

УДК 541.621

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Н. З. Ляхов и В. В. Болдырев

В обзоре изложены экспериментальные данные и результаты теоретических исследований реакций дегидратации кристаллогидратов. Все данные систематизированы по стадиям реакции в свете современных представлений о кинетике и механизме химических реакций в твердых телах. Обращено внимание на ряд проблем, не решенных ранее. Показано, что реакция дегидратации кристаллогидратов может стать удобной модельной системой в топохимии для решения этих проблем.

Библиография — 102 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| 1. Введение | 1960 |
| 2. Период, предшествующий образованию зародышей продукта реакции | 1961 |
| 3. Кинетика образования и роста зародышей | 1962 |
| 4. Влияние различных факторов на общую кинетику процессов дегидратации | 1965 |
| 5. Теоретическое описание кинетики реакций дегидратации | 1972 |
| 6. Механизмы реакций дегидратации | 1974 |
| 7. Необходимость изучения локализации процесса дегидратации кристаллогидратов | 1975 |

1. Введение

Наши современные представления о механизме и кинетике топохимических реакций во многом основаны на экспериментальных исследованиях процессов дегидратации кристаллогидратов, так как эти процессы представляют собой удобную модельную систему, которую можно использовать для изучения закономерностей важного класса топохимических реакций термического разложения типа:



Кроме того, изучение этих процессов представляет и самостоятельный интерес, поскольку многие реакции дегидратации (например, дегидратация гипса, квасцов, пента- и гентагидратов сульфатов металлов) имеют важное прикладное значение и используются в химической технологии, технологии строительных материалов, в металлургической промышленности и т. д.

Первоначально внимание многих исследователей к кристаллогидратам привлекла кажущаяся простота их разложения. Однако по мере накопления экспериментальных данных выяснилось, что процессы дегидратации на самом деле значительно сложнее, чем это представлялось ранее и до сих пор многие факты, относящиеся к их механизму, остаются неясными. Так, например, неизвестно, почему реакция дегидратации во многих случаях, начавшись в каком-либо месте на поверхности кристалла продолжает развиваться именно в том же месте (автолокализация процесса); неясны причины катализа реакций дегидратации различными добавками и, в том числе, добавками твердого продукта; слабо изучено соответствие исходной структуры и структуры образующегося продукта

и т. п. Все это позволяет считать актуальным проведение новых исследований механизма и кинетики термического разложения кристаллогидратов.

Цель настоящего обзора — попытка систематизировать уже имеющиеся данные о природе реакций дегидратации, привлекая внимание читателя к некоторым проблемам, не получившим ранее должного разрешения.

В свете современных представлений о кинетике и механизме химических реакций в твердой фазе^{1,2} процессы, происходящие при дегидратации кристаллогидратов, могут быть разделены на три группы: 1) процессы, связанные с возникновением зародышей продукта реакции (repnucleation period); 2) образование и рост реакционных ядер; 3) суммарная кинетика процесса и суммарный механизм реакции.

Совершенно очевидно, что такое деление является в известной степени условным и что в реальных обстоятельствах эти три стадии процесса взаимно связаны. Тем не менее, мы используем его в настоящей работе, исходя при этом прежде всего из удобства изложения материала.

2. Период, предшествующий образованию зародышей продукта реакции

Исследованию процессов, которые предшествуют появлению наблюдаемых и растущих зародышей продукта реакции, посвящено сравнительно небольшое число работ, что объясняется отнюдь не отсутствием интереса к изучению этого явления, а скорее, сложностью проведения исследований. Большая часть известных работ поэтому сводится к проверке гипотез относительно того, какие несовершенства в кристалле ответственны за появление зародышей.

Существующие в настоящее время теории образования зародышей³⁻⁵ относятся в основном к термодинамическим условиям их появления и слабо связаны с физико-химическими особенностями кристалла. Экспериментальные исследования причин появления зародышей почти не проводились, хотя они и представляют большой интерес.

В 1954 г. Гарнер и Дженнингс⁶ предположили, что по мере удаления воды дефекты, образующиеся на поверхности кристалла, дифундируют затем в его объем, накапливаясь на дислокациях. Образующиеся таким образом агрегаты дефектов, по их мнению, могли бы быть центрами зародышеобразования. Однако проведенная этими же авторами экспериментальная проверка этой гипотезы на примере дегидратации хромовых квасцов показала, что скорость диффузии дефектов через кристалл слишком мала, чтобы оказывать сколько-нибудь заметное влияние на скорость продвижения границы между исходным веществом и твердым продуктом его дегидратации.

Макдональд⁷ обратил внимание на то, что в случае обратимых реакций, какими являются реакции дегидратации, трудно представить себе, что реакция может начаться в глубине кристалла. Даже если бы такой акт и произошел, то в силу больших диффузионных затруднений в месте развития реакции создалось бы в конце концов равновесное давление и реакция все равно прекратилась бы. Поэтому молекулы воды, испаряясь с поверхности в местах, где они наименее прочно связаны с кристаллом (точечные дефекты, примеси, дислокации и т. п.), будут образовывать вакансии. Образование зародышей будет происходить в таком случае в результате миграции молекул воды по поверх-

ности и испарения их в тех местах, где на более ранних стадиях уже образовались вакансии.

Многие исследования посвящены изучению влияния дислокаций на процессы дегидратации. В результате таких исследований, Томас и сотр.⁸⁻¹⁰ пришли к выводу, что при обезвоживании $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дислокации, если и оказывают влияние, то лишь на самых ранних стадиях реакции. Конечно, такие ранние стадии представляют особую ценность при выяснении причин появления зародышей, однако не удалось обнаружить никакого существенного соответствия между местами выхода на поверхность кристалла дислокаций и местами появления зародышей разложения⁸⁻¹¹. Кроме того, следует отметить и то обстоятельство, что даже если бы такая корреляция и была установлена, нельзя было бы однозначно ответить на вопрос, являются ли сами по себе дислокации ответственными за появление зародышей, так как ядрами дислокаций в большинстве своем являются другие точечные дефекты, примесные центры и т. д.

Тем не менее, связь зародышей с различными несовершенствами в кристалле, по-видимому, все же существует. На это указывают опыты по обезвоживанию $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¹², в которых наблюдался сильный разброс во временах появления первого зародыша. В одних и тех же условиях зарегистрирован случай, когда первый зародыш (появляющийся обычно в течение первого часа) появился лишь через 495 мин. от начала обезвоживания в глубоком вакууме. В другом случае зародыши не появились даже спустя 32 часа после начала наблюдения. С другой стороны, если натереть поверхность тщательно приготовленных кристаллов пентагидрата сульфата меди кристалликом моногидрата той же соли, зародыши появляются сразу и в большом количестве по всей обработанной поверхности¹³.

Перечислением этих немногочисленных работ, по-видимому, исчерпываются те сведения, которые могли бы дать ответ на вопрос о причинах появления зародышей. В настоящее время отсутствует достаточный экспериментальный материал, который позволил бы однозначно связать появление зародышей с конкретными свойствами кристалла и предсказать закон, по которому зародыши образуются во времени.

3. Кинетика образования и роста зародышей

Кинетические закономерности появления и роста зародышей продукта реакции изучены в большей степени, чем причины их образования. После четкого установления факта существования зародышей была высказана мысль, что индукционный период, всегда наблюдаемый при дегидратации свежеприготовленных кристаллогидратов, обусловлен, главным образом, аномально медленной скоростью роста зародышей на начальных стадиях реакций^{14, 15}.

Для проверки этой гипотезы была измерена скорость роста линейных размеров зародышей на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^{12, 16}. Она оказалась постоянной и примерно равной скорости распространения поверхности раздела, вычисленной из кинетических измерений по убыли веса с использованием уравнения сжимающего параллелепипеда (см. ниже, разд. 5). Однако зародыши росли с постоянной скоростью лишь, начиная с размеров порядка $2 \div 5 \cdot 10^{-3}$ см. Аналогичная картина наблюдалась при изучении хромовых квасцов. В этом случае были обнаружены два сорта зародышей, каждый из которых имел свою, также постоянную скорость роста¹⁷. Индукционный период имел место и в этом

случае¹⁸. В табл. 1, взятой нами из работы¹⁷, приведены данные о скоростях роста зародышей при разных температурах.

Интересно было ответить на вопрос, растут ли зародыши в глубь кристалла с той же скоростью, или же они имеют плоскую форму и растут лишь вдоль поверхности кристалла. Оба эти случая должны принципиально отличаться друг от друга с точки зрения кинетики². Для ответа на этот вопрос при дегидратации хромовых квасцов были проведены наблюдения за глубиной развития зародышей в направлении, перпендикулярном поверхности, путем раскалываний кристалла и непосредственного измерения глубины распространения зародышей в частич-

ТАБЛИЦА 1

| Температура, °C | Скорость роста зародышей, см/сек·10 ⁴ |
|-----------------|--|
| 35 | 8,64—8,89 |
| 30 | 6,04—5,85 |
| 25 | 4,03—3,84 |
| 20 | 2,22 |
| 15 | 1,20—1,11 |

ТАБЛИЦА 2

| Охлаждение, Δt °C | Температура термостата, °C |
|-------------------|----------------------------|
| 11,8 | 35 |
| 8,8 | 30 |
| 6,2 | 25 |
| 4,4 | 20 |
| 2,3 | 15 |

но дегидратированных кристаллах. В результате двух таких опытов по дегидратации хромовых квасцов при 30° были получены значения скоростей $7,8 \cdot 10^{-6}$ и $5,9 \cdot 10^{-6}$ см/сек, которые находятся в соответствии со значениями, полученными из наблюдений за развитием их вдоль поверхности (ср. с данными табл. 1). Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что в некоторых системах скорости роста зародышей как в направлении, нормальному к поверхности, так и параллельно ей, одинаковы.

При изучении дегидратации полугидрата кислого оксалата калия Хьюм и Колвин¹⁹ наблюдали интересный эффект остановки продвижения поверхности раздела, не получивший в свое время объяснения. В их опытах зародыши продукта росли с постоянной скоростью до некоторых размеров, после чего рост их прекращался. Но через 5—10 мин. рост зародышей возобновлялся снова, причем скорость роста была той же, что и до остановки.

Постоянная скорость роста зародышей наблюдалась практически во всех изученных случаях разложения кристаллов. Кинетика роста зародышей, таким образом, описывается линейной функцией от времени, начиная с размеров $\sim 10^{-3}$ см.

Выше уже отмечено¹², что существует сильный разброс во временах появления первого зародыша на разных монокристаллах одного и того же вещества. Однако, несмотря на эту особенность, кривые «число зародышей — время» имеют плавный характер (рис. 1). С хорошей степенью точности эти кривые описываются уравнением

$$\lg N = k \lg (t - t_i),$$

где t_i — время появления первого зародыша. Наличие такой закономерности позволяет сделать предположение, что хотя появление первого зародыша и является, по-видимому, случайным процессом, зависящим от большого числа факторов, в дальнейшем в кристалле происходят необратимые изменения, предопределяющие время появления второго,

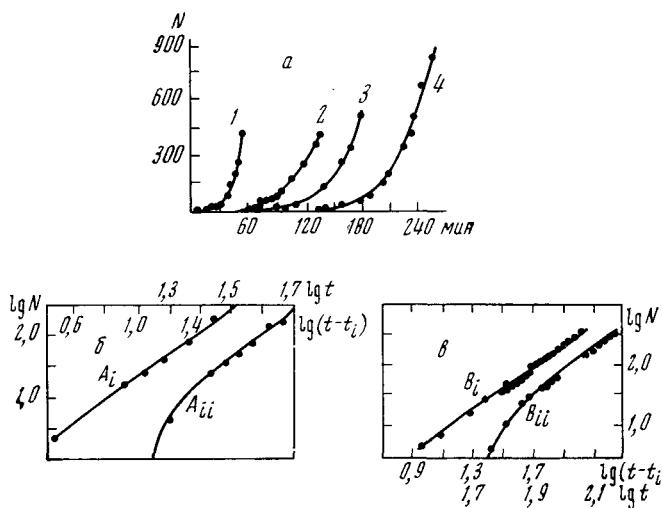


Рис. 1. Кривые зависимости зародышей от времени при различных температурах: 1 — 22°; 2 — 15°; 3 — 8°; 4 — 1° (а) и те же кривые в логарифмических координатах: A_i , B_i — зависимости $\lg N$ — $\lg(t - t_i)$ (б); A_{ii} , B_{ii} — зависимости $\lg N$ — $-\lg t$ (в)

затем третьего и т. д. зародышей. Иными словами, время появления ($n+1$) первого зародыша однозначно определяется существованием на поверхности кристалла числом ранее образовавшихся n зародышей.

Присутствие паров воды по-разному изменяет скорость образования зародышей на различных кристаллогидратах. Если подействовать на кристалл парами воды после того, как он был выдержан некоторое время в вакууме, скорость зародышеобразования сначала возрастает, потом замедляется, проходя через максимум. Такая картина наблюдалась у $KCr(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$, $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ⁶. У всех перечисленных гидратов после повторной эвакуации сосуда наблюдалось резкое возрастание числа зародышей. Эффект этот не объяснен, хотя и представляет несомненный интерес. Его трудно связать с блокирующим действием водяных паров на поверхность кристалла, если учесть характер зависимости от давления паров воды отношения максимальной скорости при данном давлении паров воды к скорости зародышеобразования в вакууме, представленной на рис. 2 для случая хромовых квасцов. В противоположность хромовым квасцам скорость зародышеобразования при дегидратации, например алюмокалиевых квасцов, практически не зависит от давления паров воды в окружающем кристалл пространстве.

Рис. 2. Отношение максимальной скорости образования зародышей при данном давлении паров воды к скорости зародышеобразования в вакууме (Q) от давления паров воды

Влияние паров воды на скорость продвижения границы раздела, или, что то же самое, на скорость роста линейных размеров зародышей будет обсуждено ниже.

Влияние паров воды на скорость продвижения границы раздела, или, что то же самое, на скорость роста линейных размеров зародышей будет обсуждено ниже.

4. Влияние различных факторов на общую кинетику дегидратации

При кинетическом подходе к изучению твердофазных реакций измеряется, как правило, степень превращения вещества (по убыли веса или по газовыделению) в процессе разложения. Кривые, получаемые таким образом, являются интегральными по всем параметрам, кроме времени. Скорость дегидратации, как это выяснилось при более полном изучении реакций этого типа, сильно зависит от большого числа факторов. Некоторые из этих факторов структурные (зависимость скорости от габитуса кристаллов, их дисперсности, степени дефектности решетки и т. п.) и их влияние на ход реакций разложения описано в^{20, 21}. Другая группа факторов, которые необходимо учитывать при изучении кинетики разложения твердых веществ, относится непосредственно к общим закономерностям твердофазных реакций. К их рассмотрению мы и перейдем в этом разделе применительно к реакциям дегидратации кристаллогидратов.

Самоохлаждение. Все изученные кристаллогидраты теряют воду с большим эндотермическим эффектом. Это приводит к тому, что при дегидратации в вакууме, когда теплообмен образца с термостатом осуществляется главным образом через излучение, температура, при которой происходит отщепление воды, может, вообще говоря, и не быть равной температуре термостата. На это обстоятельство указывали многие исследователи. Эффект этот получил название эффекта самоохлаждения (self-cooling) и для его учета были предложены расчетные соотношения, основанные на теории излучения абсолютно черного тела. Так, например, для дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Смит и Топли²² с учетом физических характеристик кристаллов медного купороса предлагали рассчитывать температуру кристалла, пользуясь выражением:

$$\lambda \left(-\frac{dm}{dt} \right) = S \cdot 1,38 \cdot 10^{-12} [T^4 - T'^4]$$

где λ — тепловой эффект реакции, $\left(-\frac{dm}{dt} \right)$ — массовая скорость реакции, S — внешняя поверхность образца, T, T' — температуры термостата и образца соответственно.

Аналогичную формулу применяли Купер и Гарнер¹⁷ при изучении дегидратации квасцов:

$$\lambda \delta \Delta = k \Delta_0 [T^4 - T'^4]$$

Здесь k — постоянная Планка, Δ_0 — первоначальная поверхность, с которой происходит излучение, Δ — поверхность раздела в некоторый момент времени, δ — скорость реакции в $\text{г}/\text{см}^2\text{сек}$. Эффект самоохлаждения не так мал, чтобы им можно было пренебречь, не искажая при этом истинной картины разложения. В табл. 2 приведены значения величин этого эффекта, рассчитанных по формуле для хромовых квасцов¹⁷.

Из приведенных данных видно, что величина самоохлаждения даже при 15° далеко превышает общепринятые пределы стабилизации температуры в изотермическом процессе. Пренебрежение этим эффектом может привести к существенным погрешностям при определении кинетических параметров реакции.

Само собой разумеется, что вопрос об истинных условиях проведения реакции требует самого тщательного анализа. С этой целью про-

ведены исследования, в которых одновременно записывались температура образца и степень его превращения^{23, 24}. На рис. 3 представлена пример такого исследования. Одновременная запись температуры и степени разложения производилась при дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обращает на себя внимание то, что температура термостата (138°) не была достигнута даже при $\alpha \rightarrow 1$. Большая часть образца, как видно из

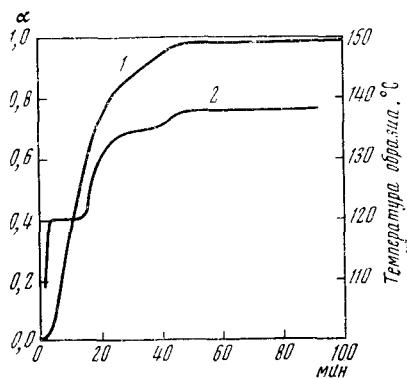


Рис. 3. Одновременное изменение (потери веса (1) и температуры (2) при дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (температура термостата 138°)

В этой связи следует, по-видимому, считать малообоснованным утверждение, сделанное в работе²², о том, что при наличии газового окружения эффектом самоохлаждения можно пренебречь.

Как известно¹ большинство кривых топохимического разложения твердых тел имеют S-образный вид. Основываясь на наиболее поздних исследованиях^{25, 26}, по-видимому, можно считать доказанным, что в случае реакций с большим эндо-эффектом, какими являются реакции дегидратации кристаллогидратов, величина индукционного периода на кривых $\alpha(t)$ во многом зависит от условий нагрева кристаллов.

Следует особо остановиться на определении скорости дегидратации по скорости продвижения границы раздела фаз. В большинстве случаев она определялась по какому-либо кинетическому уравнению при некотором фиксированном α и относилась к температуре, рассчитанной для данного α с учетом эффекта самоохлаждения. Такое определение справедливо, однако, лишь в том случае, если соблюдается режим квазистационарности процесса. Другими словами, изменение ΔT температуры образца в течение некоторого малого промежутка времени должно быть достаточно малым по сравнению с соответствующим изменением $\Delta\alpha$ степени превращения образца в течение того же промежутка времени:

$$\frac{\Delta T}{T} \ll \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$$

где T и α относятся к середине промежутка времени. При несоблюдении этого критерия будет иметь место термографический режим, и поэтому значения кинетических параметров будут отличаться от получаемых в изотермических условиях^{26, 27}.

рисунка, разложилась практически с постоянной скоростью при температуре $\approx 120^\circ$. По-видимому, в этом случае имело место уравнивание тепловых потоков: скорости подвода тепла извне и скорости поглощения тепла за счет реакции. Этот вывод кажется тем более справедливым, так как реакция идет на поверхности раздела между исходным гидратом и продуктом его дегидратации и, следовательно, теплообмен осуществляется через поверхность, являющуюся в то же время зоной реакции.

В приведенном примере дегидратация гипса проводилась при давлении паров воды, равном 200 мм рт. ст. Однако, несмотря на наличие газовой атмосферы, способствующей теплообмену образца с термостатом, эффекты самоохлаждения оказались существенными и в этом случае.

Влияние газовой атмосферы. Газовая атмосфера, в окружении которой происходит дегидратация кристаллов, может быть инертной или содержать пары воды. Инертная атмосфера, как было установлено прямыми опытами, до давлений $3 \div 4$ мм рт. ст. не оказывает заметного влияния на скорость дегидратации²⁸. Выше указанного давления начинают сказываться диффузионные затруднения и становятся существенными возмущения, связанные с наличием в системе инертной атмосферы. Характер такого влияния установить очень трудно, поскольку на этот эффект накладываются другие и выделить его в чистом виде не представляется возможным.

В динамических условиях степень влияния инертной атмосферы зависит от скорости потока газа в зоне реакции. Систематически вопрос не исследовался, хотя и существуют указания на то, что с увеличением скорости потока газа скорость дегидратации увеличивается^{29, 30, 31}.

Присутствие паров воды в реакционной зоне оказывает влияние на наблюдаемую скорость дегидратации. Во-первых, это происходит потому, что скорость реакции дегидратации представляет собой разность между действительными скоростями прямой и обратной реакций диссоциации. Во-вторых, потому, что эти противоположные скорости сами по себе являются функциями концентрации молекул в реакционной зоне. Последняя же определяется адсорбционным равновесием. Соотношение между константой скорости (или скоростью) реакции и парциальным давлением воды может быть поэтому очень сложным. Эта зависимость еще более усложняется вследствие того, что пары воды могут оказывать катализитическое действие как непосредственно на процесс дегидратации, так и на последующий процесс кристаллизации продукта.

Топли и Смит³², а также Фольмер и Зайдель³³ при изучении кинетики дегидратации дигидрата оксалата марганца обнаружили сложную зависимость константы скорости от парциального давления воды в реакционной системе, характеризующуюся наличием минимума и максимума на кривой «скорость — давление H_2O ». У других кристаллогидратов обычно наблюдалось лишь плавное падение скорости с ростом давления³⁴. Долгое время оксалат марганца считался в этом смысле уникальным. Однако при систематическом изучении явления выяснилось, что большинство изученных кристаллогидратов ведут себя с ростом давления паров воды примерно так же, как оксалат марганца, а в некоторых случаях даже еще более сложным образом^{35—37}. На рис. 4 изображены такие зависимости для кристаллогидратов $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. У сульфата цинка, как видно, скорость дегидратации проходит через два минимума и два максимума при увеличении давления паров воды, тогда как тетрагидрат сульфата магния ведет себя примерно так же, как и оксалат марганца.

В работе³⁷ в процессе изучения дегидратации разных кристаллогидратов при фиксированных давлениях паров воды в окружающей атмосфере обнаружено, что при некотором давлении после начального акта зародышеобразования реакция полностью прекращалась (рис. 5).

Столь сложное поведение кристаллогидратов при дегидратации их в присутствии паров воды трудно интерпретировать однозначным образом. Обычно вид кривых «скорость — давление» объясняется конкуренцией ускоряющего действия воды на кристаллизацию продукта и тормозящего действия на продвижение воды через слой продукта в окружающее пространство^{34, 35}. В некоторых случаях явления, связанные с присутствием воды в реакционной зоне, объясняются образованием пористых структур в ходе разложения³⁸. Трудности объяснения связаны, скорее всего, с недостатком экспериментального материала, отно-

сящегося к исследованию адсорбционного равновесия воды по ходу разложения.

Существование газового катализа проверено экспериментально³⁹ на примере $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При исследовании дегидратации в потоке водорода с давлением малых количеств воды и HCl отмечено, что реакция

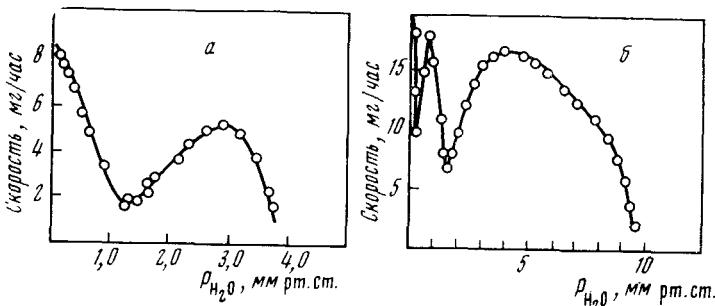


Рис. 4. Изменение скорости дегидратации с ростом давления паров воды для $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (b)

значительно (в 5—7 раз) ускоряется. Анализ частично разложенных кристаллов показал, что HCl адсорбируется поверхностью кристаллов. Эти эксперименты еще раз указывают на необходимость изучения явлений адсорбции и десорбции воды поверхностью кристаллогидратов в процессе разложения.

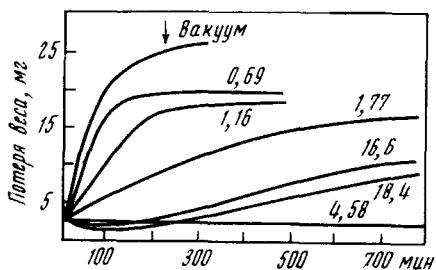


Рис. 5. Кривые дегидратации $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях паров воды (обозначено числами на кривых). При $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.58 \text{ mm rt. st.}$ разложение не идет

«Импеданс» слоя продукта. По мере того, как реакция развивается в глубь кристалла, толщина слоя продукта может стать в конце концов такой, что возникнут диффузионные затруднения для удаления молекул воды в окружающее пространство с поверхности раздела фаз, являющейся одновременно местом протекания реакции. Эффект этот был обнаружен авторами многих работ^{22, 28, 39, 40} при исследовании реакций дегидратации и получил название «импеданс».

Величина эффекта импеданса измеряется как разность между наблюдаемой скоростью продвижения границы раздела в глубь кристалла при данной толщине слоя и той же скоростью при нулевой толщине. Поскольку скорость продвижения границы раздела при нулевой толщине слоя продукта нельзя определить в принципе, то последнюю определяют экстраполяцией к нулевой толщине слоя⁴¹. Строго говоря, такая экстраполяция должна быть отнесена не к нулю толщины, а к некоторой достаточно малой толщине, соответствующей максимальной скорости продвижения границы раздела. Это связано с тем, что зародыши в первое время после появления растут аномально медленно. В равной мере это относится и к развитию реакционной зоны в глубь кристалла на начальных стадиях реакции.

Несмотря на важность понимания явления импеданса для изучения механизма и кинетики реакций дегидратации, единогласное мнение на этот

счет пока отсутствует. Тейлор и Тейлор⁴² отмечали высокую пористость получающегося продукта в сравнительно тонком слое, вследствие чего продукт вряд ли может оказывать существенное влияние на скорость реакции. Тем не менее, они не отрицали возможности того, что адсорбированные на поверхности продукта молекулы воды могут существенно затруднять и удаление воды из зоны реакции в свободный объем. Это обстоятельство может, в свою очередь, стать причиной повышения давления паров воды в зоне реакции и тем самым замедлить реакцию.

Вообще говоря, все предлагаемые объяснения механизма импеданса так или иначе сводятся к сдвигу равновесия на границе раздела между исходным веществом и продуктом. С точки зрения кинетики, этот вопрос, вероятно, тесно связан с тем, в какой области — кинетической или диффузионной — протекает реакция.

Выше мы уже отмечали, что для объяснения «странной» зависимости скорости дегидратации от давления паров воды были привлечены представления о конкуренции каталитического действия воды на кристаллизацию продукта и тормозящего (за счет диффузии) влияния слоя продукта. Из этого можно заключить, что диффузионными и адсорбционными свойствами образующегося продукта пренебречь нельзя, но насколько они существенны, сказать пока трудно.

Явление импеданса неоднократно привлекалось также для объяснения хорошо известного, так называемого автокаталитического хода кривых твердофазного разложения (см. обзор⁴³). Эффект импеданса, возможно, не всегда имеет место, насколько можно судить об этом из экспериментов по измерению скорости роста зародышей в глубь кристалла¹⁸. Наконец, следует отметить, что в случае сильно эндотермических реакций дегидратации, замедление скорости продвижения может быть обусловлено также изменением (уменьшением) потока тепла, подводимого к зоне реакции из-за различий в теплопроводности исходного вещества и продукта. Аморфный продукт в этом случае может выполнять роль даже некоторого теплоизолятора.

Приведенное выше рассмотрение показывает, что импеданс является комплексным явлением. Несмотря на небольшую величину эффекта, пренебрежение им при изучении дегидратации кристаллогидратов может привести к существенным погрешностям в определении кинетики и к неправильному толкованию механизма реакций.

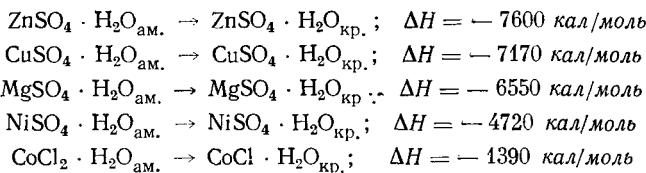
Образование лабильных фаз и промежуточных жидких гидратов

В 1911 г. Партингтон⁴⁴ предположил, а впоследствии многими исследованиями^{33, 39, 45, 46} доказано, что при дегидратации кристаллогидратов, в особенности при низких парциальных давлениях паров воды, образуется промежуточный рентгеноаморфный продукт. Отсутствие линий на дифрактограммах образцов, дегидратированных в вакууме, полностью может быть обусловлено истинной аморфностью этого продукта. С другой стороны, и на это указывал Рогинский⁴⁷, образующийся при дегидратации в вакууме продукт может представлять собой разупорядоченный ансамбль очень мелких кристаллов (до 10^{-7} см в поперечнике), что тоже привело бы к отсутствию линий на дифрактограмме из-за недостатка чувствительности аппаратуры. Однако проведенные позднее им же с сотрудниками электронномикроскопические исследования⁴⁸, показали, что несмотря на сильное обезвоживание кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при давлении 10^{-4} мм рт. ст. внешняя форма кристалла и его ультрамикроскопическая структура в первое время остаются неизменными.

Лишь при длительном облучении на поверхности возникали полости и наблюдалась тенденция к возникновению новых полостей вблизи ранее образовавшихся (локализация). Через некоторое время после начала появления полостей кристалл представлял собой тонкую сетку твердого материала, окружающего образовавшиеся пустоты, т. е. появлялась скелетная структура, которая свидетельствует больше в пользу аморфного промежуточного продукта, чем субмикрокристаллического.

Наиболее полно вопрос об образовании промежуточных неустойчивых фаз исследован в работах Хомякова⁴⁹ и Фроста с сотр.⁵⁰ Так, Хомяков наблюдал, что частично дегидратированные кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделяли сразу же после остановки опыта тепло, количество которого (4824 кал/моль) примерно равнялось разнице между тепловыми эффектами дегидратации свежеприготовленных и частично разложенных кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Согласно Томсену⁶¹, эти теплоты равны соответственно — 17334 кал/моль и — 12519 кал/моль, а их разница действительно мало отличается от эффекта, определенного Хомяковым. После повторной дегидратации этот эффект не отмечался.

Фрост поставил аналогичные опыты и проследил за количественным изменением аморфного продукта в ходе реакции при разных давлениях паров воды. Он заметил, что после удаления воды из оставшегося продукта через определенное время выделялось тепло. Этот тепловой эффект авторы связывали с перестройкой структуры из аморфной в кристаллическую, соответствующую структуре продукта. Таким образом, оказалось, что промежуточные аморфные продукты энергетически обогащены и являются метастабильными фазами. Ниже мы приводим величины тепловых эффектов перехода из промежуточного состояния в конечное, взятые нами из³⁸:



(индексы «ам.» и «кр.» означают принадлежность данного соединения к аморфному или кристаллическому состоянию соответственно).

Было замечено, что начиная с некоторого давления, при дегидратации в парах воды аморфный продукт практически не образуется. Величины этих критических давлений очень близки к тем, которые соответствуют минимуму скорости на кривых «скорость дегидратации — давление H_2O ». Не все кристаллогидраты образуют аморфный промежуточный продукт даже при дегидратации в вакууме. Например, такие соли, как $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хромовые квасцы при дегидратации в вакууме образуют кристаллический низший гидрат с большой внутренней поверхностью, обусловленной капиллярными образованиями, тогда как дегидратация в присутствии паров воды при обычных давлениях дает в результате, как и в случае остальных кристаллогидратов, нормальные кристаллические агрегаты. Попытка классификации гидратов по этому признаку сделана в обзорной работе Делля и Вилера⁵².

Все описанные выше явления объясняются следующим образом: в некотором температурном интервале остаток решетки сохраняется и после того как кристалл (для определенности, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) покидают 4 молекулы воды. Этому благоприятствует также поток воды, дифундирующей через слой продукта. Скелет решетки сохраняется до тех пор, пока не появляются зародыши новой стабильной фазы. Появление таких

зародышей зависит как от ослабления потока воды через слой моногидрата, так и от температуры и окружающего давления паров воды.

Особый интерес представляют исследования природы аморфного продукта и его роли в разложении кристаллогидратов в связи с представлениями о локализации реакции в узкой зоне на границе раздела между исходным веществом и продуктом. Поскольку удельные объемы исходного гидрата и конечного не всегда одинаковы, то слой аморфного продукта между ними всегда будет компенсировать структурные напряжения и обеспечивать структурный переход от исходного вещества к продукту реакции.

Существование промежуточных низших гидратов было известно из изотерм упругости пара^{53, 54}, а их появление при термической дегидратации зафиксировано в многочисленных термографических^{55, 56} и рентгеноструктурных исследованиях⁵⁷⁻⁷⁰.

Не следует переоценивать значение термографических исследований для изучения кинетики наблюдаемых процессов дегидратации. Райзман и Карлак⁵⁸ показали, что малые изменения в условиях проведения термографических опытов приводят к большому разбросу получаемых экспериментальных результатов. По сути дела, это и является причиной часто встречающегося несоответствия термографических данных, получаемых разными авторами. Наибольшую ценность термографические исследования приобретают при обсуждении механизмов дегидратации кристаллогидратов, когда учет разложения через образование промежуточных низших гидратов становится, как мы увидим в дальнейшем, попросту необходимым.

Промежуточные гидраты — крайне нестабильные соединения, и этим объясняется практически полное отсутствие данных по кинетике их дегидратации в чистом виде. Тем не менее, Куперу, Колвину и Хьюму удалось изучить кинетику дегидратации тригидрата сульфата меди⁷¹. Полученная ими кинетическая кривая мало чем отличается от обычной кривой твердофазного разложения.

Влияние добавок твердого продукта. Вследствие того, что реакции дегидратации протекают на границе раздела между исходным гидратом и его продуктом (обычно это один из низших гидратов), не исключена возможность непосредственного контакта исходной соли с аморфным или кристаллическим низшим гидратом. В этой связи несомненный интерес представляет вопрос о возможности катализа реакций дегидратации твердыми продуктами разложения. Такие исследования были предприняты Раэ¹⁴, Скрамовским^{55, 72}, Валé³⁰ и позднее Саковичем⁷³ при изучении разложения гидратов солей меди, кобальта, магния.

В результате проведенных исследований выяснилось, что добавление какого-либо низшего гидрата увеличивает стабильность того же промежуточного гидрата и одновременно ускоряет процесс на стадии, ведущей к образованию той же соли, которая использовалась в качестве добавки. Иллюстрацией сказанного могут служить взятые нами из работы⁶⁹ кривые дегидратации гекса- и гептагидратов сульфата кобальта с добавлением 5% безводной соли (рис. 6). Согласно Саковичу⁷³, найденное ускоряющее действие добавок продукта на дегидратацию кри-

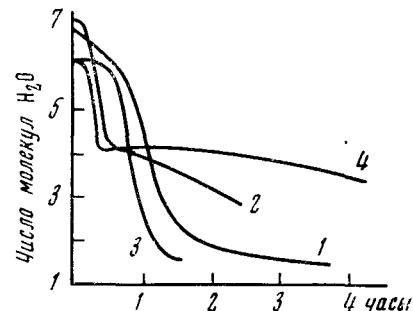


Рис. 6. Кривые дегидратации $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чистых и с добавками безводной соли: 1 — $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\% \text{CoSO}_4$; 3 — $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\% \text{CoSO}_4$

сталлических гидратов вызвано взаимодействием их в местах контакта с поверхностным слоем исходного вещества. Это взаимодействие обусловлено сродством продукта реакции к парам воды, упругость которых над исходными гидратами всегда выше, чем над продуктами их дегидратации. В результате смешивания с добавкой, уже при комнатной температуре возникают развитые участки реакционной зоны, что, по всей видимости, и приводит к ускорению процесса. Такое объяснение кажется действительно правдоподобным, если сопоставить эти эксперименты с наблюдениями Гарнера за образованием зародышей на поверхности пентагидрата сульфата меди, обработанной моногидратом той же соли, когда зародыши высypали почти мгновенно.

Наблюдавшаяся Валé³⁰ частичная стабилизация того из промежуточных гидратов, который добавлялся к исходному веществу, может быть объяснена скорее всего простым увеличением количества промежуточной фазы.

Вопрос о механизме ускоряющего действия добавок продукта тесно связан с более общей проблемой химии твердого тела — механизмом влияния различных гетерогенных добавок на твердофазные реакции. Проблема эта далеко не решена в настоящее время, несмотря на очевидное ее значение для топохимии.

5. Теоретическое описание кинетики дегидратации

Проблема удовлетворительного описания кинетики дегидратации стояла перед исследователями с самого начала изучения этих процессов и не может пока считаться полностью решенной. Первые попытки количественного описания реакции дегидратации опирались, как это ни странно, на идею об автокатализе^{74, 75}, идею, которая пережила фактически свое второе рождение уже в наши дни⁷⁶. Исторически же получилось так, что успешное применение представлений Лэнгмюра⁷⁷ о границе раздела фаз как месте протекания реакции для описания кинетики разложения некоторых гидратов⁴¹ положило начало развитию современной топокинетики.

В самом деле, возможность описать кинетику, исходя из простых геометрических представлений о форме зародышей и их числе, казалась очень заманчивой. Но эта простота оказалась обманчивой. Хьюм с соавторами⁷⁸ рассмотрели три случая топохимии, коренным образом отличающиеся по способу их описания. В первом случае зародыши образуются сразу и покрывают поверхность частицы почти полностью. Тогда процесс будет описываться уравнением «сжимающейся» сферы, параллелепипеда и т. д. в зависимости от формы кристалла. В другом крайнем случае, когда частота появления зародышей мала по сравнению со скоростью продвижения межфазовой поверхности, реакция подчиняется мономолекулярному закону, как, например, в случае серы при переходе ее из моноклинной модификации в ромбическую. Для топохимии наиболее интересен промежуточный случай, когда скорость появления зародышей и скорость продвижения межфазовой поверхности соотносятся так, что при достаточно малых степенях превращения каждая частица будет иметь хотя бы по одному зародышу. В этом случае скорость реакции будет приходить через максимум и будет реализовываться случай S-образной кривой. Именно эта, третья возможность обычно имеет место при разложении кристаллогидратов.

Одним из первых уравнений, использованных для описания кинетики дегидратации, было уравнение, в котором в качестве константы скорости принималась массовая скорость, поделенная на величину площади исходной поверхности кристалла²². Преобразованное затем в уравнение сжимающегося параллелепипеда, оно успешно было применено Хьюмом и Колвином²⁸ к описанию кинетики дегидратации пятиводного сульфата меди. К разным реакциям и с переменным успехом применялись различные другие уравнения^{29, 40, 78}, иногда более простые, иногда более сложные, в том числе и уравнение Поляни — Вигнера⁷⁹.

С развитием формальной кинетики реакций в твердой фазе появились более сложные уравнения, опирающиеся на различные физические модели реакций. Поэтому более важным, на наш взгляд, является вопрос о применимости кинетического метода анализа к определению механизма реакции, или, другими словами, вопрос о соответствии модели, заложенной в вывод кинетического уравнения, и реальной физической картины разложения. Молони и Ридж⁸⁰ при исследовании кинетики дегидратации дигидрата сульфата кальция нашли, что экспериментальные данные одинаково хорошо описываются уравнениями

$$A - B(1 - a)^{1/3} = kt$$

и

$$A - B(1 - a)^{1/2} = kt$$

(разумеется, с разными константами). Коэффициенты корреляции, вычисленные ими для обоих уравнений, оказались равными соответственно ($-0,969$) и ($-0,983$), т. е. практически совпали. По мнению авторов⁸⁰, полученный результат является одним из примеров того, что применимость уравнений формальной топокинетики сама по себе не может служить критерием однозначного выбора одного из двух или более предполагаемых механизмов реакции. Этот вывод справедлив не только для реакции дегидратации, но вообще для топохимических реакций и служит основой некоторого противоречия между реальным процессом и способом его описания. На устранение этого противоречия направлены усилия многих исследователей. Часть из них идет по пути увеличения точности хорошо известных уравнений путем введения в них распределения частиц по размерам^{81, 82}, учета массо- и теплопереноса в кристалле⁸³, применения теории активного комплекса⁸⁴ и т. д. Другие считают, что вообще не имеет смысла пытаться описывать всю кричеву разложения одним уравнением, так как разным стадиям процесса соответствуют различные механизмы⁸⁵. Однако, несмотря на все усилия в области кинетики дегидратации, две аномалии, на которые указывал Гарнер еще в 1938 г.⁸⁶, до сих пор не нашли удовлетворительного объяснения:

а. Скорость реакции в большом числе случаев разложения твердых веществ, в том числе и при разложении кристаллогидратов, возрастает как очень высокая степень от времени. Показатель степени значительно больше, чем это можно было бы ожидать из простых теоретических рассмотрений, основанных на представлениях о границе раздела.

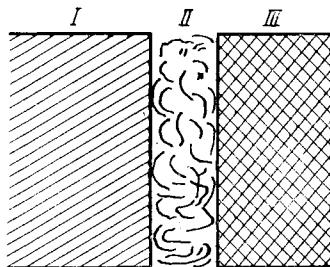
б. Скорость реакции в ее начальной стадии пропорциональна разложившейся массе навески, а не ее площади.

Таким образом, можно определенно сказать, что вопрос об адекватном описании процессов дегидратации, являющейся, вообще говоря, частью топокинетики, в настоящее время остается в значительной мере открытым.

6. Механизмы реакций дегидратации

Выше мы уже отмечали, что дегидратация кристаллогидратов идет через образование промежуточных аморфных или кристаллических низших гидратов. Это обстоятельство и определило возможные схемы разложения.

Наиболее полно переходы между разными стадиями реакции изучены для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В том случае, когда реакция идет в одну стадию, например из пентагидрата сульфата меди в моногидрат, схему реакции можно представить в том виде, в каком она изображена на рис. 7^{17, 40, 87}.

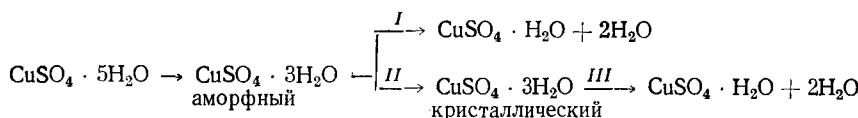


II

Рис. 7. Схема дегидратации кристаллогидратов: I — реагент; II — переходный слой; III — продукт, подвергающийся слабой кристаллизации; IV — открытое пространство (вакуум или пары воды)

Гарнер и Пайк⁸⁸, ссылаясь на данные по структуре $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁹, отмечают, что обезвоживание в вакууме, которое всегда идет до моногидрата, соответствует потере 4 молекул воды, координирующихся с атомом меди. Пятая молекула воды не координационная и, по-видимому, отличается по прочности связи. Об их неравноценности в решетке $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ говорят также эксперименты по изотопному обмену⁹⁰.

В присутствии паров воды картина разложения заметно усложняется, причем в основном за счет появления тригидрата как промежуточного соединения. Согласно Колвину и Хьюму³⁴, общая схема дегидратации медного купороса может быть представлена в виде:



Образующийся при разложении аморфный тригидрат в вакууме сразу же теряет еще две молекулы воды (путь I), превращаясь в моногидрат. Присутствие паров воды может направить реакцию по пути II → III, так как вода способствует кристаллизации аморфного тригидрата.

Энергии активации для дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно $E_1 = 16-18$ ккал/моль¹⁷ и $E_2 = 15,6$ ккал/моль⁷¹, т. е. различаются не на много.

Схема различных превращений в случае дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выглядит следующим образом⁹¹:



Это соединение интересно еще и тем, что в нем механизм полного обезвоживания осложнен дополнительным переходом между двумя кристаллическими формами безводной соли⁹².

Привести здесь все предложенные к настоящему времени схемы разложения кристаллогидратов невозможно: их больше, чем самих гидратов. Приведенные примеры с достаточной наглядностью показывают, насколько важно при описании процессов дегидратации учитывать стадийность всего процесса, обусловленную наличием различных промежуточных соединений.

7. Необходимость изучения локализации процесса дегидратации кристаллогидратов

О некоторых нерешенных проблемах химии кристаллогидратов мы уже говорили. В этом разделе нам бы хотелось особо остановиться на проблеме локализации и автолокализации процесса. Как мы уже упоминали во введении, речь идет об интересном свойстве кристаллогидратов и других топохимических систем разлагаться через образование и рост зародышей. Чрезвычайно важно ответить на вопрос, почему это происходит, и научиться управлять этим процессом. Важность эта следует прежде всего из многочисленных практических приложений кристаллогидратов, с одной стороны, и из-за большой теоретической значимости проблемы локализации в топохимии, с другой стороны, ибо представления о зародышах являются главной отличительной особенностью топохимических реакций.

Примером практического использования результатов этих исследований может служить процесс получения катализаторов из кристаллогидратов при помощи дегидратации. Частично дегидратированные кристаллогидраты являются в настоящее время катализаторами большого числа промышленных реакций^{93, 94}. В связи с этим управление процессами образования и роста зародышей открыло бы возможность регулировать свойства получаемых катализаторов, осуществляя путь направленного получения катализически активных веществ. Разумеется, это не единственная область, где важно научиться управлять процессами локализации. Не менее важны они для фотографии, металлургии и т. д.

Конечно, проблема локализации отнюдь не является специфической только для реакций дегидратации. С равным успехом она может быть отнесена к любым твердофазным реакциям, идущим через образование и рост зародышей продукта. Однако кристаллогидраты выгодно отличаются от большинства других подобных систем тем, что в настоящее время трудно найти класс веществ, изученный столь же подробно. Кроме громадного числа работ по кинетике и механизму дегидратации кристаллогидратов, имеются подробные структурные исследования⁷⁰, изучены ИК-спектры^{95, 96}, проводились исследования дегидратации методами ЯМР⁹⁷ и диэлектрической спектроскопии⁹⁸, получены данные по изотопному замещению⁹⁹ и по протонной проводимости в кристаллогидратах¹⁰⁰, по влиянию ультразвука на дегидратацию¹⁰¹; измерены даже абсолютные скорости молекул воды, вылетающих с поверхности кристалла при дегидратации¹⁰². Столь обширные и разнообразные исследования обусловлены тем, что кристаллогидраты служат одной из лучших модельных систем в топохимии, на примере которой наиболее удобно вплотную подойти к решению проблемы локализации; важность этой проблемы в теоретическом и практическом смысле мы уже подчеркивали выше.

ЛИТЕРАТУРА

- Сб. Химия твердого состояния под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., 1961.
- Д. Янг, Кинетика разложения твердого вещества, «Мир», М., 1969.
- R. S. Bradley, Quart. Rev., 5, 315 (1951).
- M. Kornfield, Phys. Ztschr. Sowjetunion, 7, 432 (1935).
- Б. Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, «Металлургия», М., 1969.
- W. E. Garner, T. J. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A224, 460 (1954).
- J. Y. Macdonald, Trans. Faraday Soc., 47, 860 (1951).
- J. M. Thomas, G. D. Renshaw, J. Chem. Soc., (A), 71969, 2749.
- J. M. Thomas, G. D. Renshaw, Там же, 1969, 2753.
- J. M. Thomas, G. D. Renshaw, Там же, 1969, 2756.
- J. E. Bright, M. J. Ridge, Phil. Mag., 6, 441 (1961).
- W. E. Garner, W. Southon, J. Chem. Soc., 1935, 1705.
- W. E. Garner, M. G. Tanner, Там же, 1930, 47.
- W. N. Rae, Там же, 109, 1229 (1916).
- W. E. Garner, A. S. Gomm, H. R. Hailes, Там же, 1933, 1393.
- N. F. Bright, W. E. Garner, Там же, 1934, 1872.
- J. Cooper, W. E. Garner, Proc. Roy. Soc., A174, 487 (1940).
- J. Cooper, W. E. Garner, Trans. Faraday Soc., 32, 1739 (1936).
- J. Hume, J. Colvin, Proc. Roy. Soc., A125, 635 (1929).
- В. В. Болдырев, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд. Томского Университета, 1963.
- F. C. Tompkins, Pure Appl. Chem., 9, 387 (1964).
- M. L. Smith, B. Topley, Proc. Roy. Soc., A134, 224 (1931).
- Г. В. Сакович, Кандид. диссерт. Томский гос. ун-т, Томск, 1955 г.
- H. G. McAdie, Canad. J. Chem., 42, 792 (1964).
- Г. М. Жаброва, В. А. Гордеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 596.
- T. A. Clark, J. M. Thomas, Nature, 219, 1149 (1968).
- R. M. Fuoss, I. O. Salyer, H. S. Wilson, J. Polymer Sci., 2, 3147 (1964).
- J. Hume, J. Colvin, Proc. Roy. Soc., A132, 548 (1932).
- А. С. Микулинский, Е. И. Подтымченко, ЖФХ, 8, 600 (1936).
- R. Vallet, Annal. Chim., 7, 298 (1937).
- А. П. Бунтин, Г. В. Сакович, Труды Томского ун-та. Сер. хим., 154, 3 (1962).
- B. Terley, M. L. Smith, J. Chem. Soc., 1935, 321.
- M. Volmer, G. Z. Seydel, J. Phys. Chem., A179, 153 (1937).
- J. Colvin, J. Hume, Trans. Faraday Soc., 34, 969 (1938).
- G. B. Frost, R. A. Campbell, Canad. J. Chem., 31, 107 (1953).
- R. C. Wheeler, G. B. Frost, Там же, 33, 546 (1955).
- R. W. Ford, G. B. Frost, Там же, 34, 591 (1956).
- H. W. Quinn, R. W. Missen, G. B. Frost, Там же, 33, 286 (1955).
- V. Kohlschütter, H. Nitschman, Ztschr. Physik. Chem. (Bodenstein Festband), 1931, 494.
- B. Topley, Phil. Mag., ser. 7, 14, 1080 (1932).
- E. Crowther, J. Coutts, Proc. Roy. Soc., A106, 215 (1924).
- T. I. Taylor, G. G. Taylor, Ind. Eng. Chem., 27, 672 (1935).
- Е. С. Воронцов, Успехи химии, 37, 167 (1968).
- G. K. Partington, J. Chem. Soc., 99, 466 (1911).
- C. Slouim, Ztschr. Elektrochem., 36, 439 (1930).
- F. Hammel, C. r., 202, 2147 (1936).
- S. Roginsky, Trans. Faraday Soc., 34, 959 (1938).
- С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер, Е. И. Ечейстова, Н. И. Кавторадзе, М. Я. Кушнеров, ДАН, 68, 879 (1949).
- К. Г. Хомяков, ЖФХ, 11, 805 (1938).
- G. B. Frost, K. A. Moon, E. H. Tompkins, Canad. J. Chem., 29, 604 (1951).
- Thomsen, Thermich. Unter., 1883, III (цит. по 49).
- R. M. Dell, V. J. Wheeler, Paper to be presented at the 5th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Munich. August 5-8, 1964 (uncorrected reprint, RS-35), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- А. П. Ростковский, ЖФХ, 62, 2061 (1930).
- Ch. S. Gibson, S. Holt, J. Chem. Soc., 1933, 638.
- St. Skramovsky, A. Forster, G. Z. Hüttig, Ztschr. Physik. Chem., B25, 1 (1934).
- M. Bui-Nam, C. r., 249, 1108 (1959).
- T. I. Taylor, H. P. Klug, J. Chem. Phys., 4, 601 (1936).
- A. Reisman, J. Karlak, J. Am. Chem. Soc., 80, 6500 (1958).
- В. В. Сергеев, И. С. Коchanовская, Ж. прикл. хим., 32, 1671 (1959).
- Я. А. Фиалков, С. Д. Шаргородский, Ж. Общ. хим., 18, 1747 (1948).

61. S. J amane, Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Research., **12**, 126 (1929/30).
62. L. Galimberti, Bull. Sci. facoltà ind., Bologna, **1940**, 272.
63. N. Demasseux, C. Malard, Compt. rend., **245**, 1429 (1957).
64. B. Lorant, Z. Anal. Chem., **219**, 256 (1966).
65. Л. Г. Берг, Введение в термографию. «Наука», М., 1969.
66. C. Duval, Inorganic thermogravimetric analysis (перевод с французского), Elsevier Publishing Company, Amsterdam — London — New York, 1963.
67. G. Pannetier, J. Bregeault, C. Leconturier, G. Djeg a -Mariadas- seuxes, Bull. soc. chim. France, 1964, 3141.
68. G. Pannetier, A. Michel, J. Bregeault, Там же, **1963**, 1264.
69. W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, **14**, 85 (1931).
70. F. Hammel, Ann. Chim., **11**, 247 (1939).
71. J. Cooper, J. Colvin, J. Hume, Trans. Faraday Soc., **29**, 576 (1933).
72. St. Škramovský, Col. Czechosl. chem. Comm., **7**, 69 (1935).
73. Г. В. Сакович, ЖФХ, **33**, 1847 (1959).
74. G. N. Lewis, J. Phys. Chem., **52**, 310 (1905).
75. J. McDonald, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **127**, 2764 (1925).
76. Г. В. Сакович, В. Болдырев, ЖФХ, **32**, 298 (1958).
77. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **38**, 2263 (1916).
78. B. C. Bradley, J. Colvin, J. Hume, Proc. Roy. Soc., **A137**, 531 (1932).
79. S. J. Gregg, R. I. Razouk, J. Chem. Soc., **1949**, 36.
80. B. Molony, M. J. Ridge, Austr. J. Chem., **21**, 1063 (1968).
81. H. Sasaki, J. Am. Chem. Soc., **47**, 512 (1964).
82. W. Komatsu, в сб. Reactivity of solids, 5-th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Munich, August 5—8, 1964 г. Ed. by G. M. Schwab, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.
83. M. Kito, S. Sugiyama, Kagaku Kogakky, **5**, 112 (1967).
84. R. D. Shannon, Trans. Faraday Soc., **60**, 1902 (1964).
85. А. Я. Розовский, Кинетика и катализ, **11**, 357 (1970).
86. W. E. Garner, Trans. Faraday Soc., **34**, 940 (1938).
87. B. Topley, Proc. Roy. Soc., **A136**, 413 (1932).
88. W. E. Garner, W. Pike, J. Chem. Soc., **1937**, 1565.
89. C. A. Beevers, H. Lipson, Proc. Roy. Soc., **A146**, 570 (1934).
90. K. Heinzinger, T. S. Rao, Naturforsch., **A22**, 2111 (1968).
91. M. J. Ridge, H. Surkevicius, Austr. J. Chem., **17**, 1197 (1964).
92. M. Goto, B. Molony, M. J. Ridge, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 9.
93. T. Takeshita, R. Ohnishi, T. Matsui, K. Tanabe, J. Phys. Chem., **69**, 4077 (1965).
94. K. Tanabe, T. Takeshita, в кн. Advances in Catalysis, vol. 17, p. 315, Academic Press Inc., N. Y., 1967.
95. I. Gamo, Bull. Chem. Soc. Japan., **34**, 760 (1961).
96. I. Gamo, Там же, **34**, 764 (1961).
97. T. Saito, Там же, **34**, 757 (1961).
98. R. Kiriya ma, H. Ibamoto, Там же, **25**, 359 (1952).
99. N. Okazaki, A. Okumura, K. Nakagawa, Там же, **34**, 983 (1961).
100. D. F. Williams, B. Sykes, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., **45**, 1109 (1967).
101. M. Bachelet, J. Huguet, C. r. (C), **262**, 1308 (1966).
102. А. Предводитель, Ztschr. Physik, **51**, 136 (1928).

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР,
Новосибирск