приближения к равновесию трудности возникновения новой фазы становятся все более существенными. Размер критического зародыша обратно пропорционален химическому пересыщению в третьей степени. Значит, в состоянии равновесия элементарные акты прямого и обратного взаимодействий (например, окисления и восстановления) могут разыгрываться на обеих поверхностях (А и В) без образования новой твердой фазы.

Такое заключение становится особенно убедительным, если представить следующий вариант равновесия. Предположим, в реакционный объем помещены твердые фазы А и В, разделенные пространственно, и газовая смесь (С+D) равновесного состава. Ясно, что в этом случае межфазной поверхности А—В нет, а динамическое равновесие существует.

Следовательно, можно считать, что реакционной поверхностью в условиях равновесия является не межфазная граница А—В, а поверхности фаз А и В (например, окисла и металла), доступные для газа. И так как при достижении равновесия число прямых элементарных актов становится равным числу обратных, то следует предположить, что реакционные поверхности S_A и S_B равны, независимо от соотношения общих поверхностей фаз А и В:

$$S_A = S_B \quad (11)$$

Здесь под S_A и S_B понимаются уже не макроскопические поверхности фаз А и В, а те поверхности обеих твердых фаз, на которых могут разыгрываться прямые и обратные элементарные акты.

Так можно объяснить независимость константы равновесия топохимической реакции от соотношения величин поверхностей твердых фаз. Поэтому приведенное обоснование³⁷ роли межфазной поверхности А—В в автокатализе кажется мало убедительным.

Для превращений обратных типу (1) (процессы термической диссоциации) Джейкобс и Томпкинс дают следующее объяснение автокатализа³⁸. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) при образовании зародыша новой твердой фазы А должно учитывать не только различие термодинамических потенциалов продуктов и реагентов ($\Delta G'$), но и энергию напряжения (γ) кристаллических решеток твердых фаз в месте их контактирования. В соответствии с этим справедливо уравнение (12):

$$\Delta G = m\Delta G' + \sigma\gamma \quad (12)$$

где σ — фактор формы (равный $4\pi r^2$ для сферической поверхности раздела), а m — число молекул, участвующих в образовании зародыша. Уравнение (12) можно представить в ином виде:

$$\Delta G = am^{2/3} - bm \quad (13)$$

Здесь a пропорционально энергии напряжения, а b означает взятое с обратным знаком изменение свободной энергии на одну молекулу.

Если $\Delta G' < 0$, то ΔG будет убывающей функцией m при $\gamma = 0$ или будет иметь максимум при $\gamma > 0$ (рис. 1). Экстремальное значение ΔG соответствует критическому размеру зародыша — $m_{кр}$. По-видимому, в результате напряжения, вызванного образованием новой фазы, мелкие

частицы А неустойчивы и стремятся вновь превратиться в В, в то время как крупные частицы более устойчивы в отношении обратного перехода. Вследствие этого, по мнению авторов³⁸, в дальнейшем реакция протекает преимущественно на границе раздела между двумя твердыми фазами, а не путем возникновения большого количества субмикроскопических частиц А. Образующаяся в результате реакции фаза А постоянно растет, распространяясь от зародышей в глубь кристалла.

Автокаталитический характер реакции авторы объясняют общей гипотезой, согласно которой первоначально образуются зародыши, а затем следует период относительно быстрого их роста. Если энергия активации роста на поверхности раздела меньше энергии активации образования зародыша, то рост уже существующих зародышей превалирует над образованием новых, и образующаяся фаза принимает форму отдельных компактных ядер. В противном случае образуется большое количество маленьких зародышей, из которых ни один не достигает видимых размеров.

Приведенная схема развития процесса мало чем отличается от классических представлений Фольмера и Френкеля³⁹⁻⁴⁰. Ее достоинством является то, что она в общем виде может охватить широкий круг топохимических превращений, в том числе реакции (1) и (2). Вместе с тем нетрудно видеть, что более конкретное применение теории к процессам (1) и (2) требует уточнения отдельных ее положений. Это касается прежде всего структурной модели межфазной поверхности А—В и вопроса о месте протекания реакции.

Автокатализ, обусловленный ростом межфазной поверхности А—В, требует прежде всего наличия такой поверхности. Но известно, что большинство кристаллических химических тел, за исключением молекулярных кристаллов, могут иметь значительные отклонения от стехиометрии (см., например⁴¹). Кроме того, в ходе самого процесса могут возникать неустойчивые переходные структуры, с термодинамической точки зрения объединяемые понятием твердого раствора. Поэтому четко выраженной границы раздела твердых фаз может и не быть.

Далее, объемы взаимодействующих фаз, как правило, не равны. Это обстоятельство, наряду с различием скоростей перемещения элементарных частиц через слой твердого продукта, приводит обычно к тому, что вновь возникающая твердая фаза оказывается очень пористой, аморфной или тонкодисперсной. Интересно в связи с этим отметить, что еще в 1940 г. Ерофеев, рассматривая фотографии ядер, убедился, что процессы кристаллизации пространственно отделены от поверхности раздела. С исходным веществом соприкасается аморфный продукт, который лишь в некотором отдалении от поверхности соприкосновения переходит в кристаллическое состояние. В некоторых случаях кристаллический твердый продукт вообще не наблюдается или наблюдается спустя значительное время после реакции. Таким образом, процесс кристаллизации оказывается отделенным от собственно химической реакции как пространственно, так и во времени¹⁷.

Если объем вновь возникающей твердой фазы меньше объема исходного твердого вещества, расходуемого на ее образование, то протекание процесса в условиях, затрудняющих спекание и рекристаллизацию, обычно приводит к появлению тонкодисперсного пористого продукта.

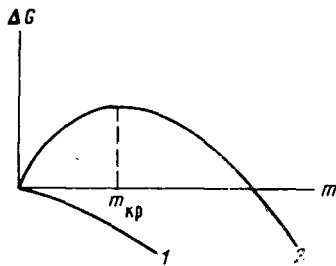


Рис. 1. Кривая $\Delta G = \varphi(m)$. $\Delta G' < 0$. 1— $\gamma=0$, 2— $\gamma>0$

Так, восстановление моно- и поликристаллических окислов газообразными восстановителями может дать в качестве продукта пирофорный металл⁴². Диссоциация кальцита $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ приводит к образованию продукта, имеющего объемную пористость до 54%⁴³. Непрерывным развитием пористости сопровождаются многоступенчатый процесс восстановления окиси железа до металла: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, процессы диссоциации окислов, сульфидов, оксалатов, карбонатов, а также

дегидратация кристаллогидратов. В этой связи заслуживают внимания исследования общей и дифференциальной пористости, размеров первичных кристаллов и величины полной поверхности твердых фаз^{15, 44-48}.

В конкретных случаях механизм образования пор различен. Например, возникновение зародышей металла и субмикropор в окислах или зародышей окисла и пор в карбонатах можно представить в виде двух вариантов: а) в недрах материнской фазы образуется неустойчивая переходная структура; формирование в ней трехмерной гетерофазной флуктуации, имеющей уже иные параметры решетки и меньшие межчастичные расстояния, должно привести к отрыву ее от исходной питательной среды, если и не по всей поверхности, то хотя бы частично (рис. 2, а); б) когда зародыш образуется на поверхности исходной фазы за счет ориентационного эффекта (эпитаксии), он черпает «строительный материал» из окружающей среды. Ущерб массы в ближайшем соседстве с зародышем должен дать начало образованию поры (рис. 2, б).

Важно отметить, что в обоих случаях, независимо от механизма, появлению зародыша

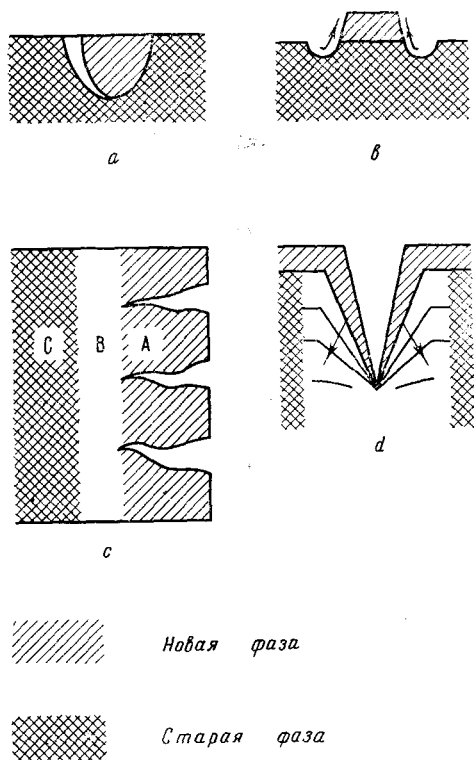


Рис. 2. Схемы образования и роста пор в топомических процессах: а — образование зародыша и поры в недрах материнской фазы⁶¹; б — образование зародыша новой фазы на поверхности старой; с — образование и рост пор при дегидратации кристаллогидратов⁴⁹: А — новая фаза, В — переходный слой, С — старая фаза; д — развитие поры при восстановлении вюстита⁵⁰

новой фазы сопутствует образование двух новых поверхностей раздела: исходная твердая фаза — новая твердая фаза, новая твердая фаза — газ. При этом может идти воспроизводство поверхности исходная твердая фаза — газ. Уже это обстоятельство требует корректировки уравнения (12), что было сделано в обзоре³⁵.

Схема образования пор при дегидратации кристаллогидратов предложена Гарнером⁴⁹ (рис. 2, с). Схема развития поры при восстановлении вюстита дана Вагнером⁵⁰ (рис. 2, д). Недостаток этой схемы состоит прежде всего в том, что она дает только картину развития, но не обра-

зования поры. Совершенно ясно, что в ходе восстановления железа из вюститита поры не только развиваются, но и возникают вновь.

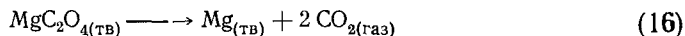
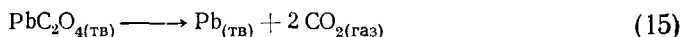
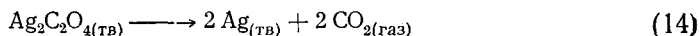
Возникновение пор возможно не только в том случае, когда объем вновь образующейся фазы меньше объема исходной, но и при обратном соотношении объемов. Например, при окислении, сульфидировании и селенировании проволок из Cu, Ni и Fe катионы движутся быстрее анионов. В результате этого происходит как бы рассредоточение массы металла от центра к периферии; образуются поры, которые могут коагулировать и в пределе даже давать полость, воспроизводящую геометрическую форму и размеры исходного образца⁵¹.

Образование пор возобновляет или поддерживает контакт газообразного и твердого реагентов^{42, 52}, сокращает пути диффузии⁴², создает предпосылки для проникновения электрических полей вглубь кристалла, в результате чего, например, становится возможным восстановление металлов из окислов при таких низких температурах, при которых их окисление не может получить существенного развития⁵³.

Экспериментальный материал по порообразованию ставит под сомнение ту исключительную роль, которая отводится межфазной поверхности А—В в развитии автокатализа.

Типичной автокаталитической реакцией является термический распад оксалатов. Например, Джейкобс и Куриши¹⁴ обнаружили S-образный ход кинетических кривых для оксалата никеля как в порошкообразном, так и в прессованном состояниях.

Обратимся к процессам диссоциации оксалатов:



Из соотношения плотностей $M_n\text{C}_2\text{O}_4$ и M следует, что реакции (14)—(16) должны сопровождаться значительным порообразованием в твердом продукте. Если пренебречь эффектом спекания, то можно подсчитать, что пористость продукта, например в процессе (15), может достигь ~67%, а в реакции (17)—до 70%.

Ясно, что в данном случае элементарные акты распада на поверхности оксалат — металл затруднены. Молекулам углекислого газа здесь некуда десорбироваться, а растворяться в атомной решетке металла и диффундировать через нее они не могут. Напротив, на границе оксалат — газ течение реакции облегчено тем, что молекулы CO_2 имеют свободный выход в газовую фазу.

Распад сопровождается в этом случае воспроизводством поверхности исходная твердая фаза — газ, разрушением кристалла, самодиспергированием^{13, 35}.

Не случайно поэтому в последние годы исследователи связывают изучение кинетики реакций термического распада с измерениями по ходу процесса общей поверхности твердых фаз и пористости. Это можно обнаружить в работах Доллимора¹⁵, Гордеевой с соавторами⁴⁷, Данеша⁴⁸, а также в исследовании⁴³.

При диссоциации карбоната $\text{MCO}_3 \rightarrow \text{MO} + \text{CO}_2$ элементарным химическим актом является распад комплексного аниона CO_3^{2-} на молекулу CO_2 и одноатомный анион O^{2-} . Не трудно показать, что и этот акт на поверхности раздела карбонат — газ осуществляется несравненно легче, чем на поверхности карбонат — окисел. На поверхности кристалла молекулы CO_2 могут свободно десорбироваться в газовую фазу. Их вы-

ход из наружных слоев создает вакансии в анионной подрешетке, в результате чего возникают благоприятные условия для диффузии CO_2 из следующих слоев кристаллической решетки. Перестройка кристаллической решетки карбоната в решетку окисла и образование трехмерного зародыша новой фазы здесь ничем не стеснены. Напротив, на поверхности карбонат — окисел десорбция молекул CO_2 затруднена. Их подвижность ограничена силами ориентационного соответствия. Диффузия CO_2 через решетку CaO связана с большими трудностями. Гельд, Пашиллов и Чучмарев показали, что CaCO_3 и CaO практически нерастворимы друг в друге⁵⁴. Диффузия CO_2 на поверхности раздела CaCO_3 — CaO кажется тоже маловероятной, во-первых, потому, что такой поверхности может и не быть, во-вторых, потому, что силы ориентационного соответствия должны создавать на этой поверхности почти такую же плотную структуру, как и в объеме кристалла.

Самодиффузия CO_2 в решетке кальцита возможна. Это доказали Хауль и Штейн методом изотопных индикаторов⁵⁵. Но развитие процесса за счет выхода CO_2 из объема кристалла или по поверхности раздела CaCO_3 — CaO , будучи связано с диффузионными затруднениями, не могло бы обеспечить таких больших скоростей превращения, которые наблюдаются на практике. Так, на полную диссоциацию кубика поликристаллического кальцита с размером ребра ~ 10 мм при 1140° потребовалось всего 6–7 мин.⁴³

Эти исследования позволяют прийти к заключению о том, что быстрое развитие процесса, равно как и его ускорение, обязаны в данном случае созданию условий беспрепятственного (или почти беспрепятственного) удаления CO_2 , то есть непрерывному воспроизводству поверхности раздела «исходная твердая фаза — газ».

При определенных термодинамических условиях и достаточной подвижности частиц аналогичный механизм можно представить себе и для диссоциации окислов, сульфидов и других соединений. Конечно, элементарные акты здесь будут иными. Например, при диссоциации окисла элементарное химическое взаимодействие заключается в отдаче электрона (или электронов) кислородом металлу. Последующие стадии образования O_2 и десорбции кислорода должны легче протекать на поверхности кристалла, где и возникают благоприятные условия для зарождения новой фазы.

Ускорение процесса, следовательно, с меньшим успехом можно объяснить протеканием реакции на поверхности раздела кристалл — газ, «разъеданием» кристалла и развитием этой поверхности, а также ростом числа дефектных мест^{13, 35}.

Следует отметить, что в некоторых исследованиях диссоциации карбонатов не обнаруживается S-образного характера кинетической кривой «степень превращения — время». Это наблюдали в опытах с карбонатом магния Гордеева, Жаброва и Кушнерев⁴⁷, в опытах с углекислым свинцом Кадлец и Дубинин⁵⁶. В трудах 5-го международного симпозиума (Мюнхен) можно встретить аналогичное заключение Ванмакера относительно диссоциации карбоната стронция¹⁵.

В связи с этим необходимо обратить внимание на то, что авторы этих исследований работали с тонкодисперсными порошкообразными солями. В исследовании Ванмакера¹⁵ обнаруживается связь скорости реакции с размерами частиц, и отсутствие индукционного периода объясняется здесь быстрым возникновением зародышей новой фазы. Надо иметь в виду, что укрупнение частиц, рекристаллизация исходного препарата могут вызвать значительный рост индукционного периода и изменить характер кинетической кривой.

Таким образом, классические представления об автокатализе, отводя исключительное место в рассматриваемом явлении поверхности А — В, преуменьшают роль газовой фазы в развитии процесса, а также роль контакта твердой фазы с газом. Анализ литературных данных^{11–27} показывает, что явление автокатализа обнаруживается наиболее отчетливо в тех процессах взаимодействия твердого тела с газом, в которых объем вновь возникающей твердой фазы меньше объема израсходованного на ее образование вещества. При этом продукт должен быть достаточно пористым, чтобы диффузионные затруднения хотя бы в начальных стадиях процесса были исключены, так как восходящая ветвь автокаталитической кривой реализуется в кинетическом режиме.

Формальное распространение классических представлений о механизме автокатализа на процессы взаимодействия порошков с газом, на наш взгляд, тем более недопустимо, хотя это еще имеет место в современной литературе.

Обратимся к восстановлению железа из окислов, как наиболее часто встречающемуся в производстве процессу.

В большинстве практических случаев при восстановлении металлов из кристаллических окислов наблюдается явление зональности. Так, восстановление плавного магнетита, проведенное нами совместно с Быстровой, приводит к появлению четко различимых даже невооруженным глазом зон металла и окисла⁵². Под микроскопом обнаруживается переходная зона — зерна магнетита, окаймленные железом. Чем больше степень восстановления, тем уже переходная зона и тем более четко обнаруживается граница между металлом и окислом.

Явление зональности при восстановлении высших окислов железа обнаружено в многочисленных исследованиях (например, ^{42, 57, 58}).

При тонком измельчении окисла наблюдается явление ступенчатости процесса, когда восстановление более низшего окисла не имеет место до тех пор, пока не будет полностью восстановлен высший.

Восстановление окиси железа Fe_2O_3 при известных термодинамических условиях характерно наличием трех ступеней превращения:



Ступенчатость — явление трудно реализуемое, а потому и мало изученное. Оно наблюдалось, например, в опытах Ростовцева с сотрудниками⁵⁹. Авторы объясняют ступенчатость синхронизацией превращения во всех зернах образца или навески, а наблюдаемое при этом явление автокатализа — классической схемой развития межфазной реакционной поверхности в каждом зерне. Конечно, если исходить из этой схемы, то кажется логичным допустить синхронизацию превращения во всех рудных зернах. Иначе сложение максимума скорости процесса в одном зерне с минимумом в другом может нивелировать картину.

Однако такое толкование механизма процесса вызывает следующие возражения.

1. Прежде всего, остается не доказанной применимость классической схемы развития реакции в условиях проведенных опытов.

2. В атмосфере чистого восстановителя, применявшейся в опытах⁵⁹, устойчивой может быть лишь одна фаза — металл. Поэтому в условиях кинетического режима (при отсутствии диффузионных затруднений) ступенчатость не могла бы иметь места.

3. При синхронном восстановлении зерен и отсутствии затруднений в доставке газа-восстановителя время процесса должно быть во много раз меньше наблюдаемого. Кроме того, оно зависело бы только от величины зерен, но не от веса образца.

При кондуктометрическом исследовании окисления и последующего восстановления тонких медных и железных проволок было показано, что время полного восстановления оказывается в десятки и сотни раз меньше времени полного окисления⁶⁰⁻⁶¹. Восстановление окисленных проволок из железа и меди диаметром 0,20÷0,50 мм в токе водорода при 500÷900° требовало времени от 30 сек. до нескольких минут.

В опытах Ростовцева восстановление тонко измельченного порошка гематита, размеры частиц которого были меньше диаметра окисленных проволок в работе⁶¹, осуществлялось за десятки минут и иногда даже превышало 1 час.

Сопоставление этих кинетических характеристик ставит под сомнение синхронный механизм превращения во всех зернах образца. В связи с этим возникает предположение, что классическое объяснение экстремальных явлений на кинетических кривых не может быть универсальным.

Следует также учесть, что в современной литературе при обсуждении механизма автокатализа понятие межфазной поверхности А—В, ее структурная модель не конкретизируются в достаточной мере. Поверхность прессованного порошка окисла, доступная для взаимодействия с газом-восстановителем, может оказаться счень большой. Так, при размере круглых частиц диаметром 0,01 мм общая поверхность 1 см³ такого порошка составляет ~300 см²⁶².

Если еще учесть дефектность кристаллической структуры зерен порошка и возможность воспроизводства ее, а также поверхности «окисел — газ» в ходе восстановления, о чем говорилось выше, то станет ясным, что в условиях проведенных Ростовцевым опытов⁵⁹ главным местом протекания реакции может оказаться не граница раздела «окисел — металл», а поверхность раздела «окисел — газ». Но такое предположение требует пересмотра механизма автокатализа и ступенчатости в опытах⁵⁹.

При отсутствии диффузионных затруднений в кристаллической решетке твердой фазы, что, по-видимому, имеет место в случае восстановления тонких порошков, необходимо в кинетическом анализе рассматриваемого процесса учитывать соотношение скорости проникновения газа-восстановителя (V_1) через внешнюю геометрическую поверхность образца в его глубинные зоны (к реакционной поверхности) и скорости адсорбционно-химического акта (V_2). Величина V_1 зависит от перепада концентраций водорода в ядре газового потока и внутри образца и в начальный момент восстановления имеет максимальное значение.

Вторая скорость (V_2) связана с величиной реакционной поверхности и степенью химического пересыщения и в начале процесса имеет минимальное значение, а может быть даже равна нулю.

Проникновение газа-восстановителя в образец и обратная диффузия газа-продукта частично носят характер кнудсеновского молекулярного течения. Некоторые молекулы водорода встречаются сравнительно быстро с реакционной поверхностью окисла, другие, не успев прореагировать, проникают в глубь образца.

В соответствии с теорией Рогинского, для протекания процесса с конечной скоростью необходимо создать определенное химическое пересыщение в системе. В условиях анализируемых опытов оно не может быть создано мгновенно над всей поверхностью твердой фазы, то есть во всем объеме образца.

По мере развития процесса происходит вымывание из образца окислительных и инертных газов водородом, и скорость расхода газа-восстановителя возрастает как за счет увеличения степени химического пересыщения, так и за счет вовлечения в реакцию все новых и новых участков поверхности окисла.

В данном случае, по-видимому, правильнее связывать рост скорости восстановления, соответствующий восходящей ветви автокаталитической кривой, не с увеличением границы раздела металл — окисел, а с ростом реакционной поверхности «окисел — газ». Скорость же «диффузии» водорода по мере «насыщения» образца этим восстановительным газом уменьшается. Таким образом происходит сближение величин V_1 и V_2 . Поэтому процесс носит сперва чисто кинетический характер, а затем, после некоторого времени, смешанный и даже диффузионный.

В связи с этим явление ступенчатости можно объяснить переходом процесса из кинетического режима в диффузионный. В самом деле, если бы диффузия не лимитировала дальнейшее развитие процесса, то сравнительно быстро можно было бы достичь химического пересыщения не только относительно первой, но и относительно второй и третьей ступеней восстановления. Но тогда не смогла бы реализоваться ступенчатость процесса. Сближение скорости адсорбционно-химического акта со скоростью доставки газа-восстановителя приводит в итоге к тому, что химическая реакция поддерживает в образце состав газовой фазы, близкий к равновесию данной ступени. Если по какой-либо причине скорость доставки газа-восстановителя возрастет, то возрастет и степень химического пересыщения в системе, а значит и скорость реакции.

Процесс мог бы автоматически регулировать себя. Однако постепенное исчезновение исходной оксидной фазы приводит к сокращению реакционной поверхности, к снижению общей скорости процесса и в конечном счете к тому, что скорость проникновения газа-восстановителя опять начинает превалировать над скоростью его расхода в данной ступени превращения: создается пересыщение относительно следующей ступени.

Так можно объяснить механизм автокатализа и ступенчатости при восстановлении порошкообразных окислов, не прибегая при этом к понятию межфазной границы «металл — окисел», как реакционной поверхности, и устраняя сомнительное предположение о синхронизации превращения во всех зернах образца.

Предложенный механизм находится в хорошем соответствии с теорией и опытными данными. В последующем обосновании этого механизма желательна и его математическая разработка⁶³.

Приведенный анализ условий реализации автокатализа и ступенчатости при восстановлении высших окислов показывает, что возможно и иное, кроме установившегося в литературе, объяснение экстремальных явлений на кинетических кривых интересующих нас процессов. Образование поверхности А — В само по себе не может ускорить течение процесса. Необходимо еще устранить затруднения в транспорте реагентов, обеспечить условия их контакта. Во многих случаях успешное протекание процесса связано, по-видимому, с достаточной подвижностью элементарных частиц. При низкотемпературном окислении металлов образование тончайших пассивных пленок толщиной в несколько ангстрем, разделяя пространственно реагенты, приводит практически к полному прекращению процесса. Если в данном случае автокатализ и имеет место, то совершенно ясно, что максимум скорости реализуется при таких степенях завершенности процесса, которые количественно трудно зафиксировать даже тончайшими экспериментальными методами.

Напротив, при достаточной подвижности частиц, заметной пористости продукта и надлежащем контакте реагентов максимум скорости может быть достигнут при высоких, легко определяемых экспериментально степенях завершенности реакции. Например, при восстановлении закиси и окиси меди окисью углерода наибольшая скорость процесса, в зависи-

мости от условий опытов, наблюдалась на высоких стадиях его завершенности в 20–70%⁶⁴.

Все изложенное не исключает определенной роли поверхности А — В, продукта В и его физического состояния в кинетике рассматриваемых реакций.

III. КАТАЛИЗ ТВЕРДЫМ ПРОДУКТОМ

В последние годы вопрос о катализе твердым продуктом обсуждался неоднократно. Одни авторы считают катализ твердым продуктом специфической особенностью топохимических процессов^{25, 32, 65–70}, другие — отрицают влияние продукта на скорость реакции^{30, 31, 56, 71–74}. При этом для доказательства своей точки зрения каждый из авторов опирается на тот или иной экспериментальный материал.

Во всех указанных работах величина реакционной поверхности не могла быть оценена. И это связано не только с трудностями точного определения поверхности твердых тел. Надо иметь в виду, что в порошкообразных препаратах истинная поверхность, которая может оказаться очень большой, в некоторых случаях не может быть охвачена реакцией сразу полностью, а в кристаллических препаратах за счет «разъедания» кристаллов по ходу процесса величина реакционной поверхности меняется.

На наш взгляд, категорическая постановка вопроса о неперменном каталитическом влиянии твердого продукта на ход топохимического превращения в отрыве от условий эксперимента и физического состояния твердых фаз кажется бессмысленной. Это следует хотя бы из того большого экспериментального материала, который показывает, что появление продукта может как ускорить ход процесса (катализ), так и замедлить его (импеданс). Поэтому утверждение Саковича и Болдырева³², что образующийся в результате реакции твердый продукт *всегда* (курсив наш) должен оказывать каталитическое влияние на дальнейшее протекание процесса, если между ним и исходным веществом существует граница раздела, вряд ли можно считать правомерным.

Рассмотрим некоторые примеры. Павлюченко и Гуревич, исследуя разложение окиси серебра, определяли скорость реакции по изменению давления выделяющегося кислорода в единицу времени³¹. Они обнаружили, что смешение окиси серебра с порошкообразным серебром, полученным разложением окиси, не изменяло скорости реакции. Но полное удаление продукта путем тщательной обработки ртутью частично разложившейся окиси серебра не замедляло, а ускоряло процесс. По-видимому, в данном случае катализ продуктом не мог проявиться, будучи подавлен блокирующим действием выделяющегося серебра. Известно, что в некоторых случаях при больших степенях химического пересыщения превращение $MO \rightarrow M$ приводит к появлению тончайшей пленки металла, отделяющей исходную фазу от газовой среды и тормозящей процесс^{50, 75–77}. Ранее было обнаружено⁷⁰, что добавка ртути не отражается на скорости разложения HgO , присутствие меди не сказывается на разложении CuO ⁷³ и т. д.

Однако нельзя сравнивать действие продукта, механически примешанного к исходному препарату и поэтому имеющему с ним весьма несовершенный контакт с действием продукта, образующегося в результате реакции и, как правило, находящегося с материнской фазой в ориентационном и размерном соответствии⁷⁸. Каталитическое влияние продукта, по мнению некоторых исследователей, может проявиться лишь в том случае, когда между ним и исходным веществом существует достаточный контакт. Для катализа необходима четкая граница раздела ме-

жду твердыми фазами. На это обстоятельство неоднократно обращал внимание Болдырев^{25, 79}.

Совместно с Ермолаевым Болдырев исследовал каталитическое влияние твердых продуктов при восстановлении окислов Ni и Cu водородом²⁵. Размеры частиц NiO и CuO находились в пределах 0,01—0,06 мкм. Было обнаружено, что если закись никеля предварительно частично восстановить водородом, скорость ее последующего восстановления при тех же условиях будет намного больше, чем скорость восстановления исходного окисла. При обработке частично восстановленной закиси Ni раствором нитрата ртути кривая скорости восстановления практически совпадала с кривой восстановления чистого окисла. Это, по мнению авторов, является доказательством каталитического влияния продукта.

Возможно, что это и так. Но можно ли такое доказательство считать однозначным? По-видимому, нет. Выше нами было показано, что «разъедание» кристаллов по ходу процесса, воспроизводство поверхности исходная твердая фаза — газ, пористости, а также дефектов кристаллической решетки может сильно ускорить реакцию. Следует отметить, что в опытах Болдырева и Ермолаева влияние этих факторов не было исключено. Что же касается вымывания ядер реакции и микрокристаллов обработкой частично восстановленных окислов раствором нитрата ртути, то такой процесс может вызвать появление настолько больших капиллярных сил, что это, несомненно, вызовет «залечивание» дефектов, «старение» исходного препарата. Последнее обстоятельство всегда необходимо учитывать при анализе кинетики топохимических превращений⁵. Следовательно, замедление процесса могло быть вызвано не только удалением продукта — катализатора, но и иными причинами.

С изложенных позиций вряд ли можно считать однозначно доказанным каталитическое влияние продукта в опытах по разложению тирита⁸⁰. В данном случае на кинетической кривой обнаруживается излом, после которого скорость диссоциации резко возрастает. Рентгеноструктурные исследования подтверждают, что до появления излома происходило образование твердого раствора, а после — выпадение кристаллов продукта. Но обязано ли ускорение процесса каталитическому действию продукта или автокатализу за счет роста реакционной поверхности — остается неясным.

Механизм ускоряющего действия продукта на ход топохимического превращения заключается в том, что акт присоединения элементарной частицы к уже существующему кристаллику новой фазы требует меньших энергетических затрат (в пересчете на один грамм-атом или на одну частицу), чем возникновение самого трехмерного зародыша новой фазы. Иными словами, энергия активации двумерного роста новой фазы меньше аналогичной величины для пространственного роста твердого продукта. Даже небольшое различие сравниваемых энергий активации может вызвать заметную разницу в константах скорости объемного (k_v) и двумерного (k_s) роста новой фазы, так как k_i и E_i связаны экспоненциальной зависимостью:

$$k_i = k_{ie}^0 e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (18)$$

Эти представления являются основой для объяснения ряда особенностей механизма топохимических превращений, например, в работах Есина и Гельда³⁷, Болдырева¹¹ и других. Так, для термического разложения окисла дается следующая микроскопическая картина механизма процесса^{21, 81}. На поверхности раздела металл — окисел электроны переходят от аниона O^{2-} к металлу. В результате эстафетного перехода

электронов в соседстве с металлом окажется не атом кислорода, а ион. Атом кислорода окажется на внешней поверхности окисла, в соседстве с газовой фазой. Накопление таких атомов должно вызвать их молилизацию и десорбцию. Отрицательно заряженный кристалл металла растет, притягивая к себе катионы из решетки окисла.

Наряду с определенными достоинствами нетрудно видеть и недостатки этой схемы. Она призвана объяснить каталитическое действие продукта и поэтому исходит из наличия четкой поверхности раздела окисел — металл. Рост металлической фазы на этой поверхности без удаления анионов кислорода должен встретить значительные пространственные затруднения. Но куда и каким путем уходят анионы кислорода — схема не объясняет.

Диффузия кислорода, будучи медленным процессом, могла бы осложнить течение реакции. Протекание же процесса в кинетическом режиме свидетельствует о беспрепятственном удалении кислорода. Это можно объяснить, если исходить из различия объемов новой и старой фазы, приводящего к непрерывному воспроизводству пор, поверхности раздела окисел — газ и дефектов в поверхностных слоях окисла.

По-видимому, и для процессов восстановления металлов из окислов газообразными восстановителями эта схема с учетом образования пор и дефектов может оказаться вполне применимой.

Обращаясь снова к соотношению величин энергии активации роста новой фазы в объеме (E_v) и на поверхности (E_s) следует подчеркнуть, что принципиально не может быть исключена возможность и такого соотношения:

$$E_s > E_v \quad (19)$$

Это в несколько иной форме утверждает принцип ориентационного и размерного соответствия, сформулированный на основании обобщения экспериментального материала: «Фазовое превращение на поверхности твердого тела протекает в направлении образования новой кристаллической решетки, находящейся в ориентационном и размерном соответствии с кристаллической решеткой исходной поверхности, если энергия деформации двумерной решетки новой фазы (E) меньше работы образования ее трехмерного зародыша (A)... В противном случае, когда $E > A$, процесс идет независимо от структуры поверхности исходной фазы»⁸².

Здесь уместно еще раз напомнить данные Ерофеева¹⁷ об образовании аморфной продукта на поверхности раздела $A-B$.

Приведенной схемой, по-видимому, не исчерпываются возможные варианты механизма катализа процесса твердым продуктом.

Обращает на себя внимание ускоряющее действие в некоторых случаях газообразного продукта. Так, термическое разложение азидов калия протекает быстрее в присутствии паров K , чем в вакууме⁸³.

Большой интерес представляют собой экспериментальные данные, полученные Тумаревым и Пушкаревым⁸⁴. Они исследовали восстановление порошкообразной окиси меди ($-0,050$) газообразным восстановителем — CO . Полученный продукт использовали в качестве активатора. Были опробованы три варианта: 0,5 г активатора 1) помещали слоем под навеску CuO (4 г), 2) смешивали с ней, 3) наносили на нее сверху слоем. Во всех случаях присутствие активатора вызывало восстановление окиси меди при температурах ниже 100° , т. е. в условиях, при которых в отсутствие продукта процесс не получал развития. Наиболее сильным оказалось действие активатора, помещенного под пробу окиси, в то время как расположение его слоем на восстанавливаемом образце не оказывало каталитического воздействия.

Авторы приходят к заключению, что явление катализа обусловлено активацией газа-восстановителя твердым продуктом. Они допускают десорбцию газа с поверхности катализатора при сохранении им активности за время, достаточное для перехода в зону реакции.

Интересно было бы проверить, как скажется изменение расстояния от активатора до восстанавливаемой навески на ходе взаимодействия. Определенную ценность представлял бы масс-спектрометрический (или какой-либо иной) анализ газа, только что прошедшего через слой активатора.

На наш взгляд, в данном случае имеет место своеобразный вариант цепного механизма реакции: возрастание количества твердого продукта приводит к увеличению числа активированных частиц в газовой фазе, а это, в свою очередь, ускоряет переход исходной твердой фазы в продукт. При этом, конечно, величина реакционной поверхности и ее воспроизводство должны допускать беспрепятственное использование возрастающего количества активированных частиц газовой фазы. Достижение максимума скорости и последующее замедление процесса здесь можно трактовать как стадию, при которой исчерпаны возможности поверхности окисла использовать все активные частицы газовой фазы.

Опыты Тумарева и Пушкарева подтверждают высказанную нами ранее точку зрения на роль газовой фазы, пористости и поверхности окисел — газ в механизме процессов восстановления металлов из окислов газообразными восстановителями^{35, 61, 63}. Вместе с тем, утверждение Болдырева⁷⁹, что каталитическое влияние продукта может проявиться лишь при достаточном контакте между ним и исходным веществом, по-видимому, не может быть применимым для всех случаев ускорения топочимических процессов вновь возникающей твердой фазой.

Подходя к явлению автокатализа при восстановлении металлов из окислов с точки зрения электронных представлений, следует отметить, что с возникновением металлической фазы может резко возрасти количество свободных акцепторных энергетических уровней для электронов. Это, в свою очередь, может облегчить и ускорить стадию хемосорбции газа-восстановителя, увеличить количество адсорбата на поверхности окисла, обладающего смешанной (электронно-ионной) проводимостью^{8, 12, 15}. В этом случае указание⁷⁹ на необходимость контакта между твердыми фазами для реализации катализа кажется вполне уместным.

Анализ возможных причин ускорения процессов (1) и (2) показывает, что они могут оказаться различными, например, для диссоциации оксалатов и карбонатов, с одной стороны, и восстановления окислов — с другой. Если в первом случае решающее влияние на ход самоускорения может оказывать разрушение кристалла, самодиспергирование и воспроизводство дефектов, то во втором — приходится считаться с электронным фактором в хемосорбции газа-восстановителя.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Классическая схема механизма автокатализа, которая исходит из роста межфазной поверхности, в ходе процесса является недостаточной и не может быть универсальной.

2. Явление автокатализа, вызванное ростом реакционной поверхности, и катализ твердым продуктом настолько связаны взаимно, что в большинстве экспериментов их трудно разделить и изучать в чистом виде.

3. Выясняется большая роль газовой фазы, развития пористости и воспроизводства контактов исходной твердой фазы с газом в развитии автокатализа.

4. Катализ продуктом может проявиться лишь при подавлении тормозящего действия на ход процесса самого продукта.

В связи с этой последней особенностью анализируемых топохимических превращений рассмотрим подробнее явление импеданса.

IV. ЯВЛЕНИЕ ИМПЕДАНСА

К настоящему времени накопилось много экспериментального материала, показывающего, как физическое состояние продукта влияет на кинетику интересующих нас топохимических реакций. Обнаруживается, что в одних случаях появление продукта снижает скорость процесса. Это объясняется блокированием исходной твердой фазы, разделением реагентов и возникновением диффузионных затруднений. В других случаях продукт не оказывает значительного препятствия контактированию реагентов и не может существенным образом затормозить или прекратить процесс.

Приведем в систему имеющиеся экспериментальные данные и рассмотрим сначала те случаи, в которых образование продукта разделяет реагенты и резко снижает скорость процесса.

1. Все металлы, кроме нескольких благородных, в обычных атмосферных условиях термодинамически неустойчивы и должны переходить в окисленное состояние. Однако большинство из них, за исключением щелочных и щелочноземельных, практически не окисляются. Доказано, что причиной такой устойчивости является образование тонкой защитной пленки окисла, которая разделяет реагенты и предотвращает последующее взаимодействие металла с кислородом воздуха⁸⁵.

2. Высокотемпературное окисление металлов во многих случаях дает плотный слой окарины, что снижает скорость процесса. Непосредственное взаимодействие газа-окислителя с металлом уступает место медленному диффузионному течению процесса.

3. Особенно успешно оказывается блокирование исходной фазы при жаростойком легировании. Архаровым было показано⁸⁶, что в этом случае высокотемпературное окисление приводит к формированию структурно-плотного защитного слоя, состоящего из окислов типа шпинелей с возможно меньшими параметрами решетки.

4. Изотермическая карбонизация кристаллов окиси кальция осуществляется с большим трудом, так как продукт — кальцит имеет меньшую плотность по сравнению с исходным препаратом и образует плотный покровный слой. Можно сослаться на пример, приводимый Ростовцевым⁸⁷: известь, полученная прокаливанием кальцита, для поглощения двух третей выделившейся углекислоты требовала трехсуточной выдержки в атмосфере CO_2 при 850° .

5. В опытах по восстановлению поликристаллических образцов плавленого магнетита водородом обнаружено замедление процесса во времени с самого его начала⁵². Возникающий покровный слой, несмотря на его пористость, представляет собой определенное препятствие для проникновения газа-восстановителя в реакционную зону. Диффузия газов — реагента и продукта — в данном случае носит характер кнудсеновского молекулярного течения. Но даже такое перемещение газов может оказаться лимитирующим звеном в процессе.

6. При восстановлении природных монокристаллов магнетита Эдстром обнаружил значительное торможение процесса за счет образования в качестве продукта непрерывного плотного слоя вюстита⁴².

7. Восстановление окислов приводит иногда к образованию металла в виде тонкого плотного слоя, хотя из соотношения объемов М и МО сле-

довало бы ожидать появления пористого продукта. Так, при восстановлении закиси меди окисью углерода с самого начала процесса наблюдается бурное выделение металлической меди, так что в течение очень короткого времени исходная твердая фаза покрывается сплошной пленкой меди, защищающей весь образец от дальнейшего действия CO; восстановление Cu_2O прекращается⁷⁵.

Аналогичное явление было обнаружено при восстановлении вюстита водородом^{50, 76}. Образующаяся пленка железа, как показали электронно-оптические исследования, не имела пор. Реакция в этом случае протекает очень медленно. Она возможна, по мнению авторов, лишь благодаря диффузии кислорода через тонкую пленку металла. Расчет энергии активации такой диффузии дает величину 53000 ± 4000 кал/г-атом O.

8. Спекание или рекристаллизация губчатого металла при восстановлении может замедлить превращение. Это было обнаружено, например, в опытах Чуфарова и Лохвицкой²² при восстановлении магнетита водородом, а также в сравнительном исследовании скоростей окисления меди и восстановления ее из окислов методом электропроводности⁶⁰.

Здесь следует также иметь в виду возможность снижения каталитического действия продукта с ростом температуры. Например, железный катализатор синтеза аммиака готовится плавлением окислов железа с добавками K_2O , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 и последующим восстановлением этой смеси окислов водородом до активного состояния⁸⁸. По мере повышения температуры восстановления обнаруживается дезактивация поверхности катализатора.

Во всяком случае, наблюдаемый в опытах отрицательный температурный коэффициент скорости анализируемых топохимических реакций, по-видимому, нельзя связывать только со спеканием и рекристаллизацией продукта.

9. Следует также отметить, что любой автокаталитический процесс завершается непрерывным снижением скорости, что отвечает нисходящей ветви кинетической кривой «скорость — время». Замедление процесса обязано не только сужению фронта реакции, но и утолщению внешнего слоя продукта⁸⁹. Во многих случаях можно наблюдать, как явление автокатализа уступает место импедансу.

Приведенные примеры призваны проиллюстрировать роль импеданса в кинетике процессов типа (1) и (2).

V. ДЕБЛОКИРОВАНИЕ ИСХОДНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Большое значение в кинетике анализируемых процессов имеет ослабление импеданса или его подавление.

Рассмотрим теперь экспериментальный материал, показывающий, что разрыхление продукта, а также улучшение условий контакта реагентов будут облегчать течение процесса, ускоряя его. Сюда относятся следующие данные.

1. Нанесение царапины на окисной пленке, защищающей металл от действия газовой фазы, возобновляет контакт реагентов. Этим пользуются для растворения металла и выделения защитной пленки в «чистом» виде, что является одним из экспериментальных доказательств существования защитных пленок²⁹.

2. Периодическое растрескивание окарины под влиянием возникающих в ней напряжений в ходе высокотемпературного окисления металлов отмечается изломами на кинетической кривой. Изломы объясняются ускорением процесса за счет возобновления контакта металла с газовой фазой при каждом растрескивании окарины^{90, 91}.

3. Окисление щелочных и щелочноземельных металлов сопровождается образованием рыхлого слоя продуктов. Даже при комнатной температуре в обычных атмосферных условиях исходная твердая фаза полностью переходит в окисел за сравнительно короткий отрезок времени. Здесь можно сослаться на множество экспериментальных данных: типичным примером служит окисление бария при 17° в комнатной атмосфере⁹².

4. Архарову в 1941 г. удалось установить, что скорость окисления железа возрастает с появлением в окалине вюститного слоя⁹³. Появление структур с катионными выкансиями (вюстита или дырчатой модификации гематита) облегчает диффузию ионов железа и ускоряет процесс окисления.

Сформулированный Архаровым принцип жаростойкости исходит из предотвращения образования вюститной фазы и создания условий для формирования структурно-плотных окислов типа шпинели⁸⁶.

5. Процессы диссоциации карбонатов идут гораздо быстрее, чем обратные им превращения. Весьма показательна в этом отношении термограмма диссоциации CaCO_3 и карбонизации CaO , снятая Потапенко для одного и того же образца⁹⁴.

Нагревание и охлаждение препарата в токе CO_2 дает две температурные остановки: около 918 и 888°, при этом протяженность первой оказывается значительно больше второй. Следовательно, при заданной скорости подвода или отвода тепла карбоната успевает разложиться больше, чем образоваться. Это является следствием различной скорости диффузии CO_2 через покровный слой, который при диссоциации оказывается более рыхлым (CaO), чем при карбонизации (CaCO_3).

6. При восстановлении металлов из окислов и руд продукт превращения часто оказывается пористым с чрезвычайно развитой поверхностью. Широко известны способы получения пиррофорных металлов восстановлением их при низких температурах из поликристаллических образцов. Восстановление железной руды обычно приводит к появлению «губчатого» железа.

Богданди, Шульц, Вюрцнер и Странский⁴⁶, исследовавшие механизм восстановления пористой железной руды, пришли к выводу, что в большинстве случаев контакт между вюститом и газом-восстановителем не нарушается слоем металлического железа.

Более быстрое восстановление Fe_2O_3 по сравнению с другими окислами железа Эдстрем⁴² объясняет на основании микроскопических исследований более ранним и обильным образованием пор в продуктах.

7. В сравнительном исследовании скоростей окисления и восстановления железа, выполненном кондуктометрическим методом^{61, 95}, обнаруживается сильное разрыхление металла после завершения цикла, включающего прямое и обратное превращения. Благодаря этому время, затрачиваемое на восстановление проволок до исходного электросопротивления, оказывается значительно меньшим, чем при окислении. Иногда это различие выражается даже в порядке самой величины.

8. Процесс кристаллизации при дегидратации кристаллогидратов сопровождается образованием трещин (пор), обычно перпендикулярных поверхности раздела твердых фаз⁹⁶. Эти поры облегчают последующее развитие процесса.

9. Некоторыми исследователями было показано, что удаление продукта, блокирующего исходную твердую фазу и разделяющего реагенты, ускоряет течение процесса. Например, Павлюченко и Гуревич обнаружили, что удаление продукта ускоряет реакцию разложения окиси серебра³¹.

Таким образом, многочисленные экспериментальные данные дают основание считать, что в реакциях, представляющих собой взаимодействие твердых веществ с газообразными, деблокирование исходной твердой фазы конденсированным продуктом может существенно облегчить течение процесса.

Мы теперь видим, какое большое значение имеет физическое состояние продукта в кинетическом анализе процессов (1) и (2). Поэтому систематизация всех этих данных, их обобщение в едином правиле или принципе весьма желательны. Такая работа проделана только в области химической коррозии металлов.

VI. ПРАВИЛО ПИЛЛИНГА — БЕДВОРТСА И ПРИНЦИП УСКОРЕНИЯ ИЛИ ЗАМЕДЛЕНИЯ ОБРАТИМЫХ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ

В 1923 г. Пиллингом и Бедвортсом³⁴ для изотермического окисления металлов было сформулировано правило, смысл которого сводится к тому, что образование плотной пленки окисла на металле тормозит последующее взаимодействие его с газом, а появление рыхлого (пористого) продукта не препятствует течению процесса. Это обусловлено соотношением объемов окисляемого металла и возникающего окисла.

Математически закономерность, сформулированная Пиллингом и Бедвортсом, может быть описана двумя формулами:

$$\frac{V_O}{V_M} = \frac{Md_M}{Ad_O} < 1 \quad (20)$$

и

$$\frac{V_O}{V_M} = \frac{Md_M}{Ad_O} > 1 \quad (21)$$

где V_O — объем окисла, образующегося при взаимодействии грамм-атома металла; V_M — объем одного грамм-атома металла; A — атомный вес металла; M — молекулярный вес окисла; n — число атомов металла в молекуле окисла; d_M и d_O — плотности соответственно металла и окисла.

Соотношение (20) справедливо для окисления щелочных и щелочно-земельных металлов. В этом случае образование рыхлой пленки не приводит к пространственному разделению реагентов M и O_2 :



По другим представлениям²⁹, в данном случае между твердыми фазами образуется тончайшая псевдоморфная пленка окисла, которая не может оказывать серьезного диффузионного торможения протеканию процесса. Поэтому закон роста окисного слоя носит линейный характер.

Соотношение (21) наблюдается при окислении большинства технически важных металлов (Al, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Co, W и т. д.). Оно приводит к параболической или логарифмической зависимости веса окисленного металла (или толщины окисной пленки) от времени (4), (5).

Правило Пиллинга — Бедвортса носит ограниченный характер по следующим причинам:

1. Оно учитывает только соотношение объемов твердых фаз, не принимая во внимание их структурные особенности.

2. Помимо истинного объема окисла существует еще и кажущийся объем. Различие в скоростях диффузии ионов при высокотемпературном

окислении металлов приводит, например, к тому, что кажущийся объем окисла может стать значительно больше вычисленного из соотношения плотностей M и MO .

Опыты Вагнера⁹⁷ и Ольшанского⁵¹ по сульфидированию серебра и меди показали, что процесс осуществляется за счет преимущественной диффузии катионов через слой твердого продукта. Это приводит к появлению и коагуляции пор. В предельном случае могут образоваться пустоты, являющиеся как бы негативным отпечатком окисленного образца.

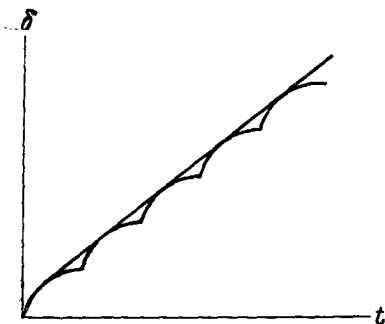


Рис. 3. Трансформация параболической зависимости в псевдолинейную

Образование железной окалины в производственных условиях сопровождается появлением во внутренних слоях макропор, видимых даже невооруженным глазом.

3. Возникновение внутренних напряжений в окисном слое, вызванное различием плотностей металла и окисла, фазовыми переходами, колебаниями температуры (нарушения температурного режима процесса) и другими факторами, ведет к растрескиванию окалины, что может привести к вырождению параболической зависимости в псевдолинейную, например, по схеме (рис. 3).

4. Можно подобрать такие условия ведения процесса, когда при выполнении соотношения (21) продукт окажется рыхлым (пористым) и, наоборот, при выполнении неравенства (20) продукт может стать плотным.

Развитие теории окисления металлов позволяет считать, что в механизмах химической и электрохимической коррозии, наряду с некоторыми их различиями, имеется много общего. Так, по данным ряда авторов^{51, 98, 99}, химическое окисление металла следует рассматривать как работу гальванических элементов, в которых роль металлического проводника и электролита выполняет оксидная фаза, обладающая смешанной (электронной и ионной) проводимостью. Электрохимическое окисление также трактуется, как результат работы коррозионных гальванических элементов²⁹.

Но в одном случае (при химическом окислении) взаимодействие железа с кислородом дает плотную пленку окисла. И это приводит к пространственному разделению реагентов, к замедлению процесса, осуществление которого становится возможным лишь за счет диффузии элементарных частиц.

В другом случае (при электрохимической коррозии железа) продукт — ржавчина может оказаться пористым, несмотря на то, что объем его больше объема окисленного металла.

5. Можно, наконец, создать такие температурные условия, когда рыхлый окисел начнет спекаться и тогда вопреки следствию, вытекающему из соотношения (20), процесс будет замедляться, а линейная зависимость на кинетических графиках превратится в параболическую или логарифмическую; и, наоборот, при разрыхлении или возгонке плотного окисла можно получить линейную зависимость веса прореагировавшего металла от времени.

Изложенное позволяет сделать следующее заключение. В условиях изотермического окисления металла защитная пленка не всегда имеет

плотность и структуру компактного окисла того же состава. Следовательно, главными факторами, влияющими на ускорение или торможение процесса, следует признать не соотношения (20) и (21), а физическое состояние продукта и способ (механизм) осуществления реакции.

Сделанное заключение оказывается еще более убедительным, если выйти за пределы химической коррозии в более широкую область топохимических реакций, охватываемую формулами (1) и (2). Доказательством тому служат многочисленные экспериментальные данные, обобщенные в разделах IV и V настоящего обзора, а также приведенные в источниках^{9, 11, 13, 15}.

Таким образом, можно констатировать, что современное состояние теории анализируемых в настоящей статье топохимических процессов еще не приведено в соответствие с накопившимся экспериментальным материалом. Правило Пиллинга — Бедвортса, а также принцип жаростойкости Архарова сыграли большую роль в определении общих направлений ускорения или замедления топохимических реакций; однако они ограничены только областью химической коррозии металлов.

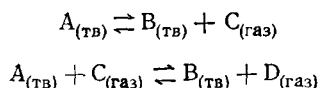
Принцип ориентационного и размерного соответствия Данкова имеет прямое отношение к механизму рассматриваемых превращений. Большое теоретическое и практическое значение его общеизвестно. Однако он не определяет прямым образом пути ускорения или замедления интересующих нас реакций.

Конечно, надо иметь в виду, что ни одно правило, ни один принцип не могут претендовать на полную универсальность и не в состоянии охватить все многообразие факторов, оказывающих влияние на кинетику топохимических превращений. Насколько велик круг этих факторов, включающих в себя все химические и физические явления, сопровождающие развитие процесса, можно судить хотя бы по термическому разложению твердых веществ⁵.

Вместе с тем, приведенный в систему экспериментальный материал по блокированию и деблокированию исходной твердой фазы при ее взаимодействии с газовой средой показывает, как велика роль явления импеданса в кинетике анализируемых топохимических процессов. Анализ явления автокатализа показывает, что максимум скорости может быть достигнут при высоких степенях завершенности процесса лишь в том случае, когда в течение всего периода самоускорения сохраняется достаточный контакт между реагентами и химическое взаимодействие протекает в кинетическом режиме. Становится ясным, что в данной области существует более общий кинетический принцип, включающий в себя, как частный случай, правило Пиллинга — Бедвортса, получившее признание в области химической коррозии металлов и требующее значительной корректировки при переходе в более широкий круг топохимических реакций.

Анализ экспериментальных данных позволяет для топохимических процессов, протекающих с участием твердых и газообразных реагентов в изотермических условиях, сформулировать кинетический принцип в виде следующих положений:

1. В условиях термодинамической возможности протекания превращений типа



форсированное образование продукта возможно лишь при контакте фаз: исходной твердой (А) и газообразной.

Увеличение контактной поверхности путем диспергирования фазы А может ускорить процесс, уменьшить время и увеличить полноту его протекания.

2. Блокирование исходной твердой фазы продуктом В (или А — в обратном превращении) приводит к пространственному разделению реагентов, к возникновению затруднений в протекании процесса, к его переходу из кинетического режима в диффузионный.

При этом как скорость диффузии элементарных частиц через кристаллическую решетку плотного продукта, так и скорость кнудсеновского молекулярного течения могут оказаться лимитирующим звеном в рассматриваемых топохимических превращениях.

3. Нарушение блокады путем растрескивания слоя продукта, образования в нем пор, искусственного разрыхления, или даже удаления (например возгонки) может существенно облегчить осуществление реакции даже в диффузионном режиме, а при благоприятных условиях (эффективное деблокирование) — снова перевести ее в кинетический режим. Если при этом на каком-то отрезке времени наблюдается самопроизвольное развитие реакционной поверхности или ускоряющее действие продукта, то течение процесса может приобрести автокаталитический характер.

В заключение следует подчеркнуть, что выдвинутые положения носят кинетический характер и не имеют ничего общего с термодинамическим принципом смещения равновесия (Ле-Шателье — Брауна)¹⁰⁰, в соответствии с которым удаление продукта должно способствовать более полному протеканию реакции безотносительно к затраченному на это времени.

Необходимость четкого формулирования принципа ускорения или замедления рассмотренных топохимических реакций диктуется следующими соображениями.

Во-первых, существующие на сегодня аналогичные кинетические правила и принципы (Пиллинга — Бедвортса, Архарова) ограничены только областью химической коррозии. А накопившийся экспериментальный материал показывает, какое большое влияние оказывает физическое состояние продукта на кинетику более широкого круга топохимических процессов.

Во-вторых, формулирование принципа должно указать общие пути ускорения (а там, где это требуется, и замедления) изотермических превращений в рассмотренной области химических взаимодействий.

В-третьих, в литературе можно встретить прямо противоположные мнения: одни авторы считают, что продукт непременно ускоряет процесс, другие — отрицают это. Сделанное обобщение показывает, что в зависимости от режима процесса и физического состояния взаимодействующих твердых фаз возможны три случая: 1) появление продукта не влияет на скорость процесса; 2) появление продукта ускоряет течение реакции (катализ); 3) разделение реагентов продуктом тормозит процесс (импеданс).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, М., 1934.
2. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат, М., 1945.
3. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, М., 1949.
4. Г. Б. Бокс, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, М., 1954.
5. В. В. Болдырев, Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Томск, 1958.
6. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1957.
7. С. З. Рогинский, ЖВХО им. Менделеева, 5, 482 (1960).

8. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, *Физматгиз, М.*, 1960.
9. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., 1961.
10. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I и II, ИЛ, М., 1962—1963.
11. В. В. Болдырев, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Томск, 1963.
12. Проблемы кинетики и катализа, 10, под ред. С. З. Рогинского и О. В. Крылова, Изд. АН СССР, М., 1960.
13. Гетерогенные химические реакции, сб. под ред. М. М. Павлюченко и Е. А. Продана, «Наука и техника», Минск, 1965.
14. Reactivity of solids, Proc. 4 Internat. Simpos. Reactivity solids (Amsterdam, 1960), Amsterdam — London — New York — Princeton, 1961.
15. Reactivity of solids, Proc. 5 Internat. Simpos. Reactivity solids (Munich, 1964), Amsterdam — London — New York, 1965.
16. Тезисы Всес. совещ. по химическим реакциям в твердой фазе, «Наука», М., 1965.
17. Б. В. Ерофеев, ЖФХ, 14, 1217 (1940); ДАН, 52, 511 (1946).
18. Г. М. Шваб, Катализ, ОНТИ, М., 1934, стр. 197.
19. J. Zawadzki, S. Bretsznajder, Trans. Faraday Soc., 34, 951 (1938).
20. С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, ЖФХ, 18, 477 (1944).
21. Б. В. Ерофеев, П. И. Белькевич, А. А. Волкова, Там же, 20, 1103 (1946).
22. Г. И. Чуфаров, А. П. Лохвицкая, Там же, 5, 1103 (1934).
23. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Там же, 5, 1292 (1934).
24. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1946, 899.
25. В. В. Болдырев, А. С. Ермолаев, ЖФХ, 31, 2562 (1957).
26. А. Н. Кузнецов, А. А. Шестопалова, Н. Ф. Кулиш, Там же, 32, 73 (1958).
27. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, В. К. Антонов, Там же, 24, 385 (1950).
28. C. Wagner, Ztschr. phys. Chem., B32, 447 (1936).
29. Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов. Изд. АН СССР, М., 1959.
30. М. М. Павлюченко, ЖФХ, 29, 39, 996, 1173 (1955); 30, 1169 1400 (1956).
31. М. М. Павлюченко, Э. Гуревич, ЖОХ, 21, 467 (1951).
32. Г. В. Сакович, В. В. Болдырев, ЖФХ, 32, 298 (1958).
33. Б. В. Ерофеев, Там же, 29, 1136 (1955).
34. N. B. Pilling, R. E. Bedworth, J. Inst. Met., 29, 529 (1923) (цит. по К. Хауффе).
35. Е. С. Воронцов, Усп. химии, 34, 2020 (1965).
36. О. М. Тодес, ЖФХ, 14, вып. 9—10 (1940).
37. О. Е. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Металлургиздат, Свердловск, 1962, стр. 597.
38. П. Джейкобс, Ф. Томпкинс, см. ⁹, стр. 246—248.
39. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.
40. Я. И. Френкель, Изв. сект. физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 16, 82 (1943).
41. А. Г. Пономаренко, Изучение явлений стехиометрической разупорядоченности в шлаковых расплавах, Автореферат, Челябинск, 1965 (Челябинский политехнический институт).
42. И. О. Эдстрем, Проблемы современной металлургии, ИЛ, 1954, № 4, стр. 3.
43. Е. С. Воронцов, И. С. Быстрова, Изв. АН СССР, Металлы, 1965, № 1, 25.
44. П. Джейкобс, Ф. Томпкинс, см. ⁹, стр. 125.
45. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Металлург, 1940, № 7, 3.
46. L. V. Bogdanov и др., Arch. Eisenhüttenwesen, 34, 401—409 (1963).
47. В. А. Гордеева, Т. М. Жаброва, М. Я. Кушнерев и др., ДАН, 129, 835 (1959).
48. В. Данеш, Проблемы кинетики и катализа, 10, Изд. АН СССР, 1960, 450.
49. В. Гарнер, см. ⁹, стр. 285.
50. M. K. Kohl, H.-J. Engell, Arch. Eisenhüttenwesen, 34, 411—418 (1963).
51. Я. И. Ольшанский, Тр. совещ. по эксперим. технике и методам высокотемпературных исследований, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 402.
52. Е. С. Воронцов, И. С. Быстрова, Изв. вузов, Черная металлургия, 1965, № 4, стр. 18.
53. Е. С. Воронцов, Б. И. Леонович, Изв. АН СССР, Металлы, 1965, № 2, 3.
54. П. В. Гельд, А. И. Пашилов, С. К. Чучмарев, ДАН, 91, 1115 (1953).
55. R. Naul, L. Stein, Trans. Faraday Soc., 51, 1280 (1955).
56. О. Кадлец, М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1031.
57. И. Н. Богачев, Тр. Уральск. индустр. ин-та, № 4, 61 (1930).
58. Н. Буйнов, А. Комар, М. Журавлева, Г. Чуфаров, Ж. техн. физики, 9, 1649 (1939).
59. С. Т. Ростовцев, М. Р. Мойсик, А. П. Ем, Сталь, 1953, № 1, 7—12.

60. Е. С. Воронцов, А. В. Ермаков, Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, 1964, № 4, 53.
61. Е. С. Воронцов, А. В. Ермаков, Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1963, № 5, 23.
62. М. Ю. Бальшин, Порошковая металлургия, Металлургиздат, М., 1948.
63. Е. С. Воронцов, В. М. Жихарев, Тезисы Всес. совещ. по химическим реакциям в твердой фазе 25—29.X.1965 г., «Наука», М., 1965, стр. 19.
64. Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, Проблемы металлургии, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 15.
65. С. М. Москович, Усп. химии, 3, 152 (1935).
66. E. Prout, F. Tompkins, Trans. Faraday Soc., 40, 448 (1944).
67. Б. В. Ерофеев, И. И. Смирнова, ЖФХ, 25, 1098 (1951).
68. С. В. Маркевич, Там же, 30, 688 (1956).
69. П. И. Белькевич, Там же, 30, 706 (1956).
70. В. В. Свиридов, М. М. Карякин, Тр. химич. фак. Белорусск. гос. ун-та, Минск, 31 (1960).
71. Б. В. Ерофеев, К. И. Трусова, ЖФХ, 12, 346 (1938).
72. М. М. Павлюченко, Там же, 23, 800 (1949).
73. М. М. Павлюченко, Я. Рубинчик, ЖФХ, 24, 6 (1951).
74. М. М. Павлюченко, Г. А. Лазаренко, ЖФХ, 28, 102 (1954).
75. F. N. Rhines, W. A. Anderson, Trans. AJME, 143, 312 (1941).
76. H.-J. Engell, Mem. scient. rev. metallurgie, 62, 127 (1965).
77. Е. С. Воронцов, И. Ю. Пашкеев, Изв. вузов, Цветная металлургия, 1967, № 1, 27.
78. В. И. Архаров, см. ⁶³, стр. 9.
79. В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, 5, 571 (1964).
80. G. Schwab, I. Philipinis, J. Am. Chem. Soc., 69, 2568 (1947).
81. В. В. Болдырев, В. И. Ерошкин, Ю. А. Захаров, Изв. вузов, хим. и хим. технол., 1960, № 1, стр. 33.
82. П. Д. Данков, ЖФХ, 20, 853 (1946); 23, 1025 (1949).
83. W. Jakobs, F. Tompkins, Proc. Roy. Soc., A125, 265 (1952).
84. А. С. Тумарев, В. А. Пушкарев, Ж. прикл. химии, 38, 267 (1965).
85. Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, Машгиз, М., стр. 28.
86. В. И. Архаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 127.
87. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, Металлургиздат, М., 1956, стр. 201.
88. С. С. Лачинов, см. ⁶³, стр. 44.
89. См. ³⁷, стр. 402.
90. R. F. Tylecote, Metallurgia, 53, 191 (1956).
91. D. Caplan, M. Cohen, J. Metals, 1952, 1057.
92. О. Кубашевский, В. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ, М., 1955, стр. 70.
93. В. И. Архаров, Ж. техн. физики, 11, 833 (1941).
94. С. В. Потапенко, Ж. прикл. химии, 5, 693 (1932).
95. Е. С. Воронцов, Изв. вузов, Черная металлургия, 1964, № 2, 13.
96. См. ⁹, стр. 285.
97. C. Wagner, Ztschr. phys. Chem., B21, 25 (1932).
98. И. Н. Францевич, Тр. 2-й Всес. конф. по теоретич. и прикл. эл. химии, Изд. АН УССР, 1939, стр. 392.
99. К. Хауффе, Усп. физ. металлов, 1, 82 (1956).
100. Курс физ. химии под ред. Я. И. Герасимова, 1, Госхимиздат, М., 1963, стр. 157.

Сибирский металлургический институт,
Новокузнецк