

УДК 541.124.16 : 541.12.031

МЕХАНОХИМИЯ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В. В. Болдырев и Е. Г. Аввакумов

Химические последствия механической обработки твердых неорганических веществ в последнее время стали объектом детальных исследований в связи с ростом механических нагрузок и появлением высокоэффективной измельчительной техники. В обзоре на основании имеющихся в литературе данных рассмотрено влияние механической обработки на структурные и термодинамические свойства веществ, на реакционную способность веществ и на скорость физико-химических и химических процессов с участием механически обработанных веществ. Обсуждены возможные механизмы и особенности механохимических процессов. Указаны пути их практического использования.

Библиография — 145 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1835
II. Появление новых физико-химических свойств как результат диспергирования	1836
III. Химические реакции при механических воздействиях на вещество	1841
IV. О механизме механохимических реакций	1845
V. Практические аспекты механохимии	1851

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с поисками новых путей проведения процессов в химической технологии и разработкой методов направленного регулирования реакционной способности твердых веществ, весьма актуальным стало изучение процессов, протекающих при механических воздействиях на вещество. Механическая обработка твердых веществ (предварительная или в момент проведения реакции), наряду с применением тепла, света, ионизирующей радиации, электрических полей и т. д. является одним из методов физического стимулирования химических процессов, возможности которого в последнее время существенно расширились в связи с появлением высокоэффективной измельчительной техники.

Особую роль играют механохимические процессы в химии твердого тела. Химические реакции с участием твердых тел протекают в основном на поверхности, ее состояние в этих процессах играет большую роль. Если нагревание тела приводит к возбуждению всех узлов кристаллической решетки, то с помощью механохимической обработки можно перевести в возбужденное состояние только часть их. Между процессами, происходящими при нагревании и при механической обработке, существует и другое отличие. При термическом разложении имеет место медленный подъем температуры, при механической обработке происходит быстрый импульсный подъем температуры в местах контактов трущихся тел, за которым следует быстрое охлаждение. Следствием этого может явиться то, что в отличие от термического распада при механической обработке не успевают протекать вторичные процессы и происходит закалка первичных продуктов, образующихся на начальных стадиях процесса. Это может служить одной из причин специфики химизма механохимических реакций.

В отечественной литературе имеются обзоры и монографии^{1, 2, 3} по механохимии высокомолекулярных органических веществ. В зарубежной литературе в последние годы также опубликован ряд монографий и обзоров⁴⁻⁷. Цель настоящей работы — дать обзор по механохимии твердых неорганических веществ. Поэтому мы не будем касаться здесь вопросов, связанных с влиянием механохимической обработки на органические материалы, а также не будем затрагивать специальных вопросов, например механохимическую коррозию металлов, которые в последнее время разрабатываются весьма интенсивно⁸⁻¹².

При рассмотрении механохимических явлений приходится сталкиваться с двумя аспектами, которые трудно отделить друг от друга. Первый — появление новых физико-химических свойств вследствие возникновения мелкодисперсных частиц, обладающих повышенной энергией. Второй — химические изменения, возникающие в момент обработки вещества под влиянием происходящих при этом физических процессов.

Поскольку вопросы состояния мелкодисперсных частиц достаточно полно освещены в обзоре¹³, большее внимание в настоящем обзоре уделено второму направлению, а также обсуждению специфики и природы механохимических реакций.

II. ПОЯВЛЕНИЕ НОВЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

1. Изменение свободной энергии, растворимости и термической устойчивости

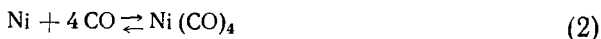
Процесс измельчения можно рассматривать не только как процесс увеличения поверхности, но и как процесс увеличения свободной энергии (в основном за счет поверхностной энергии). В этом смысле можно говорить, что измельчение является и химическим процессом, поскольку изменение свободной энергии приводит к смещению химических и фазовых равновесий. Наличие в твердом теле избыточной свободной энергии приводит к возникновению термодинамически нестабильных состояний. Более высокому содержанию избыточной свободной энергии соответствует более высокое содержание избыточной внутренней энергии ΔH и избыточной энтропии ΔS .

Когда изменение энтропии не велико (кристаллическое состояние сохраняется), изменение свободной энергии можно оценить по изменению избыточной энтальпии калориметрическими методами¹⁴. По данным работ^{15, 16}, возрастание энтальпии, например, для окислов при переходе от монокристаллического состояния к тонкоизмельченному составляет 1—3 ккал/моль. В том случае, если изменением энтропии пренебречь нельзя, избыточная свободная энергия может быть измерена путем измерения положения равновесия химической реакции, в которую вступает активированное вещество с другим веществом известной активности. По соотношению (1)

$$\Delta Z = -RT \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (1)$$

где ΔZ — изменение изобарно-изотермического потенциала, k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакции, видно, например, что изменение ΔZ от 0 до 20 ккал приводят к изменению соотношения между k_2 и k_1 от 1 до $1 \cdot 10^{15}$.

В качестве примера может служить реакция¹⁸:



Положение равновесия реакции по мере увеличения поверхности никеля, например при переходе от никелевого листа к никелевой пыли, сдвигается вправо. Изменение свободной энергии составляет 1,38 ккал/моль; соответственно, отношение k_2/k_1 изменяется на порядок.

Для приближенной оценки свободной энергии мелкодисперсных частиц может быть использовано уравнение Томсона

$$\Delta Z = \frac{2\sigma V}{r}, \quad (3)$$

где σ — поверхностное натяжение, r — радиус частицы, V — молярный объем. Уравнение (3) является приближенным хотя бы потому, что при достижении частицей очень малых размеров величина σ тоже должна изменяться.

Мелкие частицы, обладающие повышенным значением свободной энергии, отличаются от крупных частиц и по другим свойствам. В частности, если частицы достаточно малы, то при растворении их можно получить концентрации, превышающие те, которые отвечают обычной равновесной растворимости вещества. Оствальд, а затем и Фрейндлих получили уравнение, выражающее зависимость растворимости от размеров частиц¹⁹:

$$\ln \frac{C_r}{C^*} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}, \quad (4)$$

где C_r — растворимость частиц с радиусом равным r , C^* — равновесная растворимость, ρ — плотность твердого вещества, M — молекулярный вес.

Уравнение Оствальда — Фрейндлиха содержит те же допущения, которые сделаны при выводе уравнения Томсона. Например, предполагается, что плотность твердого вещества и поверхностная энергия не зависят от размера частиц.

С других позиций рассмотрел растворимость мелкодисперсных частиц Кнапп²⁰. Он допустил, что частицы несут небольшой поверхностный электрический заряд, так что общая поверхностная энергия представляет собой сумму поверхностной и электрической энергии. На основании этих предположений он вывел для изолированных заряженных частиц уравнение

$$C_r = C^* \exp\left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2}\right), \text{ где } a = \frac{2\sigma M}{RT\rho}, b = \frac{QM}{8\pi RT\epsilon\rho}, \quad (5)$$

где Q — электрический заряд частицы, ϵ — диэлектрическая постоянная твердого вещества. Уравнение (5) дает кривую, показанную на рис. 1. Экспериментальные данные, полученные Дондоном и Меком^{21, 22}, можно рассматривать как подтверждение выводов Кнаппа.

В большом числе работ показано, что увеличение поверхности твердых частиц, возникающее в процессе измельчения, приводит к увеличению скорости твердофазных реакций, в частности, реакций разложения²³. В ряде случаев с уменьшением размеров частиц скорость топохимических реакций проходит через максимум. Причиной такой зависимости является то, что при изменении степени дисперсности изменяется соотношение между скоростью образования зародышей новой фазы и скоростью их роста таким образом, что в одних случаях скорость процесса определяется зародышеобразованием, а в других — ростом зародышей^{24–26}.

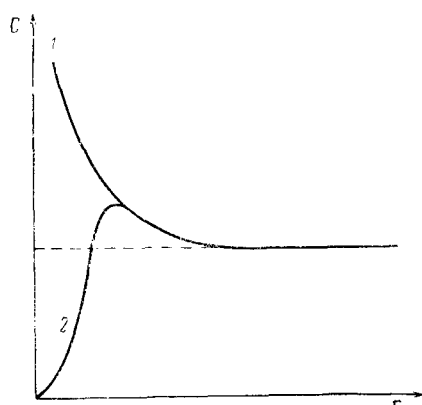


Рис. 1

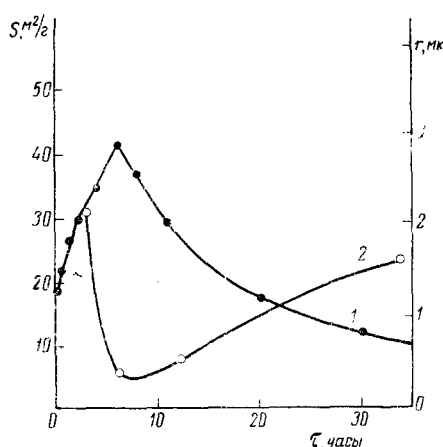


Рис. 2

Рис. 1. Изменение растворимости в зависимости от размера частиц. 1 — уравнение Фрейндлиха, 2 — уравнение Кнаппа

Рис. 2. Изменение удельной поверхности и размера частиц в зависимости от времени измельчения: 1 — удельная поверхность, 2 — размер частиц

2. Кинетика измельчения и растворения измельченного вещества

Независимо от типа измельчающего аппарата (при условии, что аппарат является эффективным и работает достаточно длительное время) изменение размера частиц при измельчении идет в три этапа²⁷⁻³⁰. Первый этап характеризуется прогрессивным уменьшением размеров частиц со временем; второй — началом процесса агрегации частиц и третий этап — установлением равновесия, при котором размер частиц не меняется со временем. Аналогичным образом изменяется и удельная поверхность. На рис. 2 приведена характерная картина изменения величины удельной поверхности и размера частиц при измельчении.

Для описания изменения размера частиц в зависимости от времени измельчения в работе³¹ предложено уравнение

$$\frac{dr}{dt} = -k_0 e^{-\frac{U_B}{U_M}} (r - r_g) + k_r e^{-\frac{U_a}{f \frac{\sigma}{r} + \frac{E}{2} \left(\frac{A}{B+r^n} \right)^2 + U_M}}, \quad (6)$$

где r — размер частицы, r_g — минимальный размер частицы, k_0 — константа скорости образования нарушений в решетке, k_r — константа скорости перекристаллизации, U_B — средняя удельная энергия раскола, U_M — удельная механическая нагрузка, U_a — энергия активации процесса рекристаллизации, E — модуль упругости, A , B , f , n — постоянные.

Первый член в правой части уравнения (6) описывает процесс разрушения вещества, в то время как второй член описывает процесс рекристаллизации. Входящие в уравнения величины зависят от природы измельчаемого вещества, в частности, от типа химической связи. Для ионных соединений энергия активации рекристаллизации имеет небольшое значение, напротив, для ковалентных соединений она бывает значительно больше (для того, чтобы восстановить разорванные валентные связи необходимо более сильное энергетическое вмешательство). Вследствие этого кривые $dr/dt = \varphi(t)$ для ионных соединений проходят через минимум; для ковалентных соединений минимум выражен слабо или вообще отсут-

ствует; в последнем случае размер частиц в зависимости от времени плавно уменьшается и достигает равновесного значения.

На величину удельной поверхности (а также и на размер частиц) существенно роль оказывает среда, в которой проводится измельчение. При изучении механических свойств неорганических кристаллов (галенита, кальцита, графита) Ребиндер установил³², что прочность этих кристаллов сильно понижается в присутствии поверхностно-активных веществ. Он показал, что в основе изменений механических свойств твердых тел под влиянием поверхностно-активных веществ лежит снижение свободной поверхностной энергии и, как следствие, уменьшение работы, необходимой для увеличения поверхности. Понижение твердости в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества идет параллельно их адсорбируемости и описывается уравнением, аналогичным уравнению Лангмюра

$$\Delta B = \Delta B_{\infty} \frac{C}{C + \alpha}, \quad (7)$$

где ΔB — понижение твердости; C — концентрация поверхностно-активного вещества; ΔB_{∞} — наибольшее понижение твердости при полном насыщении адсорбционного слоя, α — постоянная величина.

Явление адсорбционного понижения прочности под влиянием поверхностно-активных веществ (эффект Ребиндера) служит основой для разработки способов регулирования скорости измельчения твердых тел^{33, 34}.

Несмотря на то, что удельная поверхность при увеличении времени диспергирования растет только до некоторого предела, разрушение кристаллической решетки продолжается до полного перехода вещества в аморфное состояние^{29, 30}. Наличие аморфного состояния приводит к тому, что растворимость в процессе измельчения растет, причем максимально достигаемая растворимость может превышать нормальную. Ходаков, Плудис установили, что растворимость кварца в воде после измельчения в вибромельнице, подчиняется уравнению

$$C = C_{\infty}(1 - e^{-kt}), \quad (8)$$

где C_{∞} — максимальная растворимость, t — время измельчения и k — постоянная. Уравнение (8) применимо и для других веществ^{13, 14}.

Возрастание растворимости под влиянием механической обработки наблюдалось также для таких веществ, как окись железа³⁵, окись меди¹⁶, хлорид натрия¹⁶, карбонат кальция^{35, 36}, кварц^{29, 37, 38}, боксит³⁰, монацит⁶, окись алюминия³⁹, двуокись олова⁴⁰, хромистый железняк⁴¹ и т. д.

3. Фазовые переходы и поведение твердых растворов при измельчении

Очень мелкие частицы, обладающие повышенным содержанием энергии, ответственны за возникновение при измельчении метастабильных состояний и фаз. В качестве примера могут служить данные работы⁴², в которой показано, что с уменьшением размера частиц наблюдается возрастание температуры и энтальпии твердофазных превращений в кварце, в сульфате и нитрате калия.

Под влиянием длительного измельчения наблюдается установление равновесного состояния между различными модификациями вещества. Так, например, установление равновесия между кальцитом и арагонитом, по данным работы⁴³, происходит после 80 часов истирания в вибромельнице (рис. 3). Высокотемпературные формы вещества обнаруживаются и при истирании ряда таких веществ, как сульфид цинка⁴⁴, сульфид и се-

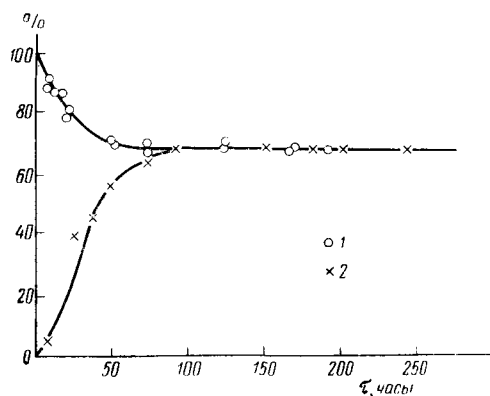


Рис. 3

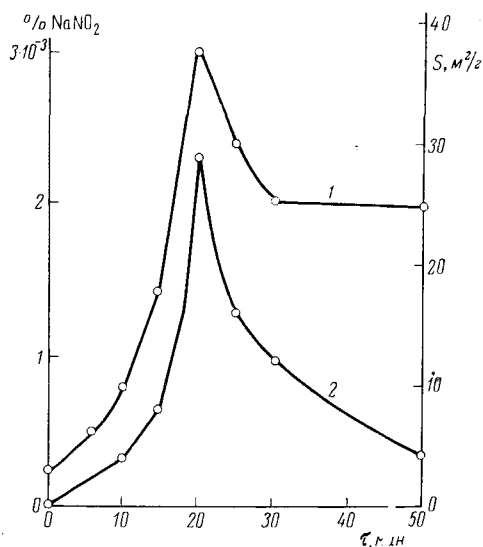


Рис. 4

Рис. 3. Равновесие между двумя кристаллическими фазами карбоната кальция под влиянием механической обработки⁴³. 1 — арагонит, 2 — кальцит

Рис. 4. Удельная поверхность и выход продуктов механохимического разложения нитрата в зависимости от времени измельчения. 1 — удельная поверхность, 2 — концентрация NaNO_2

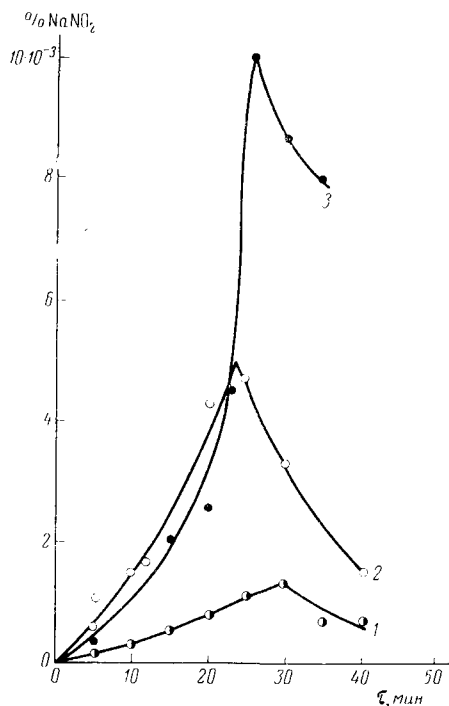


Рис. 5

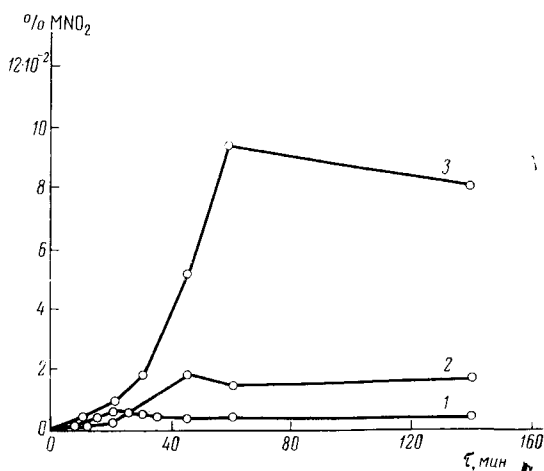


Рис. 6

Рис. 5. Влияние механической нагрузки на степень механохимического разложения нитрата натрия. Ускорения: 1 — 20g, 2 — 40g, 3 — 60g

Рис. 6. Кривые механохимического разложения нитратов щелочных металлов. 1 — NaNO_3 , 2 — KNO_3 , 3 — CsNO_3

ленид кадмия^{45, 46}, хромат бария⁴⁷, карбид кремния⁴⁷, двуокись титана⁴⁷, нодид серебра⁴⁸, карбид кальция⁴⁹, двуокись свинца⁵⁰, сера⁵¹, селен⁵², кварц⁵³, нефелин⁵³ и т. д.

Установление термодинамического равновесия между твердыми фазами зависит от скорости диффузии компонентов смесей. А так как раздробление кристаллов приводит к резкому увеличению вакантных мест в решетке⁵⁴, и, следовательно, к возрастанию диффузии и ионной проводимости в ионных кристаллах, то скорость установления термодинамического равновесия под влиянием измельчения возрастает.

Раздробление смеси изоморфных компонентов способствует образованию твердого раствора. Авторы работ^{55, 56} нашли, что твердые растворы хлорида и бромиды калия можно получать при истирании их в мельнице или при многократном сдавливании до 13 000 атм. Если смесь двух веществ представляет собой твердый раствор плохосмешивающихся компонентов, например, NaCl—TiCl (0,6 мол. %) или KCl—AgCl (0,6 мол. %), то растирание твердого раствора приводит к его частичному распаду⁵⁷.

III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА ВЕЩЕСТВО

1. Разложение и синтез веществ

Возможность разложения неорганических веществ путем растирания установлена давно. Еще в прошлом веке было показано, что растирание приводит к разложению многих твердых солей серебра и ртути^{58, 59}. К настоящему времени изучено механохимическое разложение большого числа неорганических соединений: карбонатов, оксалатов, нитратов, галогенатов, некоторых комплексных солей и т. д.

По данным работ^{60, 61}, за 20 часов истирания в вибромельнице карбонаты разлагаются: карбонат магния на 28,9%, карбонат кальция — 13,9%, карбонат стронция — 10,8%, карбонат бария — 8,4%, карбонат натрия — 0,22%, калия — 0,16%. Разложение идет до окислов и кислорода.

Прямые масс-спектрометрические измерения, сделанные авторами работы⁶², показали, что среднее число разложившихся монослоев при раскалывании кристаллов карбонатов свинца, магния и кальция равно соответственно 2; 0,37; 0,09. Механохимическое разложение карбоната кальция было подробно изучено в работе⁴³. Были определены: равновесное давление термической диссоциации, энтальпия растворения, размер частиц и удельная поверхность после механической активации. Из равновесного давления углекислого газа вычислены величины ΔZ , ΔH и ΔS . Механическая активация снижает значения этих величин для термического разложения при 625° ΔZ с 8,1 до 6,2 ккал/моль, ΔH с 33,2 до 14,8 ккал/моль, ΔS от 28,0 до 9,6 э. е.

Аналогичным образом происходит разложение карбонатов железа, цинка, марганца. Петерс⁶ показал, что в зависимости от условий, в которых проводится механическая обработка, могут быть получены разные продукты. При разложении карбоната железа (сидерита) на воздухе получается окисел Fe_2O_3 , в присутствии влаги получается гидроксид $Fe(OH)_3$. При измельчении карбонатов в вакууме количество выделяющегося углекислого газа на порядок больше, чем при разложении на воздухе.

При измельчении сульфидов (например, киновари⁶³) может происходить разложение их на металл и серу.

Большое количество работ выполнено по изучению механических воздействий на разложение взрывчатых веществ. Наибольшее развитие в ра-

ботах получила тепловая теория инициирования ВВ при механических воздействиях⁶⁴. Однако критериев, с помощью которых можно характеризовать механическую чувствительность взрывчатых веществ, установить не удалось.

Для уяснения особенностей механохимического разложения в работе⁶⁵ сравнивались свойства продукта механохимического разложения оксалата серебра со свойствами продуктов его термического и фотохимического разложения. Из полученных авторами данных следует, что активность «механохимического» серебра заметно меньше по сравнению с серебром — продуктом термического разложения, но во много раз больше активности фотохимического серебра.

Механохимическое разложение нитратов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов изучали в работах^{66, 67}. Степень разложения для нитратов щелочных металлов определяли по выходу нитрита, а для нитратов щелочноземельных металлов и безводного нитрата лантана — по выходу окиси металла. Кривые разложения имеют такой же вид, как и кривые удельной поверхности, т. е. степень разложения проходит через максимум, а затем устанавливается равновесное состояние (рис. 4). Наличие такой корреляции может свидетельствовать о том, что механохимические реакции локализуются на поверхности измельчаемого вещества. Кривые разложения до максимума хорошо описываются уравнением

$$\alpha = k\tau^n \quad (9)$$

где α — степень разложения, τ — время и k , n — постоянные⁶⁸. Для исследованных веществ $n=3$. С увеличением подводимой механической энергии степень разложения веществ возрастает, но характер кривой сохраняется. Это видно из рис. 5, на котором приведены кривые механического разложения нитрата натрия в зависимости от развиваемого в центробежной планетарной мельнице ускорения⁶⁷. В ряду однотипных нитратов, как это следует из данных работы⁶⁶, представленных на рис. 6, степень разложения увеличивается с уменьшением энергии кристаллической решетки. Аналогичная зависимость имеет место и при разложении веществ под действием взрыва^{69, 70}. Сходство между разложением веществ при истирании и разложением под действием взрыва наблюдается также в том, что образуются одинаковые продукты разложения, например, при разложении соединений меди^{69, 71}.

В присутствии веществ, проявляющих окислительно-восстановительные свойства или являющихся катализаторами, скорость механохимического разложения может изменяться. Особенно хорошо идет разложение минералов и солей в присутствии аммонийных солей или их смесей друг с другом⁷². Скорость разложения веществ можно изменить путем введения катализаторов, таких как окислы переходных металлов. В работе⁷³ показано, что скорость разложения нитрата натрия в присутствии окислов Ni, Fe, Zn, Cu и Mn коррелирует с величиной работы выхода электрона из окисла.

При истирании смеси веществ между ними идут также реакции синтеза и реакции обмена. По данным работ^{69, 72}, при истирании металлов с серой образуются сульфиды Hg, Ag, Mg, Cd, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi с выходом от 25 до 100%, при истирании с графитом — карбиды, с фосфором — фосфины, с иодом — иодиды⁷⁴ и т. д.

Истирание металлов в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию окислов⁴. Скорость реакции окисления проходит через максимум в зависимости от времени истирания и до максимума опи-

сывается уравнением

$$\ln v = k\tau + c \quad (10)$$

где v — скорость окисления, k , c — постоянные.

Возможно получение механохимическим способом карбониллов металлов, в частности Ni, Fe и Zn^{75, 76, 77}. При детальном исследовании реакции карбонилирования никеля установлено, что механическая обработка снижает энергию активации реакции образования карбонила никеля от 10,2 до 2,1 ккал/моль⁷⁵. В присутствии добавок различного типа скорость реакции образования карбонила никеля может изменяться. В работах^{76, 77} показано, что такие вещества как O₂, KClO₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, KI₂O₃, Na, Ca, I₂, замедляют скорость реакции, а добавки серы и соединений, содержащих серу, оказывают активирующее влияние на образование карбониллов. Авторы считают, что каталитическая активность указанных соединений обусловлена образованием промежуточного соединения γ -NiS.

С помощью механохимической обработки может быть реализован синтез силикатов из двуокиси кремния и окислов или карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов; синтез молибдатов и вольфраматов из карбонатов и окислов⁶. Оказалось также возможным провести синтезы, которые не удавались другими способами. Механохимические процессы были использованы для получения катализаторов с высокой избирательностью действия^{78, 79}, шиннелей⁸⁰, красителей⁸¹, металлных соединений⁸², металлоорганических соединений⁸³ и т. д.

Известно также большое число протекающих при истирании обменных реакций, на основании которых разработаны простые методы качественного химического анализа веществ^{59, 72, 84, 85}.

2. Влияние температуры на механохимические реакции

Одним из фактов, свидетельствующих о специфичности механохимических реакций, является независимость их от температуры. На рис. 7 приведены данные работ^{86, 87, 88} по влиянию температуры на ско-

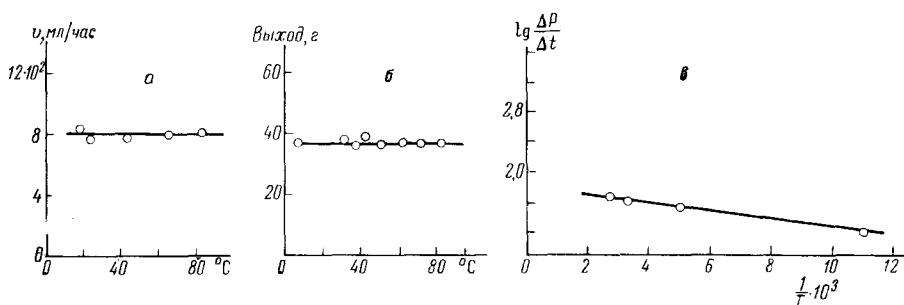


Рис. 7. Скорость механохимических реакций в зависимости от температуры^{86, 87, 88}.
 а — реакция $\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{SiO}_2$, б — $\text{Sn} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$,
 в — $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

рость механохимических реакций. Скорость реакций, как это видно из рис. 7, практически не меняется. Аналогичные результаты получены при изучении разложения нитратов при комнатной температуре и при температуре жидкого азота⁸⁶.

3. Образование свободных радикалов и реакции, протекающие на свежееобразованных поверхностях

Измерения, проводимые на порошках, показывают, что в диамагнитных веществах после измельчения в поверхностных слоях глубиной 20—30 мк возникают парамагнитные центры, обусловленные появлением свободных радикалов.

Закономерности образования радикалов при измельчении кварца, их реакционная устойчивость при повышении температуры изучалась в работах⁸⁹⁻⁹³. Были получены концентрации неспаренных электронов порядка 10^{14} — 10^{15} на грамм. С уменьшением размера частиц концентрация их возрастает. По данным работы⁹⁴, парамагнитные центры в кварце устойчивы при 120°; в интервале 120—360° их концентрация линейно уменьшается. По другим данным⁹², возникшие в кварце свободные радикалы стабильны до 350—400°, что позволяет сохранить их длительное время при комнатной температуре.

В работе⁹⁵ в ИК спектре кварца после измельчения обнаружен пик 950 см, принадлежащий силоксановой группе SiOH. Появление пироксигрупп $\equiv \text{Si} : \text{O} : \text{O}$ в результате механической обработки кварца установлено в работе⁹⁶.

В работе⁹⁷ показано, что на поверхности, образующейся при дроблении кристаллов графита, атомы углерода находятся в двух различных электронных состояниях — атомы в двухвалентном синглетном состоянии и атомы, образующие перенапряженные квазиацетиленовые связи; имеются также свободные радикалы, содержащие атомы углерода с разорванными π - и σ -связями.

В работе⁹⁸ исследован спектр ЭПР окиси цинка, подвергнутой механической обработке. В спектре исходной окиси цинка обнаружены два слабых сигнала с $g=2,006$ и $g=1,956$, причем интенсивность сигналов примерно одинакова. После растирания образца в ступке, в спектре ЭПР на месте синглета с $g=2,006$ появляется сильный несимметричный триплет, наложенный на более слабый спектр, от которого видны две компоненты; при понижении температуры до -196° эти компоненты увеличиваются в 4 раза, тогда как амплитуда триплета почти не меняется. Синглет с $g=1,956$ после растирания вещества в несколько раз уменьшается. Возникший при растирании спектр ЭПР не изменяется при экспонировании образца на воздухе, при откачке его в вакууме (до 10^{-3} мм), при обработке растворителями, при адсорбции на его поверхности иода и хинона, но постепенно исчезает при нагревании образца выше 100° в вакууме или на воздухе.

Исследование спектров ЭПР кремния, германия, карбидов кремния, алмаза, окислов магния, кальция, стронция, цинка, сульфидов кальция и цинка, кварца и α -окиси алюминия проводили авторы работ^{88, 90}. Авторы работы⁹³ утверждают, что имеется сходство в спектрах ЭПР, полученных после механической обработки, со спектрами, полученными после облучения веществ быстрыми нейтронами. Особенно наглядно это проявляется для окиси магния и кремния, для которых как механическая обработка, так и облучение нейтронами приводят к образованию F -центра с одинаковым g -фактором для одиночного сигнала.

Вследствие образования на поверхности активных центров становится возможным протекание таких реакций, которые в обычных условиях не идут. В работе⁹⁹ наблюдалось возрастание величины рН и связывание азота воздуха до нитрата и аммиака при измельчении хлористого натрия. Изменение содержания гидроксильных ионов по их данным пропорционально квадрату поверхности. Авторы считают, что связы-

вание азота в соединения на частицах хлористого натрия, появляющихся при испарении морской воды, является весьма существенным источником накопления соединений азота в атмосфере.

В работе¹⁰⁰ исследовалось влияние механического разрушения кристаллов (NaCl , BaSO_4) на полимеризацию виниловых мономеров. Показано, что инициирование образования полимеров вызывает возникающая при разрушении кристаллов электронная эмиссия (механо-электроны), а не статистические дефекты твердой фазы (вакансии, центры окраски и т. д.), полученные предварительным облучением солей.

IV. О МЕХАНИЗМЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Физические явления при истирании

В ранних исследованиях, посвященных механохимическим реакциям твердых тел, главная роль отводилась адсорбированной на поверхности частиц влаге^{72, 101}. Предполагалось, что нет принципиальной разницы между реакциями, происходящими в концентрированных растворах, и реакциями при растирании. Однако было установлено¹⁰², что связи между скоростью реакции при растирании и растворимостью соли не существует. Более того, было установлено, что в ряде случаев влага тормозит реакцию. Оказалось, что более важную роль играют в механохимических реакциях физические процессы, происходящие на контакте трущихся твердых тел. К таковым относятся следующие явления.

Выделение тепла. При скольжении твердых тел большая часть работы совершенной против сил трения освобождается в виде тепла. В локально ограниченных точках поверхности температура достигает весьма большой величины. В работе Бодена и Тейбора¹⁰³ показано теоретически и экспериментально, что при трении скольжения температура в местах контактов повышается до точки плавления, но никогда не поднимается выше ее. Для тугоплавких веществ в поверхностном слое может быть достигнуто мгновенное локальное возрастание температуры до 1000° . Основная масса вещества в это время остается холодной. Время существования таких температурных вспышек на площади 10^{-3} — 10^{-5} см имеет порядок 10^{-4} сек.

Появление высоких давлений. В местах контактов трущихся тел одновременно с возникновением высокой температуры наблюдается кратковременное возрастание давления. Величина этого давления оценивалась в работе¹⁰⁴. Был взят ряд веществ с известными давлениями фазовых превращений PbO —5500 бар, MnF_2 —9500, Sb_2O_3 —10800, SiO_2 —13500, BeF_2 —17500, B_2O_3 —18500, BaAsO_4 —30000. После истирания веществ в мельнице в продуктах помола для всех этих веществ, за исключением BaAsO_4 , были обнаружены модификации, существующие при высоких давлениях. На основании этих данных был сделан вывод о том, что на контакте трущихся тел в мельнице развиваются давления до 15000 бар.

Электризация. При трении твердых тел происходит их электризация. Причины возникновения электрических зарядов на поверхностях разнообразны. Согласно точке зрения, высказанной в работе¹⁰⁵, благодаря наличию структурных дефектов твердые диэлектрики имеют на поверхности заряд, который компенсируется ионами, адсорбированными из воздуха. При трении происходит нарушение компенсации собственных зарядов и возникает электризация.

В работе¹⁰⁶ показано, что заряды, возникающие при контакте полупроводников и металлов, находятся в линейной зависимости от разности работ выхода электрона из контактирующих тел.

При наличии заряда на поверхности кристалла в объеме кристалла для сохранения его электронейтральности возникает пространственный заряд со знаком, противоположным знаку заряда поверхности, который совершает колебания (подобно колебанию заряда между пластинами конденсаторов¹⁹⁷). В больших кристаллах амплитуда колебаний объемного заряда мала, соответственно мала и величина переменной разности потенциалов, возникающей при разрушении кристаллов. По мере уменьшения размеров кристалла разность потенциалов возрастает, но при очень малых размерах кристалла она снова уменьшается. Возникающий на поверхности ионных кристаллов потенциал под действием удара или деформации, как это показано в работе¹⁰⁸, коррелирует с пластичностью кристалла. Чем кристалл мягче, тем потенциал больше и наоборот.

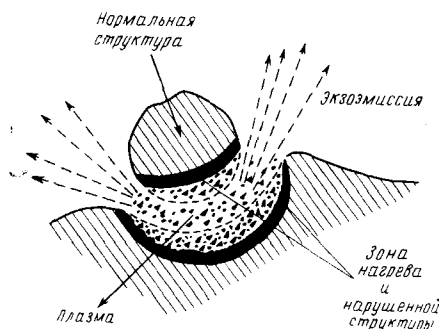


Рис. 8. «Магма-плазма»-модель механохимических процессов⁴

облучения, хемосорбции и т. д., т. е. она близка к термической эмиссии с ее надбарьерным выходом электронов. Механоэлектроны получают свою большую энергию за счет разгона в поле «микроконденсатора», пластинами которого являются разъединяемые поверхности раскола. Электроны туннелируют сквозь барьер, вследствие наличия высокого электрического поля.

Триболюминесценция. При измельчении и ударе твердых тел возникает весьма интенсивная люминесценция. Большинство исследователей считают, что триболюминесценция связана с электрическими зарядами, возникающими между разламываемыми частями¹¹¹. При триболюминесценции веществ, сопровождающей разрушение ионных кристаллов в воздухе, наблюдается тот же спектр азота, что и при электрическом разряде.

С учетом протекающих при измельчении физических явлений, Тиссен, Майер и Хайнике⁴ предложили модель «магма-плазмы» механохимических процессов (рис. 8). Согласно этой модели, выделяющаяся при ударе или истирании энергия, вследствие слабой теплопроводности тел, приводит не только к локальному подъему температуры и сублимации вещества, но и к возникновению такого состояния вещества, в котором оно находится в виде ионов и электронов (плазма). Выше отмечалось, что при разложении веществ под действием взрыва и под действием растирания наблюдаются одинаковые продукты. На основании этого можно сказать, что при растирании вещества на контакте трущихся тел возникают своего рода «микровзрывы». Эти данные также свидетельствуют в пользу «магма-плазма»-модели.

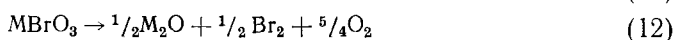
Возникновение при механической обработке явлений, указанных выше, сближает механохимические реакции с плазменными, а если обработку проводят в водной среде, то создаются условия для гидротермальных реакций.

Экзоэмиссия и механоэмиссия электронов. В твердых телах в момент и после механической обработки имеет место механоэмиссия и экзоэмиссия электронов. Электроны экзоэмиссии, которая затухает весьма медленно после механической обработки, имеют энергию не выше электроновольта¹⁰⁹, электроны же механоэмиссии (механоэлектроны) обладают энергией в десятки килоэлектроновольт¹¹⁰. Экзоэлектронная эмиссия возникает за счет нагрева,

2. Сравнение с реакциями, протекающими под влиянием тепла, света и радиации. Механохимическое равновесие

Из вышеприведенных данных видно, что для механохимических реакций практически отсутствует температурная зависимость, которая присуща химическим реакциям, происходящим под действием тепла.

Другая особенность механохимических реакций заключается в том, что реакции могут идти по термодинамически невыгодному пути. Примером может служить разложение броматов щелочных металлов. Разложение броматов возможно по двум реакциям:



Изобарно-изотермический потенциал ($T=298^\circ K$) для реакции (11) является величиной отрицательной, а для реакции (12) — положительной. Однако механохимическое разложение практически полностью идет по уравнению (12)¹¹². В работе¹¹³ приведены данные для других реакций, идущих по термодинамически невыгодному пути.

В работе⁶⁴ рассмотрен трибохимический распад ряда неорганических веществ и показано, что не наблюдается соответствия между началом термического разложения и способностью к механохимическому разложению. Так, например, хромат аммония имеет температуру начала разложения 110° , однако при растирании не разлагается, а хромат одновалентной ртути, имея температуру начала термического разложения 500° , легко разлагается при растирании. В работах большого числа исследователей показано^{114, 115}, что в результате механохимического расщепления молекул получают продукты, не имеющие ничего общего с продуктами термораспада, и возможны реакции, которые при нагревании протекают в противоположном направлении⁶.

При изучении взаимодействия меди с водой под действием механохимической активации обнаружено, что после истирания в течение 5—6 дней более чем 2% металлической меди реагирует с водой с выделением водорода¹². В табл. 1 для интервала температур $298\text{—}3000^\circ K$ представлены константы равновесия меди с водой. Даже при $3000^\circ K$ парциальное давление водорода, как это следует из расчетов, не должно превышать 10^{-2} мм рт. ст. Экспериментальные данные показывают, что давление превышает расчетные в 1000 раз. Авторы делают вывод, что теория локального нагрева не может объяснить вытеснение водорода медью.

Петерс⁶ показал, что протекающие при механической обработке реакции являются обратимыми. Например, обработка окиси цинка в присутствии углекислого газа приводит к образованию карбоната цинка, при обработке же в вакууме идет диссоциация карбоната цинка. В последние годы обнаружено много систем, в которых идут прямые и об-

ТАБЛИЦА 1

Термодинамический расчет констант равновесия¹²

Реакция	ΔZ , ккал/моль	k_p , °K			
		298°	1000°	2000°	3000°
$Cu + H_2O_{газ} \rightarrow CuO + H_2$	+24,2	10^{-18}	10^{-17}	10^{-5}	10^{-4}
$2Cu + H_2O_{газ} \rightarrow Cu_2O + H_2$	+19,6	10^{-15}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}

ратные межахимические реакции¹¹⁶. Если скорости прямой и обратной реакции при механической обработке равны, то общее макроскопическое изменение в системе отсутствует.

При чисто термическом воздействии говорят о химическом равновесии. В отличие от химического, возникающее при механической обработке, стационарное состояние обозначается как межахимическое равновесие.

Количественные данные по межахимическому равновесию в системе $\text{CdO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CdCO}_3$ получены в работе¹¹⁶. На рис.9 показана зависимость скорости реакции от давления углекислого газа и состава твердой фазы. Положительное значение ординаты означает прямую реакцию, отрицательное значение — обратную реакцию. Для различных составов твердой фазы скорость реакции становится равной нулю при разных давлениях CO_2 . Такое стационарное состояние можно достиг-

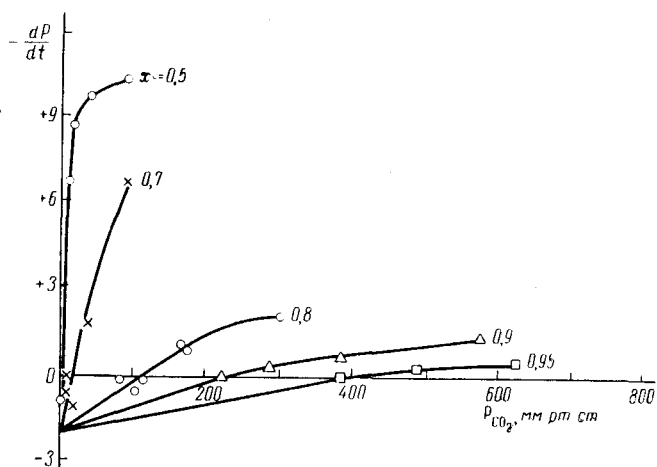


Рис. 9. Скорость реакции в системе $\text{CdO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CdCO}_3$ в зависимости от давления CO_2 и состава твердой фазы¹¹⁶ (x — мольная доля CdCO_3)

нуть с двух сторон. Как следует из рис. 9, межахимическое равновесие отличается от химического. Положение химического равновесия не зависит от содержания карбоната в твердой фазе. По правилу фаз Гиббса в карбонатной системе MeCO_3 , MeO и CO_2 каждой температуре соответствует определенное давление CO_2 . Так, равновесное давление для системы CdCO_3 , CdO и CO_2 равно $p_{\text{CO}_2} = 1,33 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при 298°K , а для карбоната, подвергнутого предварительной механической обработке, $p_{\text{CO}_2} = 1,7$ мм рт. ст. при 298°K . Из рис. 9 видно, что при механической обработке давление, соответствующее межахимическому равновесию, сильно зависит от состава измельчаемого материала. При изменении содержания CdCO_3 от 50 до 90 мол. % равновесное давление CO_2 увеличивается примерно на два порядка. Для чистого карбоната кадмия при межахимическом равновесии давление CO_2 равно $p_{\text{CO}_2} = 660$ мм рт. ст. при 298°K .

Следующее отличие межахимического равновесия от химического заключается в том, что для его поддержания к системе должна необратимо подводиться механическая энергия. В этом межахимические процессы сходны с фотохимическими и радиационнохимическими процессами.

Как показано выше, при истирании твердых неорганических веществ возможно образование радикалов. Поэтому первичным актом механохимической реакции может быть разрыв связей и образование свободных радикалов, а вторичными — реакции свободных радикалов. Благодаря этому в некоторых случаях общая картина механохимических превращений имеет общие черты с радиационнохимическими реакциями¹¹⁷.

Механохимическое разложение нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, а также разложение нитрата натрия в присутствии гетерофазных (окислы металлов) и гомофазных (введенных путем сокристаллизации) добавок, с целью сравнения их с термическим, радиационным и фотохимическим разложением, изучалось в работе⁶⁶. Из работы следует, что так же как и при радиационном разложении, при механохимическом разложении имеется корреляция степени разложения со свободным объемом. Однако она носит менее четкий характер, чем для радиационного разложения. Корреляции же степени механохимического разложения с рядом термической устойчивости для этих соединений не наблюдается. Аналогичная картина получена и при сравнении действия гомофазных и гетерофазных добавок.

3. Кинетические особенности механохимических реакций.

Роль неравновесных состояний

Поскольку распад молекул происходит при механической обработке в основном в поверхностных и приповерхностных слоях, скорость механохимического распада молекул определяется на начальных этапах измельчения скоростью нарастания поверхности, которая зависит как от природы измельчаемого вещества, так и от типа измельчающего аппарата. После того, как в процессе измельчения радиус частицы уменьшается до толщины поверхностного слоя, устанавливается постоянная максимальная скорость распада. Однако вследствие происходящей при измельчении рекристаллизации после достижения максимальной скорости может происходить уменьшение скорости механохимического распада. Если при измельчении создаются условия для обратной реакции (например, вследствие трудности удаления продуктов реакции из молекулярноплотных агрегатов), то возникает состояние механохимического равновесия.

При объяснении природы процесса разрыва связей в механически напряженных молекулах Журков¹¹⁸ сделал предположение, что под действием напряжения F -энергия связи Q уменьшается на величину энергии ϵF , а константа скорости разрыва связей k увеличивается в соответствии с уравнением

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{Q - \epsilon F}{RT} \right) \quad (13)$$

где k_0 — константа, по порядку величины близкая к частоте колебаний ($\sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$).

Выше указано, что скорость механохимических процессов либо слабо зависит от температуры, либо характеризуется отрицательным температурным коэффициентом¹¹⁹, поэтому уравнение (13) применимо не для всех случаев.

Для объяснения природы механохимических процессов Бутягин¹²⁰ привлек представления о неравновесных состояниях связей в молекулах. Это предположение позволяет объяснить, почему для осуществления механохимического распада достаточно небольших энергий. (Здесь

отличие от «магма-плазма» модели, согласно которой механохимический распад происходит вследствие выделения больших энергий на контакте соударяющихся частиц.)

При механическом воздействии энергия деформации связи превращается в тепловую и перераспределяется между другими связями. Этой избыточной энергии, которая по величине может быть значительно меньше прочности связи, может быть достаточно для разрыва связей, находящихся в неравновесном состоянии. На основании этого предположения Бутягиным получено уравнение для константы скорости механохимической реакции следующего вида:

$$k = A \exp \left(- \frac{E_m^*}{\Delta E_m} \right) \quad (14)$$

где A — коэффициент, учитывающий скорость перераспределения механической энергии в системе, E_m^* — минимальная механическая энергия, необходимая для разрыва связей, ΔE_m — средний уровень избыточной энергии.

Допускается, что при механической обработке вещества скорость поглощения подводимой механической энергии в первом приближении пропорциональна интенсивности ее подвода I , а скорость релаксации напряжений — среднему уровню избыточной энергии ΔE_m . В стационарном состоянии скорости обоих процессов равны, т. е.

$$\gamma I - k_p \Delta E_m = 0 \quad (15)$$

где γ — безразмерный коэффициент, учитывающий эффективность поглощения механической энергии, k_p — константа скорости релаксации напряжений. С учетом (15) уравнение (14) приобретает вид

$$k = A \exp \left(- \frac{k_p E_m^*}{\gamma I} \right) \quad (16)$$

Определяя константу скорости механохимической реакции, в зависимости от количества подводимой механической энергии из уравнения (16) можно вычислить значения величин A , E_m^* и k_p . Экспериментальные данные по механохимическому разложению полиметилметакрилата и кварца, обработанные по уравнению (16), дают значения A порядка 10^{-3} — 10^3 сек $^{-1}$, $E_m^* \sim 10$ — 10^2 ккал, $\gamma \sim 1$ — 10^{-3} , $k_p \sim 10^{-1}$ — 10^{-4} сек $^{-1}$. Видно, что величина E_m^* существенно меньше энергии связи Q , а величина A отличается от k_0 на несколько порядков.

Из аналогичных представлений исходят авторы работы¹²¹, развивая концепцию фононного разрушения хрупких тел. Они считают, что при разрушении твердых тел необходимо рассматривать не тепловые колебания атомов, а распространение, взаимодействие и генерирование фононов. Стадии разрушения твердого тела (первая — образование дефектов, вторая — рост из этих дефектов микротрещин) можно рассматривать как независимые процессы только в самом начальном периоде. По мере развития дефектов, выделяющаяся при разрыве энергия приводит к повышению плотности фононов определенных частот (неравновесных фононов). Эта подкачка энергии влияет как на развитие самого дефекта, генерирующего фононы, так и на развитие соседних.

Таким образом, существует принципиальное различие при разрыве связей в твердом теле от разрыва связей между изолированными атомами в молекуле. Переход к фононной концепции позволит, как утверждают авторы, ввести для каждой структуры своеобразный спектр, ко-

торый можно получить экспериментально, а также использовать достижения современной квантовой теории твердого тела для создания теории процессов разрушения.

V. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНОХИМИИ

Из приведенных выше данных следует, что механохимические явления затрагивают широкий круг вопросов, представляющих практический интерес. Использование механохимических процессов идет по следующим путям.

Интенсификация процессов растворения и выщелачивания. Перевод труднорастворимых веществ в растворимое состояние, который обычно осуществляется нагреванием с концентрированными кислотами или щелочами, а также сплавлением с активными компонентами (сода, щелочь, бисульфат и т. д.), может быть ускорен механохимической обработкой растворяемых компонентов. Возрастание растворимости под влиянием механической обработки наблюдается у многих важных в практическом отношении неорганических веществ. Данные по возрастанию растворимости под влиянием механической активации для некоторых веществ приведены в табл. 2.

Увеличение скорости процессов разложения и синтеза. Проблема ускорения химических реакций чрезвычайно актуальна, особенно для твердофазных процессов. На протекание твердофазных процессов блокирующее влияние оказывает образующийся на контакте между зернами продукт реакции. При проведении реакции в условиях интенсивной механической обработки происходит удаление продукта реакции и обновление поверхностей, что позволяет существенно ускорить протекание реакции. Кроме того, предварительная механохимическая обработка веществ может служить не только как способ подготовки веществ, ускоряющий протекание реакции, например при нагревании, но в некоторых случаях как самостоятельный, единственно возможный метод синтеза или разложения веществ. Примером таких процессов, которые удалось осуществить с помощью механической активации, являются синтез ронгаллита¹²⁶, светосостава⁸², металлатных соединений⁸¹, металлоорганических соединений⁸³, комплексных соединений⁴, катализаторов^{75, 76, 127} и т. д.

Активация катализаторов. При механохимической обработке изменение активности катализаторов идет не только за счет изменения поверхности, но и за счет того, что часть кинетической энергии трущихся тел передается поверхности. Напряжения, созданные в поверхностных слоях, достаточны для разрушения структуры и перегруппировки атомов и молекул в менее упорядоченные структуры, обладающие большей потенциальной энергией, чем упорядоченная кристаллическая структура.

При исследовании каталитической активности закиси никеля¹²⁸ и окиси цинка¹²⁹ установлено, что каталитическая активность увеличивается по мере размола. Показано, что каталитическая активность изменяется симбатно с нарушением кристаллической решетки.

Каталитическая активность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от времени механической обработки проходит через максимум. По данным работы¹³⁰, активность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в точке максимума (16 часов измельчения) в реакции окисления окиси углерода до углекислого газа выше активности исходного катализатора в 5 раз. Аналогичные данные получены и для таких катализаторов, как окись меди¹³¹, окись магния¹³², окись алюминия¹³³ и других¹³⁴⁻¹³⁷.

ТАБЛИЦА 2

**Возрастание растворимости неорганических веществ под влиянием
механохимической активации**

Вещество	Растворитель	Время исти- рания в мельнице, часы	Время растворе- ния, часы	Количество, перешедшее в раствор, % к исходному	Ссылка на лите- ратуру
α - Al_2O_3 (плавл.)	3N NaOH	0	1 (70°)	0	39
		50		8	
		100		14	
		150		22	
		200		28	
SiO_2	H_2O	0	1200	0	28
		0,033		0,10	
		0,066		0,14	
		0,132		0,18	
		0,264		0,27	
SnO_2	18% HCl	12	0,5 (60— 80°)	6,9	40
		25		21,2	
		47		29,8	
		72		43,7	
		152		70,0	
SnO_2	10% NaOH	210	0,5 (60— 80°)	80,2	
		300		100	
		12		8,7	
		25		25,0	
		47		28,0	
Боксит (Al_2O_3 —48%, Fe_2O_3 —22%, SiO_2 —7,4%, TiO_2 —2,4%)	30% NaOH	72	0,5	40,4	122
		152		63,5	
		210		78,0	
		300		100	
		0		3	
Боксит (Al_2O_3 —58%, Fe_2O_3 —26%, SiO_2 —1%, TiO_2 —2%)	30% NaOH	0,5	2	22	29
		1,0		48	
		2,0		66	
		3,0		72	
		5,0		82	
Каолин (Al_2O_3 —43%, SiO_2 —54,2%, K_2O —1,65%)	1 N HCl	7,0	1 (100°)	90	123
		10,2		100	
		0		0,15	
		20		75	
		0		10	
Вольфрамит (Fe , Mn) WO_4	30% HCl	400	1	20	124
		600		40	
		1000		50	
		0		32	
		10		48	
Оливиновый титаномагнетит (Fe_3O_4 —27%, FeTiO_3 —15%)	15N H_2SO_4	20	—	67	125
		60		73	
		120		80	
		360		84	
		0		34	
		5		60	10
		30		90	30
		100		95	60
		200		95	90

В работе ¹³⁸ исследовано влияние механической обработки на температуру восстановления окислов. После 20 часовой обработки температура начала восстановления снизилась: Fe_2O_3 на 80°, Fe_3O_4 —75°, NiO —50°, CuO —40°.

Механическая обработка существенно изменяет свойства и сложных катализаторов. В работе ¹³⁹ показано, что длительное истирание

кремнеалюминиевого катализатора изменяет его кислотные свойства, что приводит к снижению каталитической активности катализатора в реакции деполимеризации паральдегида в растворе бензола. Отжиг обработанного таким же способом катализатора приводит к восстановлению его активности. Данные по ИК-спектрам свидетельствуют о появлении в процессе измельчения на поверхности катализатора молекул воды, связанных с поверхностью водородными связями.

Перспективно использование механохимической обработки и для синтеза новых катализаторов. Таким путем, в частности, получен смешанный ванадий — молибденоалюминиевый катализатор, применяемый при окислении акролеина, с повышенной активностью и избирательностью действия⁷⁵, ферриты железа и цинка⁷⁷ и др.

Получение веществ с новыми свойствами. С помощью механохимической обработки могут быть решены задачи модифицирования и улучшения свойств таких веществ, как адсорбенты, цеолиты, вяжущие вещества и т. д. Способность каолина при истирании образовывать цеолиты была изучена в работе¹⁴⁰. Изучение разложения тетраметафосфата кальция изучалось в работе¹⁴¹. В работе¹⁴² установлено, что при диспергировании происходит превращение алюмосиликатов в минералы группы каолинита. Разрабатывается механохимическая технология приготовления вяжущих веществ из отходов промышленности¹⁴³.

Разделение близких по свойствам элементов и компонентов сложных смесей. В работе²⁹ предложен процесс извлечения титана из титаномагнетитовых руд посредством механической обработки с последующей термической обработкой и растворением в соляной кислоте. После таких операций TiO_2 переходит в раствор, а закись железа переходит в нерастворимую окись железа.

В работе⁷² предложен способ разделения пирита и гематита путем растирания смеси этих минералов в присутствии нитрата аммония. Пирит в процессе растирания переходит в растворимый в кислотах сульфат железа, а гематит остается в нерастворимом осадке. С помощью указанной операции можно провести разделение и других веществ, например свинца от железа и т. д.

Для разделения близких по свойствам элементов может быть использовано также различие в скорости их механохимического разложения.

Совершенствование существующих технологических процессов. Механохимические реакции имеют место в химической технологии при измельчении веществ и их смесей при обычных температурах. На эти реакции до сих пор обращают мало внимания. Например, перед флотацией колчедан подвергают измельчению в присутствии влаги и кислорода воздуха. При измельчении происходит образование растворимых в воде продуктов окисления (сульфаты, сульфиды и гидроокиси, окислы и т. д.) и поэтому при флотации происходит их потеря¹⁴⁴. Аналогичные потери бывают и при переработке других минеральных веществ.

Механохимические методы активации вещества с целью увеличения растворимости, разделения вещества и т. д. перспективны также в том отношении, что позволяют сократить расход воды, дефицит которой намечается в последнее время. Некоторые синтезы, которые проводят обычно в водных или органических средах, могут быть проведены в твердой фазе. Таким же путем возможно проведение реакций восстановления, например металлов из сульфидов¹⁴⁵ и окислов и т. д.

В заключение отметим, что несмотря на то, что теоретическая интерпретация механохимических явлений вследствие сложности протекающих процессов и ограниченности методов исследования их весьма далека от совершенства, механохимия уже вышла из области поисков и решает своими средствами основные задачи, стоящие перед химией, такие как разработка способов разложения и синтеза веществ, способов направленного регулирования химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин. Усп. химии, **27**, 94 (1958).
2. Н. К. Барамбойм, Там же, **28**, 877 (1959).
3. Н. К. Барамбойм, Механохимия полимеров, «Химия», 1963.
4. P. Thiessen, G. Mayer, K. Heinicke, Grundlagen der Tribochemie, Berlin, 1967.
5. А. К. Симионеску, К. Опра, Механохимия высокомолекулярных соединений. «Мир», М., 1970.
6. К. Питерс, Тр. Европейского совещания по измельчанию, М., 1966, стр. 80.
7. T. Kubo, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 1301 (1968).
8. Э. М. Гутман, Физ.-хим. мех. материалов, **3**, 264 (1967).
9. Э. М. Гутман, Там же, **3**, 550 (1967).
10. Э. М. Гутман, Физика и химия обработки материалов, **5**, 143 (1969).
11. Э. М. Гутман, Порошковая металлургия, **1970**, № 4, 80.
12. G. Heinicke, H. Harenz, Schmierstoffe und Schmiertechnik, **4**, 30 (1968).
13. Г. С. Ходаков, Усп. химии, **32**, 860 (1963).
14. G. Jimbo, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 1309 (1968).
15. W. F. Gaugue, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3192 (1949).
16. G. Naeser, W. Scholz, A. Fiedler, Kolloid. Ztschr., **188**, 147 (1963).
17. В. А. Киреев, Изв. сектора физ. хим. анализа, **19**, 136 (1949).
18. A. Mittasch, Ztschr. Phys. Chem., **40**, 11 (1902).
19. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1920, стр. 143.
20. L. F. Knapp, Trans. Faraday Soc., **17**, 457 (1922).
21. M. L. Dundon, E. Mack, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2479 (1923).
22. M. L. Dundon, Там же, **45**, 2658 (1923).
23. В. В. Болдырев, Методы изучения кинетики реакций термического разложения твердых веществ, изд. Томского университета, 1958.
24. О. М. Годес, ЖФХ, **14**, 1224 (1940).
25. Г. А. Разумов, Б. Н. Броунштейн, А. А. Кале, Труды ГИПХ, 1963, стр. 170.
26. В. В. Болдырев, В. И. Ерошкин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 704 (1964).
27. R. Schrader, G. Jacob, Chem. Technik, **18**, 414 (1966).
28. H. Takahashi, K. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 542 (1967).
29. Г. С. Ходаков, З. П. Плущис, ДАН, **123**, 725 (1958).
30. Е. фон Сданта, Тр. VIII Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых, Л., 1968.
31. U. Schneider, Aufbereit. Techn., **9**, 567 (1968).
32. П. А. Ребиндер, ЖТФ, **2**, 726 (1932).
33. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, ДАН, **127**, 1070 (1959); **131**, 1366 (1960).
34. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **22**, 365 (1960); **23**, 482 (1961).
35. A. J. Smekal, J. A. Hedvall, Proc. of Inter. Sympos. on Reactivity of Solids, Goteburg, **1952**, стр. 131.
36. F. Puchegger, Naturwiss., **39**, 428 (1952).
37. R. Schrader, W. DUSDORT, Kristall und Technik, **1**, 59 (1966).
38. R. Schrader, Vortrag auf der Deutschen Vereinigung für Kristallografie in Leipzig, 1966.
39. T. Shirasaki, Y. Ochiai, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 1363 (1968).
40. R. Paudert, S. Liebscher, W. Trinks, Chem. Techn., **19**, 356 (1967).
41. Р. Шрадер, Тр. II Всесоюз. совещ. по механохимии и механоэмиссии, изд. «ИЛИМ», Фрунзе, 1971.
42. M. Natarajan, A. R. Das, C. N. R. Ahluwalia, C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc., **65**, 3081 (1969).
43. R. Schrader, B. Hoffman, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **369**, 41 (1969).
44. M. A. Schort, E. G. Steward, Ztschr. Phys. Chem., **13**, 298 (1957).
45. E. Zielinsky, Roczn. Chem., **27**, 207 (1953).
46. K. Hashimoto, Y. Toda, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 1402 (1968).
47. W. Kaufmann, Chem. Ztg., **81**, 43 (1957).

48. M. H. Koekmeijer, Van I. Hengel, *Ztschr. Krist.*, **88**, 317 (1934).
49. M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, **46**, 801 (1943).
50. G. L. Clark, R. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1302 (1941).
51. I. Hume, I. Colvin, *Phil. Mag.*, **8**, 589 (1929).
52. П. П. Ваймарн, *Зап. Горн. ин-та, Сб.*, **4**, 139 (1913).
53. Г. М. Гусев, А. В. Николаев, *ДАН*, **182**, 343 (1968).
54. F. Seitz, *Phys. Rev.*, **80**, 239 (1950).
55. L. Vegard, T. Hauge, *Ztschr. Phys.*, **42**, 1 (1927).
56. M. Asampora, A. S. Thomas, N. O. Smith, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1104 (1969).
57. Ф. Д. Клемент, Р. И. Гиндина, Исследования по люминесценции, Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1956.
58. M. Carey Lea, *Am. J. Sci.*, **46**, 241 (1893).
59. Ф. М. Флавицкий, *ЖРФХО*, **34**, 8 (1902).
60. H. Grohn, R. Paudert, H. I. Bisinger, *Ztschr. Chem.*, **2**, 88 (1962).
61. J. C. Jamieson, J. R. Goldsmith, *Am. mineralogist*, **45**, 818 (1960).
62. F. P. Bowden, P. G. Fox, J. Soria-Ruiz, *Nature*, **220**, 778 (1968).
63. Г. М. Гусев, В. М. Кляровский, В. И. Молчанов, *Геология и геофизика*, **1969**, стр. 109.
64. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом, «Наука», М., 1968.
65. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, Гетерогенные химические реакции, Минск, 1961.
66. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, И. В. Шмидт, Л. И. Стругова, см.⁴¹.
67. Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев, Л. И. Стругова, И. В. Шмидт, *Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, **1971**, № 9, вып. 4, 130.
68. С. Рогинский, Е. Шульц, *Укр. хим. ж.*, **3**, 177 (1928).
69. А. Н. Дрёмин, О. Н. Бреусов, *Усп. химии*, **37**, 898 (1968).
70. В. В. Болдырев, Э. Е. Зарко, А. А. Дерибас, *Химия высоких энергий*, **1**, 177 (1967).
71. L. Lescuir, H. Bild, *C. r.* **251**, 477 (1950).
72. П. И. Исаков, Качественный анализ руд и минералов методом растирания порошков, Госгеолтехиздат, М., 1955.
73. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Г. М. Гусев, *ДАН*, **184**, 119 (1969).
74. E. Montignie, *Bull. Soc. Chim. France*, **1947**, 747.
75. G. Heinicke, N. Bock, H. Harenz, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **372**, 162 (1970).
76. G. Heinicke, H. Harenz, *Там же*, **324**, 185 (1963).
77. G. Heinicke, H. Harenz, K. Sigris, *Там же*, **352**, 168 (1967).
78. T. Shirasaki, Y. Ochiai, K. Muranaka, *J. Chem. Soc. Japan*, **71**, 1368 (1968).
79. Y. Morita, M. Saito, Y. Takemura, K. Yamamoto, *Там же*, **71**, 1453 (1968).
80. R. Kiriyaama, Y. Tamai, F. Kanamura, *Nippon Kagaki Zasshi*, **88**, 618 (1967).
81. H. Takahashi, *Dechema-Monographien*, **57**, 475 (1968).
82. T. Kubo, M. Kato, Y. Mitarai, I. Takahashi, K. Ohkura, *J. Chem. Soc. Japan*, **66**, 318, 403 (1963).
83. H. Grohn, R. Paudert, *Ztschr. für Chemie*, **3**, 89 (1963).
84. П. И. Воскресенский, Аналитические реакции между твердыми веществами и полевой химический анализ, М., 1963.
85. K. Peters, S. Rajakoff, *Mikrochemica et ichnanalytica Acta*, **1964**, 449.
86. P. A. Thiessen, *Ztschr. für Chemie*, **5**, 162 (1965).
87. H. Grohn, R. Paudert, *Там же*, **3**, 89 (1963).
88. R. Rasch, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **40**, 635 (1963).
89. G. G. Heinicke, R. Riedel, H. Harenz, *Ztschr. Phys. Chem.*, **227**, 62 (1964).
90. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Колмансон, Л. А. Блюменфельд, *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 865 (1959).
91. M. Volland, R. Schrader, H. Scheider, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **365**, 317 (1969).
92. А. Э. Р. Отс, А. Я. Паэ, Л. Э. Уйбс, см.⁴¹.
93. I. Arends, A. I. Dekker, U. G. Perdock, *Phys. stat. Solidi*, **3**, 2275 (1963).
94. G. K. Walkers, T. L. Estle, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1854 (1961).
95. R. Soda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1491 (1961).
96. R. Schrader, G. Glock, K. Köhuko, *Ztschr. für Chem.*, **4**, 156 (1969).
97. В. Ф. Киселев, Н. Н. Лежнев, О. В. Никитин, см.⁴¹.
98. В. В. Голубев, В. В. Евдокимов, *ЖФХ*, **38**, 477 (1964).
99. H. M. Papel, G. L. Petriconi, *Nature*, **195**, 4847, 1183 (1962).
100. Л. Д. Ужинова, Н. П. Платэ, В. В. Голубев, см.⁴¹.

101. E. Montignie, С.г., **192**, 416 (1931).
102. В. В. Болдырев, Ю. Е. Еремеева, Уч. зап. Томск. гос. ун-та, **1959**, № 29, 27.
103. Ф. П. Боуден, Л. Тейбор, Трение и смазка твердых тел, Машгиз, М., 1968.
104. R. Dacheille, R. Roy, Nature, **186**, 34 (1960).
105. М. И. Корнфельд, ФТТ, **11**, 1611 (1969).
106. М. М. Бредов, Н. С. Кшемьянская, ЖТФ, **27**, 921 (1957).
107. К. М. Халилов, Я. М. Палагошвили, А. И. Агаев, В. М. Зуев, ФТТ, **10**, 2987 (1968).
108. А. А. Урусовская, Г. Ф. Добржанский, Н. А. Сизова, В. Г. Говорков, Ю. П. Мартынов, Кристаллография, **13**, 1032 (1968).
109. Сб. Экзоэлектронная эмиссия, ИЛ, М., 1962.
110. А. М. Поляков, см.⁴¹.
111. Л. М. Беляев, Ю. П. Мартынов, В. В. Набатов, Физика щелочногалогидных кристаллов, Рига, 1965.
112. E. G. Awwakimow, V. V. Boldyrew, H. Harenz, G. Heinicke, L. J. Strugowa, III Symp. für Triboemission und Tribochemie, Berlin, 1971, стр. 14.
113. G. Heinicke, Wissenschaft Fortschritt, **14**, 163 (1964).
114. K. Bischoff, Intern. Chem. Engr., **3**, 80 (1963).
115. В. А. Закревский, В. В. Бантизманский, Э. В. Томашевский, см.⁴¹.
116. G. Heinicke, K. Sigrist, Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin, **11**, 44 (1969).
117. И. В. Колбанев, П. Ю. Бутягин, см.⁴¹.
118. С. Н. Журков, Вест. АН СССР, **1957**, № 11, 78.
119. Н. К. Барамбойм, ЖФХ, **32**, 1248 (1958).
120. П. Ю. Бутягин, Высокомолекуляр. соед., **9**, 136 (1967).
121. Г. М. Бартнев, И. В. Разумовская, Физ.-хим. мех. материалов, **5**, 60 (1969).
122. R. Schrader, H. Rump, R. Kressner, Chem. Ing. Technik, **39**, 843 (1967).
123. S. J. Gregg, T. W. Parker, M. I. Stephens, Appl. Chem., **4**, 666 (1954).
124. R. Schrader, Ztschr. für Chemie, **7**, 434 (1967).
125. E. V. Szantho, I. Gerlach, E. Gock, Chem. Ing. Technik, **41**, 849 (1969).
126. И. Кунин, М. А. Власюк, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **4**, 638 (1961).
127. A. Krauze, Roczn. Chem., **29**, 201 (1955).
128. Y. Sadaiso, K. Shimidzu, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 1374 (1968).
129. H. Takahashi, K. Tsutsumi, Там же, **71**, 1345 (1968).
130. R. Schrader, Abhandl. Deutsh. Akad. Wissenschaften, Berlin, Kl. Chem. Geol., Biol., **1966**, № 5, 49.
131. R. Schrader, Silicat. Techn., **18**, 8 (1967); **19**, 6 (1968).
132. R. Schrader, H. Rump, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **350**, 137 (1967).
133. R. Schrader, Там же, **343**, 308 (1966).
134. R. Schrader, M. Arnold, H. Rump, Там же, **350**, 120 (1967).
135. R. Schrader, Ztschr. Phys. Chem., **227**, 62 (1964).
136. R. Schrader, Silicat. Techn., **18**, 8 (1967); **19**, 6 (1968).
137. R. Schrader, Acta Chem. Acad. Scient. Tomus, **55**, 39 (1968).
138. G. Naesser, W. Scholz, Kolloid Ztschr., **156**, 1 (1958).
139. T. Shirasaki, T. Okada, F. Sugamima, J. Chem. Soc. Japan, **72**, 1198 (1969).
140. H. Takahashi, Там же, **32**, 235 (1959); **32**, 381 (1959).
141. J. Motooka, Hashizume, M. Kobayashi, Там же, **71**, 1412 (1965).
142. Г. М. Гусев, Сб. Физ.-хим. изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения, «Наука», Новосибирск, 1966.
143. А. Т. Логвиненко, М. А. Савишкина, см.⁴¹.
144. В. А. Малиновский, Цветные металлы, **4**, 38 (1933).
145. В. И. Молчанов, ДАН, **182**, 445 (1968).

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР,
Новосибирск