

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.17; 543.226

ТОПОХИМИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

B. V. Болдырев

В обзоре систематически рассмотрены факторы, определяющие локализацию и автолокализацию процесса при топохимических процессах. Показана специфика образования и роста зародышей при топохимических реакциях, роль анизотропии свойств исходного кристалла, различные варианты катализа твердым и газообразным продуктами при протекании процессов термического распада твердых неорганических веществ. Намечены перспективы исследований в этой области.

Библиография — 83 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Локализация и автолокализация топохимических процессов	1161
II. Причины автолокализации процесса при термическом разложении твердых веществ	1163

1. ЛОКАЛИЗАЦИЯ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Хорошо известно, что характерной чертой многих химических реакций в твердой фазе является локализация их протекания в определенных участках кристалла. Этим реакции в твердых телах отличаются от реакций в жидкостях и газах, реакционная зона в которых равномерно распределена по всему объему.

Локализация химических реакций в твердой фазе, благодаря которой эти реакции получили название топохимических (от греческого слова «τόπος» — место), проявляется как в том, что реакция начинается в отдельных точках твердого тела, характеризующихся повышенной реакционной способностью и обычно находящихся на поверхности, так и в том, что, возникнув в определенном месте кристалла, реакция продолжает развиваться за счет продвижения реакционной зоны от центра, в котором реакция началась, в соседние области кристалла. Такой своеобразный характер развития топохимических реакций приводит к необходимости при их кинетическом анализе учитывать развитие процесса не только во временных координатах, как это принято в обычной химической кинетике, но и в пространственных. Несмотря на то, что эти осо-

бенности топохимических реакций хорошо известны, и одной из основных задач кинетического анализа химических реакций в твердой фазе является нахождение соотношения между скоростью образования зародышей новой фазы и скоростью их роста, физико-химические причины, приводящие к локализации процесса, во многих случаях до сих пор не изучены. При исследовании конкретных топохимических реакций обычно бывает трудно сказать заранее, как будут распределены начальные центры в твердом веществе и какие факторы будут обусловливать такое протекание процесса, при котором реакция, возникнув в каком-то месте кристалла, продолжает развиваться в этом же месте или его ближайшем окружении. Вместе с тем, развитие исследований именно в этом направлении представляется важным, поскольку позволит как наметить новые способы направленного регулирования скорости реакции в твердой фазе, так и получать твердый продукт разложения с заранее заданными морфологическими свойствами.

В первом приближении можно выделить две группы факторов, от которых может зависеть степень и характер локализации процесса при топохимических реакциях. В первую группу следует отнести те из них, которые зависят от потенциальных условий, существовавших в твердом теле до того, как в нем началась реакция. Эти факторы определяют отличие между различными участками исходного твердого вещества по его реакционной способности. К ним следует, прежде всего, отнести отличие свойств поверхности твердого тела от его объема, неравнозначность реакционной способности различных точек поверхности и объема кристалла, связанную с наличием дефектов кристалла и дефектов кристаллографической решетки, условия, определяющие подвижность элементов решетки и др.

Влияние, оказываемое этими факторами на реакционную способность твердых тел, подробно рассмотрено во многих работах, посвященных изучению корреляции между реальной структурой кристалла и кинетикой химических реакций в твердой фазе¹⁻⁴. Поэтому в настоящем обзоре эти вопросы рассматриваться не будут.

Вторую группу составляют те факторы, которые определяют изменение степени локализации по ходу процесса. Иначе говоря, к этой группе факторов должны быть отнесены такие, которые определяют вероятность того, что процесс, начавшийся в какой-то точке на поверхности кристалла или в его объеме, будет продолжать развиваться в этом же месте или вблизи него.

По сравнению с факторами, относящимися к первой группе, факторы, обуславливающие изменение степени локализации по ходу процесса, чаще всего автолокализации, изучены гораздо слабее, хотя на необходимость проведения исследований в этом направлении указывалось уже давно, начиная с самых первых работ, посвященных изучению топохимических реакций⁵⁻⁸.

В настоящее время мало изучен не только вопрос о причинах автолокализации топохимических реакций, но и во многих случаях неясными остаются критерии, характеризующие изменение степени локализации во времени. Принято считать, что автолокализация процесса, приводящая к образованию зародышей и их росту, является функцией отношения константы скорости образования зародышей к константе скорости их роста. Однако такое определение вряд ли можно считать достаточным и полным, поскольку оно основано на весьма примитивной модели топохимических реакций и не учитывает другие формы автолокализации процесса (например, изменение степени «кучности» в распределении зародышей в твердом теле).

Кроме того, остается неизвестным, что же все-таки является причиной различия констант образования зародышей и их роста, т. е. того, что в одном случае развитие реакции протекает путем роста небольшого числа реакционных зародышей, а в другом, наоборот, развитие реакции осуществляется в основном за счет зародышеобразования. В свое время по этому поводу было высказано большое число гипотез и предположений. В наиболее общей форме это сделал Сакович⁹, который изменил степень локализации процесса определил как функцию отношения «кристаллохимической» и «термической» компонент активации. «Термическая» компонента активации при термолизе твердых тел определяется изменением распределения фононов в решетке твердого тела по энергии и должна быть отнесена в общем случае ко всему объему кристалла. «Кристаллохимическая» компонента активации является следствием нарушения того равновесия, которое существовало до протекания химического акта между структурными единицами (молекулами, атомами или ионами), расположенными в объеме кристалла, и связанного с этим изменением реакционной способности структурных единиц, находящихся по соседству с тем узлом решетки, в котором только что произошла реакция. Таким образом, если при термолизе будет преобладать термическая компонента активации, то, согласно Саковичу, он должен быть делокализован и следует ожидать протекания реакции во всем объеме. Если же преобладает кристаллохимическая компонента активации — следует ожидать автолокализации процесса и его развития путем образования и роста зародышей.

Несмотря на очевидные достоинства схемы, предложенной Саковичем, она нуждается в дальнейшем дополнении и развитии. Прежде всего, гипотеза о равномерном распределении в кристалле «термической» составляющей активации в действительности является весьма приближенной, и, как мы уже отмечали¹⁰, функция, соответствующая ей, должна быть промодулирована с учетом распределения в кристалле различного рода дефектов. Кроме того, кристаллохимическая компонента активации также может иметь самую различную природу и для каждого конкретного случая должен быть четко определен ее физический смысл и найдены те факторы, которые могут быть причиной автолокализации.

II. ПРИЧИНЫ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ

Причины автолокализации процесса при термическом разложении могут быть самыми различными. В качестве первого приближения их можно разделить на три группы: а) автолокализация процесса термического разложения, являющаяся следствием кристаллохимических особенностей строения кристаллов исходного вещества; б) автолокализация процесса, обусловленная выделением продукта по ходу реакции; в) автолокализация процесса, причиной которой является изменение реакционной способности исходного твердого вещества, обусловленное выделяющимися в ходе реакции газообразными продуктами.

Рассмотрим эти причины более подробно.

1. Автолокализация процесса термического разложения, обусловленная кристаллохимическими особенностями структурой исходного твердого вещества

Одна из причин автолокализации топохимических процессов вообще, и реакций термического разложения в частности, может быть связана с анизотропией кристалла. Благодаря этому по ходу процесса может

происходить развитие граней, характеризующихся повышенной реакционной способностью. На возможность автолокализации подобного рода при протекании топохимических реакций обратил внимание Брунтин⁷. Более подробно этот вид автолокализации рассмотрен в работах Павлюченко^{11, 12}. Известно, что различные места на поверхности кристалла неравноценны по реакционной способности. Так, например, если кристалл представляет собой куб, частицы, находящиеся на его вершинах, характеризуются большей реакционной способностью при термическом разложении, нежели частицы, находящиеся на ребрах. В свою очередь, частицы, локализованные на ребрах, более активны по сравнению с частицами, расположенными на гранях кристалла, и т. д.

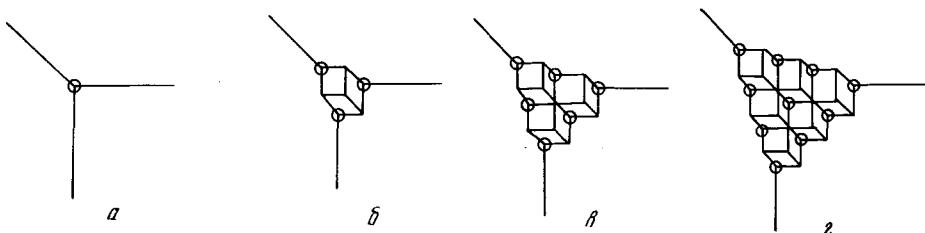


Рис. 1. Автолокализация процесса термического разложения, обусловленная кристаллохимическими особенностями структуры исходного вещества
а — начало реакции; б, в, г — отдельно стадии ее развития

Допустим, что реакция начинается с наиболее активных мест в кристалле — его вершин. Если в результате первого реакционного акта произойдет удаление частицы из вершины кристалла, это вызовет появление трех новых частиц по энергетике и реакционной способности эквивалентных исчезнувшей. Если в результате химической реакции будут удалены и эти три, в следующем слое таких частиц окажется уже шесть и т. д. (рис. 1). Поскольку реакционная способность этих частиц выше, чем частиц, расположенных в остальных участках кристалла, локализация процесса термического разложения происходит именно в этом месте.

Таким образом, механизм процесса термического разложения рассматривается аналогично тому, как в свое время это было сделано в работах по механизму растворения ионных кристаллов^{13–15}. Поэтому аналогично процессу растворения кристалла в результате слияния реакционных зон, которые иногда характеризуются формой отрицательных кристаллов¹⁶, кристалл в конце концов принимает сфероидную форму и дальнейшее развитие процесса описывается законом сокращающейся сферы.

Термическое разложение с подобным процессом автолокализации обычно характеризуется отсутствием катализаторов среди твердых и газообразных продуктов, образующихся при термическом распаде.

Примером такого рода процесса может служить термолиз кристаллов окиси ртути, изученной в работе¹⁶. Оказалось, что распад кристаллов окиси ртути начинается с дефектных мест на поверхности кристалла и развивается с различной скоростью в различных кристаллографических направлениях с образованием фигур разложения, аналогичных фигурам травления и отрицательных кристаллов. В более поздних работах¹⁷ показано, что при увеличении температуры разложение происходит по всей поверхности. Аналогичная картина наблюдается при термическом разложении цианамида серебра^{18, 19} и сублимации некоторых

аммонийных солей, например, перхлората аммония²⁰. В последнем случае показано, что, если разложение (сублимация) происходит при низких температурах — реакция локализуется в зоне дислокаций.

2. Автолокализация процесса термического разложения, обусловленная образованием в ходе реакции твердого продукта (Автокаталит твердым продуктом реакции)

a. Общие положения теории фазовых превращений

Возможность автолокализации процесса термического разложения вследствие образования по ходу реакции твердого продукта обсуждалась уже давно^{5, 8, 21, 22}. Считалось⁶, что следует из аналогии между протеканием топохимических процессов и другими видами фазовых превращений (например, кристаллизация из водных растворов, из расплавов, полиморфные превращения и т. д.). И хотя более поздние исследования показали, что эта аналогия далеко не всегда является полной, мы воспользуемся ею в настоящем обзоре, указывая по ходу изложения на те специфические для химических реакций в твердой фазе факторы, которые необходимо учитывать при изучении этого вида фазовых превращений.

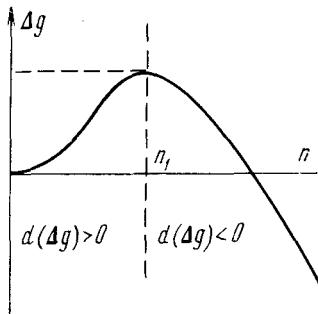


Рис. 2

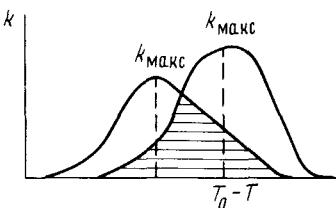


Рис. 3

Рис. 2. Изменение свободной энергии при образовании зародыша новой фазы по ходу фазового превращения

Рис. 3. Зависимость от температуры константы образования зародышей и константы их роста

Как следует из общей теории фазовых превращений^{23–25}, образование зародышей новой фазы можно рассматривать как результат местных флуктуаций температуры или концентрации в системе, вследствие которых образуются зародыши новой фазы. Изменение свободной энергии, величина которой в конечном итоге определяет образование новой фазы, может быть записано как сумма:

$$\Delta g = \Delta g_v + \Delta g_s$$

где Δg_v — изменение свободной энергии за счет химической реакции, относящейся ко всему объему, а Δg_s — изменение свободной энергии, связанное с образованием поверхности новой фазы.

Для процессов конденсации пара и кристаллизации из жидкой среды изменение свободной энергии может быть записано в виде:

$$\Delta g = n(\mu_1 - \mu_2) + \alpha \gamma n^{2/3}$$

где n — число молей продукта реакции; μ_1 и μ_2 — химические потенциалы исходного вещества и продукта реакции; a — коэффициент, зависящий от формы зародыша; γ — поверхностная энергия.

Если раствор пересыщен $\mu_2 > \mu_1$, первый член в правой части уравнения имеет знак минус и поэтому Δg при изменении размеров зародыша характеризуется некоторым экстремальным значением, после достижения которого зародыши становятся способными к устойчивому росту (рис. 2).

Для того чтобы зародыш мог достичь размера большего, чем критический, необходимо затратить энергию не только на его формирование (Δg), но и дополнительное количество энергии, необходимое для перехода частиц новой фазы из раствора или расплава через границу раздела фаз. Поэтому скорость образования зародыша может быть записана уравнением:

$$w = c \cdot e^{-\frac{(\Delta g + u)}{kT}}$$

В случае некоторых видов фазовых превращений, например, при кристаллизации из расплава или при полиморфном переходе из высокотемпературной формы в низкотемпературную, изменение $\frac{\Delta u}{kT}$ и $\frac{\Delta g}{kT}$ происходит по-разному (изменение Δg происходит антибатно изменению Δu) и в результате появляется максимум на кривых скорости — перенасыщение. Для некоторых других фазовых превращений, в частности при термическом разложении этой антибатной зависимости и, следовательно, максимума, может и не быть²⁶.

Процесс роста зародыша после того как он образовался и достиг критических размеров можно представить себе как результат образования на поверхности кристалла двухмерных зародышей. Для образования двухмерных зародышей изменение свободной энергии записывается в виде

$$\Delta g_2 = n(\mu_1 - \mu_2) + \gamma n^{1/2}$$

а скорость

$$w = c_2 \cdot e^{-\frac{-(\mu_2 + \Delta g_2)}{kT}}$$

так же как и скорость трехмерных зародышей, проходит через максимум. Поскольку зависимости Δg_1 и Δg_2 от пересыщения различны, различны u_1 и u_2 , а также c_1 и c_2 ; положение этих максимумов в общем случае не совпадает (рис. 3) и поэтому в зависимости от пересыщения в системе (оно на рисунке задано отклонением температуры от равновесного значения при кристаллизации, возбуждаемой охлаждением системы), может происходить либо образование, либо рост зародышей, либо оба процесса вместе.

б. Фазовые превращения при термическом разложении твердых веществ

При использовании этой теории для других видов фазовых превращений и, в частности, процесса термического разложения следует учесть специфические черты, которые могут существенным образом изменять общую картину превращения.

Образование кластеров. Топотаксия. Важным фактором, определяющим как соотношение химической и фазовой стадии, так и вообще характер влияния, оказываемого зародышем продукта реакции на свойства

исходного кристалла, является наличие когерентной связи между решетками исходного вещества и продукта реакции.

Возможность проявления этого фактора зависит, во-первых, от некоторых специфических особенностей образования зародышей новой фазы при протекании твердофазных процессов и, во-вторых, от возможности осуществления ориентационного соответствия между решеткой исходного вещества и решеткой продукта.

По аналогии с процессами, происходящими при кристаллизации из расплава и раствора, когда гетерофазные флуктуации представляют результат движений индивидуальных атомов или молекул, представляли и образование зародышей при протекании процессов в твердой фазе. Однако результаты более детальных исследований показали, что на самом деле образование зародышей в случае твердофазных реакций представляет более сложный процесс, включающий стадию агрегации в кластеры точечных дефектов или растворимых атомов, которые становятся особенно существенными в момент превращения, предшествующий образованию зародыша новой фазы. Взаимодействие может быть различным по природе, но проявляется всегда и для случая однотипных дефектов и для дефектов различных типов.

Для одинаковых дефектов (или атомов) в полярном кристалле оно складывается из сил отталкивания, обусловленных взаимодействием кулоновского поля и поля упругих напряжений, окружающих дефект в кристалле, и сил притяжения, обусловленных квантово-химическим взаимодействием. Если окажется, что силы притяжения больше сил отталкивания, кривая потенциальной энергии взаимодействия будет характеризоваться минимумом. В том случае, если глубина этого минимума больше средней энергии фононов в решетке (kT), можно ожидать, что дефекты будут образовывать кластеры^{27, 28}.

Для дефектов различных знаков возможности взаимодействия увеличиваются еще в большей степени, так как и упругое, и кулоновское взаимодействие в этом случае может приводить к притяжению, и вероятность образования кластеров соответственно увеличивается.

В этом смысле зависимость кластерообразования и, в частности, структуры кластеров на самых начальных стадиях от условий, при которых происходит выделение новой фазы, является чрезвычайно важной, хотя информации об этом почти нет. Из немногих работ в этом направлении можно указать на работу Иоганисса и Персона²⁹, которые моделировали с помощью электронной вычислительной машины рост атомных кластеров при осаждении тонких пленок серебра на поверхности щелочно-галоидных кристаллов. Для моделирования ими была принята относительно простая модель, в которой взаимодействие между адсорбированными атомами серебра задавали известной функцией Морзе

$$\Phi(r) = D[\exp -2a(r-r_0) - 2 \exp -a(r-r_0)]$$

численные значения которой для серебра известны, взаимодействие между адсорбированными атомами и поверхностью задается потенциальной функцией:

$$V(x, y, z) = - \left[Q_d/4 \left(\sin \frac{2\pi x}{x_0} + n \frac{2\pi y}{y_0} \right) + Q_{\text{адс.}} - Q_{\text{диф.}}/2 \right] \exp(-z/z_0)$$

где x_0 , y_0 , z_0 — постоянные решетки в направлении трех геометрических осей, Q_d и $Q_{\text{адс.}}$ — энергии активации процессов диффузии и адсорбции атомов на поверхности.

Варьирование в качестве параметров системы при определении минимума энергии $Q_{\text{адс.}}$, $Q_{\text{диф.}}$ и d (периодичности решетки) показало, что

стабильными могут быть не только двумерные ядра, но и трехмерные, а из трех варьируемых параметров наибольшее значение имеет межатомное расстояние решетки (d), на которой происходит адсорбция. В работе²⁹ показано, как в результате изменения величины d форма первичного кластера, состоящего из шести атомов, изменяется от прямоугольной до ромбической. Форма кластера является также чрезвычайно чувствительной к числу образующих кластер атомов и его мерности. Существенным при этом является то, что трехмерные зародыши — кластеры могут быть такими же стабильными, как и двумерные и добавление каждого нового атома, по крайней мере на начальной стадии, существенно влияет на форму кластера.

Представляется совершенно естественным, что подобного рода оценки могут быть сделаны и в том случае, когда мы рассматриваем не осаждение атомов металла из газовой фазы на поверхность кристалла, а твердофазную реакцию, в которой происходит образование кластеров из дефектов, например из межузельных ионов, ионных вакансий и не в вакууме, а внутри кристаллической решетки. Число варьируемых параметров в этом случае должно измениться, и значения функции Морзе должны быть найдены для взаимодействия межузельных ионов, вакансий и т. д. По-видимому, в принципе, подход, используемый для вычисления формы кластеров при эпитаксиальном росте тонких пленок, применим и в случае топохимических реакций.

В качестве примера, в настоящее время ставшего классическим, может быть приведено образование зародыша магнетитовой фазы при распаде вюстита³⁰. При разложении, идущем по суммарной схеме:



состав вюститной фазы становится Fe_{1-x}O , где x — означает позиции в решетке, занятые ионами Fe^{3+} и катионными вакансиями, образование которых необходимо для компенсации заряда. Находясь в нормальном узле решетки и имея меньшие размеры, чем Fe^{2+} , ион трехвалентного железа стремится перейти в межузельное положение с образованием комплекса из иона Fe^{3+} и расположенным симметрично относительно него двумя катионными вакансиями. При этом ионы Fe^{3+} занимают те позиции, которые как раз типичны для тетраэдрического узла образующейся шпинели (рис. 4). Подобные же примеры известны и для других твердофазных реакций³¹.

Наряду с кристаллохимическим аспектом значения кластеров важно иметь в виду и термодинамические аспекты³¹, приводящие к повышению вероятности преодоления энергетического барьера для достижения зародышем критических размеров.

Ориентационное соответствие кристаллохимических параметров старой и новой фазы чрезвычайно важно не только для образования этих фаз, но и еще в большей степени для их роста при обеспечении когерентности между решетками новой и старой фазы. Условия, при которых имеет место ориентационное соответствие, обеспечивающее непрерывный переход от фазы исходного вещества к фазе продукта реакции, сформулированы в работах Данкова^{32, 33}. По Данкову, химические превращения на поверхности твердого тела развиваются таким образом, чтобы конфигурация атомов исходной фазы сохранялась (или точнее почти сохранялась) и в новой твердой фазе. Возникающая при указанном процессе кристаллическая решетка новой фазы сопрягается с кристаллической решеткой исходной фазы подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых отличаются минимально. В качестве примера ориентационного соответствия при реакциях разложения можно

привести ориентационный рост серебра на поверхности бромида серебра (рис. 5). Будет ли двумерный зародыш новой фазы ориентироваться по решетке исходного вещества или произойдет образование независимого зародыша, зависит от энергии деформации двумерной решетки новой фазы E и работы образования независимого трехмерного зародыша A . Если $E < A$, то будет происходить ориентационное соответствие и возможен эпитаксиальный и топотаксиальный рост зародыша новой фазы, если $E > A$, то образование зародышей новой фазы произойдет независимо от решетки исходного вещества.

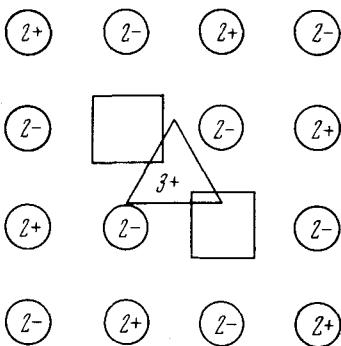


Рис. 4. Элементарные стадии образования Fe_3O_4 при распаде FeO (по ²⁸)

Рис. 5. Ориентационное соответствие между решетками бромида серебра и серебра

Рис. 6. Диффузионность реакционной зоны на границе раздела между исходным веществом и продуктом реакции (по ⁵³)

Рис. 4

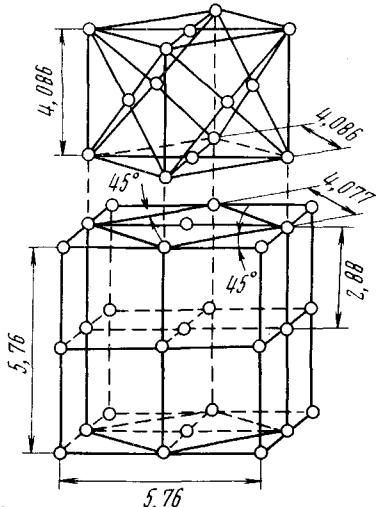


Рис. 5

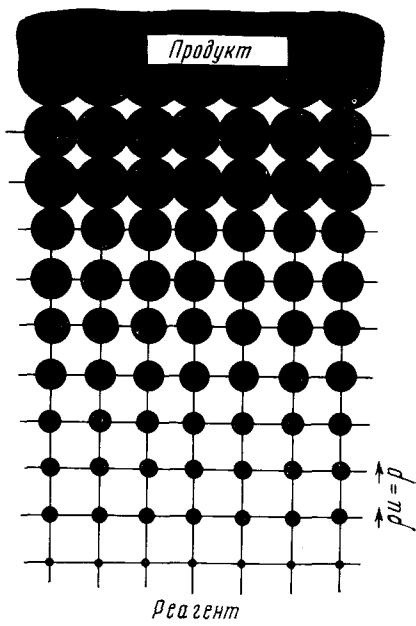


Рис. 6

Этот принцип был развит затем в работах ^{34, 35} и оказалось, что в том случае, когда ориентационное соответствие наблюдается, может иметь место соответствие решетки продукта решетке исходного вещества в двух (эпитаксия) или трех (топотаксия) измерениях. Многочисленные примеры топотаксиальных превращений при химических реакциях в твердой фазе, в том числе и реакциях термического разложения, хорошо известны в настоящее время и описаны в обзорах ^{36, 37}.

Следствием топотаксиального перехода из одной кристаллической решетки в другую всегда является снижение энергии активации перехода, которая в случае нетопотаксиальных превращений должна быть равна или больше теплоты фазового превращения^{38, 39}.

Очень часто становится возможной подстройка решетки продукта реакции под решетку исходного вещества и обеспечение топотаксии не только на начальном участке процесса, но и на дальнейших его стадиях. Это происходит, если несоответствие параметров решетки исходного вещества и продукта превращения, которое может увеличиваться по мере роста решетки продукта вдоль границы раздела фаз, будет сниматься за счет образования на границе раздела сестки дислокаций⁴⁰ и, тем самым, будет обеспечено сохранение непрерывного контакта между решеткой исходного вещества и продукта реакции.

Толщина и строение межфазовой зоны. В случае многих процессов, протекающих в твердой фазе, в том числе и реакциях термического разложения, скорость химической реакции может оказаться гораздо больше скорости фазовой стадии и поэтому стадии не будут совпадать ни во времени, ни в пространстве. На возможность протекания топохимических реакций разложения таким образом указывалось в работах Рогинского⁴¹.

Позднее такие процессы были подробно изучены в работах Фроста с сотр.^{42–44}. Следствием разделения химической и фазовой стадии процесса явится то, что вместо межфазовой поверхности, разделяющей решетки твердого продукта реакции и исходного вещества, образуется промежуточный слой. Иногда, если химическая и фазовая стадии разделены и локализация процесса на границе раздела фаз не связана с каталитическим действием твердого продукта, происходит почти полное совпадение энергии активации процесса термического разложения с изменением энталпии по ходу процесса. В качестве примеров такого типа реакций термического разложения могут быть названы реакции разложения карбоната серебра⁴⁴ ($\Delta H = \Delta E = 20$ ккал/моль), карбоната кальция ($\Delta H = \Delta E = 50$ ккал/моль)⁴⁵, ($\Delta H = \Delta E = 42,5$ ккал/моль), сульфатов кобальта⁴⁶ и цинка ($\Delta H = \Delta E = 54$ ккал/моль).

Аналогичное совпадение энергии активации с изменением энталпии наблюдается и в случае других фазовых превращений в твердой фазе (например, полиморфных переходов серы, α -нитроанилина в β -форму и т. д.³⁹), когда возможность топотаксиального перехода от исходного вещества к продукту реакции отсутствует и образованию решетки новой фазы предшествует полное разрушение исходной решетки.

Причины образования слоя вместо поверхности раздела на границе раздела исходной кристаллической фазы и продукта реакции могут быть различными. С одной стороны, к появлению слоя между исходным веществом и продуктом реакции могут приводить, как это показали Кан и Хиллард⁴⁹, термодинамические причины, связанные с необходимостью минимизации свободной энергии на границе раздела фаз. Согласно этому условию, минимум свободной энергии на границе раздела имеет место при строго определенных толщине и составе границы раздела, которые, в конечном итоге, являются функциями температуры и теплоты смешения исходного вещества и продукта реакции.

С другой стороны, за появление переходного слоя, разделяющего фазу исходного вещества и фазу продукта, могут быть ответственными и кинетические факторы. Влияние их будет проявляться, например тогда, когда переход фазы продукта из метастабильного аморфного или скрытнокристаллического в термодинамически стабильное кристаллическое состояние по каким-то причинам затруднен.

Возможность учета такого фактора можно показать на примере дегидратации кристаллогидратов^{50, 51}. В этой реакции термического разложения вероятность разделения химической и фазовой стадии, в конечном итоге, тем больше, чем прочнее между собой связаны атомы в образующемся продукте дегидратации. Если эта связь достаточно прочна, как это наблюдается для продукта, образующегося при дегидратации цеолитов, фазовая стадия может вообще не наступать и после полного удаления воды. Если взять кристаллогидрат, в котором структурные компоненты в безводном остатке хотя и связаны, но гораздо слабее, чем в цеолитах, например гептагидрат сульфата магния, фазовая стадия будет наблюдаться, но с некоторым отставанием от химической, а между решетками исходного кристаллогидрата и продукта дегидратации образуется промежуточный аморфный слой.

Если же взять такой кристаллогидрат, в котором энергия связи между элементами решетки мала, например дигидрат хлорида меди, химическая и фазовая стадия могут происходить с близкими скоростями и поэтому в этом случае толщина промежуточного слоя между исходным веществом и продуктом реакции может быть весьма малой.

Разделение химической и фазовой стадий и связанное с этим превращение межфазовой поверхности в слой могут различным способом влиять на кинетику термического разложения. Во-первых, разделение кристаллической фазы продукта реакции от исходного вещества уменьшает и вероятность каталитического воздействия продукта реакции на исходное вещество (в особенности это будет проявляться в том случае, если механизм катализа связан с ориентационно-деформационным взаимодействием решетки исходного вещества и продукта реакции). Во-вторых, превращение плоской реакционной зоны в слой повлечет за собой существенные изменения в моделях, которые в настоящее время используются для кинетического анализа топохимических реакций (в большинстве из них принимается, что межфазовая поверхность плоская).

На такие особые случаи протекания топохимических превращений обращал в свое время внимание де-Бур⁵². В работах Хилла^{53, 54} было показано, что диффузионность реакционной зоны (см. рис. 6) и переход от плоской реакционной зоны к слою могут наступать в тех случаях, когда из слоя продукта в слой исходного вещества происходит дрейф атомов или ионов, в результате чего впереди основного фронта реакции происходит непрерывное образование зародышей новой фазы. При определенном соотношении скоростей зародышеобразования, скорости диффузии ионов, «заражающих» исходное вещество, и скорости движения межфазовой поверхности происходит образование между исходным веществом и продуктом реакции диффузионного слоя, состоящего из смеси исходного вещества и различных по размерам зародышей продукта реакции. Результатом этого могут быть многие кинетические аномалии, например, аномально высокие значения предэкспоненциального множителя при дегидратации хромовых квасцов, наблюдавшиеся Аноусом, Бредли и Колвиным⁵⁴.

Если распад может происходить не только на поверхности твердого тела, но и в его объеме, а коэффициент диффузии образующегося летучего продукта достаточно велик, может возникнуть ситуация, при которой также вместо гладкой поверхности раздела образуется диффузионный слой. Нетрудно понять, что профиль градиента концентрации по продукту реакции, удаляемому из системы, будет обратен тому, который рассмотрен Хиллом. Диффузионно-кинетическая модель таких реакций была недавно дана Манелисом и Струниным⁵⁵.

Деформация решетки вблизи растущего зародыши. При образовании кристаллов новой фазы из газа, раствора или расплава объемные изме-

нения легко компенсировать в результате течения жидкости или газа. Если же исходное вещество — кристалл, то релаксация деформаций, возникающих в ходе превращения, может осуществляться либо за счет упругой деформации или пластического течения, либо за счет диффузионных процессов⁵⁶. Поэтому уравнение для свободной энергии зародышебразования для твердофазных процессов содержит еще один добавочный член Δg_e , связанный с деформацией окружающей среды растущим зародышем:

$$\Delta g = \Delta g_v + \Delta g_s + \Delta g_e$$

Второй член Δg_s в случае твердофазных процессов также имеет несколько иной физический смысл, поскольку вместо поверхностной энергии в него входит энергия поверхности раздела между двумя кристаллическими фазами.

Обычно эту энергию представляют как сумму химической и структурной составляющей⁵⁷. Химическая составляющая может быть найдена в том случае, если кристаллические структуры исходной фазы (α) и продукта реакции (β) имеют одинаковую симметрию и параметры решетки. В этом случае поверхностная энергия на границе раздела фаз $\alpha - \beta$ может быть просто оценена в первом приближении как энергия взаимодействия ближайших соседей:

$$\sigma_{\alpha\beta} = n_s z_s [\epsilon_{\alpha\beta} - 1/2 (\epsilon_{\alpha\alpha} + \epsilon_{\beta\beta})]$$

где n_s — число атомов на единицу площади межфазовой поверхности; z_s — число $\alpha - \beta$ -связей на атом α или β в плоскости границы фаз; $\alpha - \beta$, $\alpha\beta$, $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ — энергии связей между различными видами атомов в системе при 0° К. Поскольку эти энергии непосредственно определить трудно, для экспериментального определения $\sigma_{\alpha\beta}$ можно воспользоваться формулой для вычисления энергии растворения ΔE на грамм-моль или грамм-фазы β в бесконечно разбавленном растворе α и β :

$$\Delta E = N Z_1 [\epsilon_{\alpha\beta} - 1/2 (\epsilon_{\alpha\alpha} + \epsilon_{\beta\beta})]$$

где N — число Авогадро и Z_1 — координационное число. Комбинируя эти уравнения, имеем:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{n_s \cdot Z}{N Z_1} \Delta E$$

Для вычисления структурной составляющей предположим, что параметры решетки фаз α и β на поверхности раздела различны, хотя размещения атомов подобны в обоих решетках. Тогда параметр несоответствия решетки (расстройка) определится как:

$$\Delta = (a_\alpha - a_\beta)/a_\alpha$$

где a_α , a_β — атомные расстояния в контактирующих областях. Так как плотность дислокации пропорциональна $1/\Delta$, то зная энергию, необходимую для образования одной дислокации, можно вычислить и величину структурной составляющей. Грубо $\sigma_{\alpha\beta}$ можно представить как разность энергий решеток соприкасающихся фаз, отнесенной на единицу межфазовой поверхности⁵⁸.

Возникновение деформации решетки как за счет энергии на границе фаз, так и вследствие различия молекулярных объемов исходного вещества и продукта реакции может быть оценено расчетом, если известны изменение объемов, форма области, в которой произошло превращение, и форма кристалла новой фазы (для некоторых случаев фазовых прев-

рашений в металлах и сплавах указания на возможность такого расчета даны в⁵⁶).

Согласно работам Набарро⁵⁹, форма образующегося зародыша должна в основном зависеть от значения двух основных компонент, вызывающих деформацию решетки, окружающей растущий зародыш: компоненты деформации K_s , связанной с межфазовой энергией, и компоненты дилатации K_v , обусловленной изменением объема при превращении. Если велика K_s , зародыш будет стремиться принять форму с минимальным соотношением между поверхностью и объемом, т. е., если среда, в которой происходит его рост, изотропна — форму сферы. Если же велика K_v — стремление к минимизации энергии деформации будет приводить к тому, что образующийся зародыш будет плоским и вытянутым вдоль поверхности. Наложение этих факторов вместе с анизотропией деформируемости исходного вещества реакции будет приводить к тем многообразиям форм зародышей, которые наблюдаются в экспериментальных исследованиях.

Деформацию решетки исходного кристалла по мере роста в нем зародыша новой фазы в некоторых случаях удавалось обнаружить и наблюдать экспериментально: так, например, в работе Моррисона и Накаямы⁶⁰, изучавших топохимическое взаимодействие газообразного хлора с кристаллом бромида калия для наблюдения деформации кристалла бромида вокруг растущего зародыша, было использовано двойное лучепреломление. Как видно из рис. 7, особенно сильная деформация происходит в области кристалла прилегающей к углам растущего зародыша.

Возникновение деформации решетки около зародыша может привести к изменению реакционной способности кристалла в этой области. Классическим примером того, насколько существенно возникновение упругой деформации решетки вблизи растущего зародыша для развития процессов в твердом теле, может являться низкотемпературное превращение аустенита в мартенсит⁶¹. Особенностью этого процесса является то, что переход исходного вещества (аустенита) в мартенсит происходит бездиффузионно и требует для своего осуществления лишь некоторого перемещения атомов железа в решетке на расстояния меньшие, чем значение параметра решетки (рис. 8). Возникающие в аустените в результате появления зародыша новой фазы упругие напряжения, располагаясь перед фронтом фазового превращения, способствуют тому, что переход приобретает коллективный характер и скорость превращения становится весьма большой, приближаясь к скорости распространения звука в аустените.

Результатом релаксации деформации решетки в области, окружающей растущий зародыш, по-видимому, может являться образование



Рис. 7. Образование зоны деформации около растущего зародыша

дислокаций. Это подтверждается экспериментальными данными об увеличении плотности дислокации вблизи растущего зародыша, которые были получены для ряда систем^{62–64}.

Возникновение дислокаций в кристалле вблизи растущего зародыша может существенно изменить реакционную способность в этом месте, в особенности, если процесс разложения происходит при низких температурах. Для реакции термического разложения возникновение дислокаций одновременно изменяет как условия переноса реагентов и продуктов реакции в массе кристалла, так и оказывает воздействие на процессы распада твердого раствора и перестройки решетки исходного вещества, которыми обычно сопровождается термическое разложение.

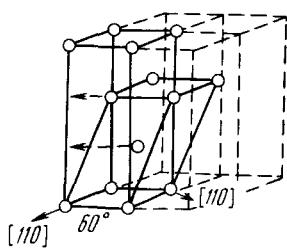


Рис. 8. Схема мартенситного превращения

Возможные пути влияния дислокации на протекание термического разложения рассмотрены в ряде работ. Считается, что при проведении термолиза некоторых ионных кристаллов, например, азида свинца и бромата натрия при очень низких температурах, дислокации будут единственными местами в кристалле, где возможно ожидать развития реакции⁶⁵. Дислокации могут быть каналами, по которым происходит быстрая миграция ионов продукта, «заражающих» непреагировавшие области исходного кристалла

согласно гипотезе Хилла, о которой мы уже упоминали выше. Являясь каналами, по которым ионы могут двигаться со скоростями во много раз большими (эта разница может достигать несколько порядков), чем в объеме кристалла, дислокации могут играть существенную роль и в подводе материала, необходимого для построения решетки продукта реакции. Это необходимо для обеспечения нормального роста зародышей в случае тех реакций термического разложения, при которых по стехиометрии процесса рост зародыша происходит за счет одного из элементов решетки, а необходимой стадией является агрегация этих атомов или ионов. Такие случаи, например, имеют место в случае термического распада солей металлов до металла (например, термолиз оксалата серебра).

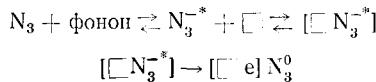
Наряду с влиянием на процессы переноса, дислокации, возникающие в результате релаксации упругих напряжений в решетке исходного вещества вокруг растущего зародыша, могут ускорять процесс термического распада, накапливая в зоне растяжения дислокации примеси и растворенные атомы и ионы из решетки. За счет того, что в этом участке создаются наиболее благоприятные условия для распада твердых растворов и перестройки решетки, места выхода дислокации на поверхность являются очень часто потенциальными центрами, на которых прежде всего происходит образование зародышей новой фазы при термическом разложении. Изменение топографии расположения и плотности дислокаций в кристалле, например, вследствие процессов полигонизации при отжиге и физическом старении кристаллов отражается на кинетике реакции термического разложения.

Иллюстрацией сказанного могут служить результаты наших опытов, которые обнаружили связь между изменением плотности дислокаций в кристаллах оксалата свинца и кинетическими параметрами реакции термического разложения этой соли (см.¹ стр. 124—157,⁶⁶), а также работы Томаса, специально посвященные выявлению значения дислокаций при различных топохимических реакциях^{67–71}.

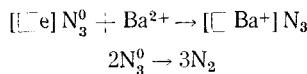
в. Другие формы автолокализации процесса, связанного с влиянием твердого продукта реакции

Кроме деформационного воздействия, связанного с ориентационным взаимодействием на границе раздела двух фаз и объемными изменениями по ходу процесса, в некоторых видах топохимических превращений твердый продукт реакции может оказывать и другое специфическое влияние на скорость реакции. Если реакция термического распада является реакцией окисления-восстановления, образующийся твердый продукт может изменять условия при которых происходит электронный переход и тем самым ускорять или, наоборот, ингибировать процесс термического разложения.

В качестве примера такого эффекта, возникающего в процессе образования твердого продукта, можно рассмотреть развитие реакции термического разложения азидов бария. Согласно представлениям Торкара и его сотрудников^{72, 73}, образование зародышей при термолизе азид-иона бария происходит в результате захвата возбужденного состояния азид-иона на дефекте, которым может быть, например, анионная вакансия. Вслед за этим, в результате передачи электрона ловушке



и затем его локализации на соседнем с ловушкой катионе происходит образование иона Ba^{2+} :



а азид-радикал превращается в азот. Предполагается, что комплексы $[\square^- \text{e} \text{Ba}^{2+}] \rightleftharpoons [\square^- \text{Ba}^+]$ являются зародышами последующего термического разложения. Так как уровень Ba^{2+} должен представлять в решетке акцепторный уровень, лежащий в пределах запрещенной зоны, наличие его будет облегчать последующий переход электрона с соседнего азид-иона на этот уровень



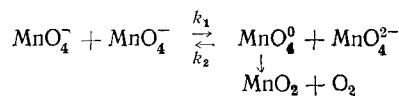
в результате чего образуется комплекс из атома металла и двух анионных вакансий.



В результате процесса происходит стабилизация комплекса и регенерация его акцепторных свойств (рис. 9). Это обеспечивает поддержание условий для автолокализации процесса в том месте, где возник зародыш, и обуславливает его рост. Поскольку переход азода бария в металл происходит топотаксиально и диффузионные процессы не играют существенной роли, лимитирующей скорость роста стадией является окислительно-восстановительный процесс на границе раздела металлический барий — азид. Описанному характеру развития процесса соответствуют значения энергии активации образования (63 ± 5 ккал/моль) и роста (26 ± 1 ккал/моль) зародышей металлического бария при термолизе азода.

Если подвергаемое термическому разложению твердое вещество является электронным или дырочным полупроводником, а реакция распада является реакцией окисления-восстановления, то возникновение в про-

цессе реакции твердого продукта может изменить реакционную способность вещества в области, прилегающей к месту, где произошло образование продукта реакции, за счет изменения вблизи раздела фаз концентрации электронов и дырок. Примером такого процесса может являться термодисперсия перманганата калия, механизм распада которого был подробно изучен в нашей лаборатории⁷⁴. Согласно предложенной схеме, термический распад перманганата калия, являющегося полупроводником *n*-типа^{75, 76}, происходит за счет электронного перехода от одного перманганат-иона к другому:



В результате перехода образуется нестабильный MnO_4^0 , который сразу распадается на MnO_4^- и O_2 . Если принять естественное предположение о том, что электронный распад происходит быстро и лимитирующей скоростью стадией является распад MnO_4^0 -радикалов, то в системе устанавливается стационарное состояние.

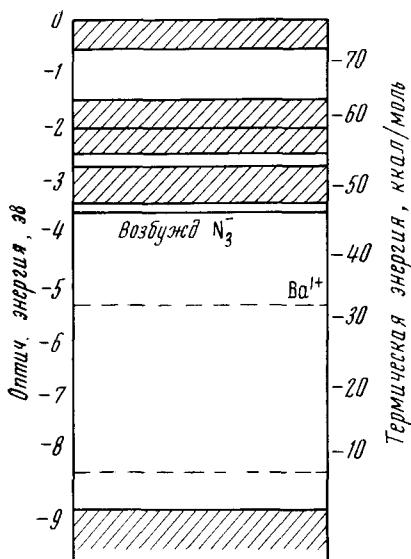


Рис. 9

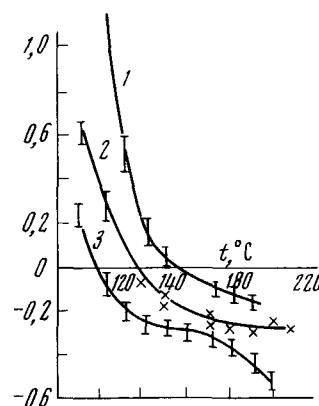


Рис. 10

Рис. 9. Схема энергетических уровней в азиде бария
Рис. 10. Работа выхода из перманганата и продуктов его разложения
1 — $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$; 2 — KMnO_4 ; 3 — MnO_2

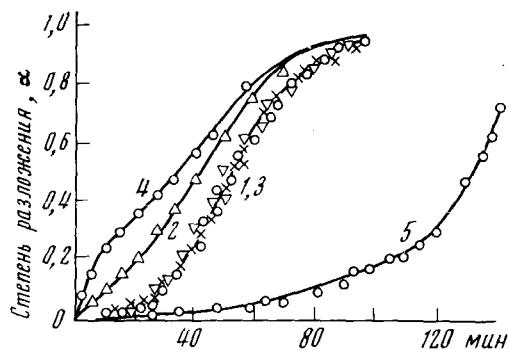
Легко видеть, что общая скорость процесса будет увеличиваться при сдвиге электронно-дырочного равновесия k_1/k_2 вправо и уменьшаться, если оно сдвинуто влево. Условия для такого сдвига равновесия могут возникнуть, например, за счет контактной разности потенциалов на границе раздела исходный перманганат — твердые продукты реакции, которыми являются MnO_2 и двойная соль $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$, представляющая ион, ассоциированный с MnO_4^{2-} -ионом.

Измерение работы выхода электрона из перманганата калия, из мanganата (в форме двойной соли) и двуокиси марганца показало (рис. 10), что в условиях, близких к условиям термического разложения, работа выхода электрона из двуокиси марганца больше, чем из перманганата,

а из манганата, наоборот, меньше. Соответственно этому и нашей схеме термолиза перманганата, MnO_2 должна быть акцептором электронов и поэтому катализировать процесс термического распада перманганата, а мanganat — донором электронов и ингибировать термолиз.

Действительно, как это видно из приведенных на рис. 11 данных по термолизу перманганата калия с добавками, добавка MnO_2 ускоряет термическое разложение перманганата, добавка же манганата, наоборот, замедляет. Поэтому хорошо известное явление автокатализа при термическом разложении перманганата на самом деле представляет собой наложение каталитического действия одного из продуктов реакции и ингибирующего действия другого.

Рис. 11. Кинетические кривые по влиянию MnO_2 и K_2MnO_4 на распад $KMnO_4$.
 1 — разложение перманганата при 220° с добавкой MnO_2 (реактив); 2 — то же с добавкой MnO_2 , полученной при термическом разложении $KMnO_4$; 3 — с добавкой MnO_2 , полученной при нагревании $Mn(NO_3)_2$ при 170° ; 4 — с добавкой MnO_2 , синтезированного окислением 5% раствора $MnSO_4$, нагретого до 60° ; 5 — с добавкой K_2MnO_4 (сокристаллизованного); 6 — разложение перманганата без каких-либо добавок (ниже 1, 3)



Особенностью автолокализации в этом случае является то, что влияние твердого продукта реакции не ограничивается поверхностным слоем исходного вещества, прилегающего к продукту, а простирается в глубь исходной твердой фазы на величину длины экранирования заряда, и поэтому образование радикалов MnO_4^0 может происходить и в объеме кристалла на некотором расстоянии от его поверхности. Поскольку реакция распада на MnO_2 и O_2 практически необратима, выделение газа в объеме кристалла в конце концов приведет к диспергированию кристалла в процессе его термического разложения. Именно эта причина, а не несовпадение параметров решетки продукта и исходного вещества, которое, судя по результатам наших работ, вряд ли будет существенным, и является истинной причиной самораздробления перманганата.

Кроме указанных здесь, можно представить себе и другие формы автолокализации процесса, например, связанные с особыми условиями для протонного перехода, существующими на границе раздела фаз при дегидратации кристаллогидратов и гидратов окислов, наличия в этом месте аномальных валентных состояний элементов и т. д.^{77, 78}. Однако эти факторы слабо изучены.

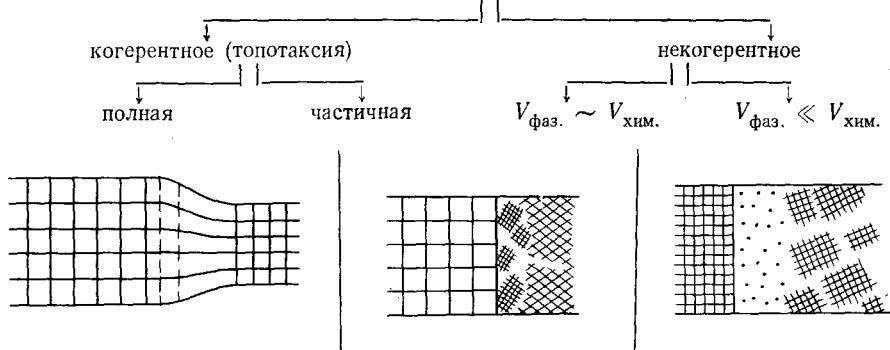
На основании проведенного рассмотрения могут быть сделаны следующие выводы: влияние продукта реакции в очень сильной степени зависит от степени его контакта с исходным веществом. Поэтому в первом приближении все реакции термического разложения можно разделить на два класса в зависимости от того, обеспечивается или нет когерентность решетки продукта и исходного вещества по ходу процесса. Совершенно естественно, что в наибольшей степени когерентность и, следовательно, контакт обеспечиваются в том случае, если образование продукта из исходного вещества происходит топотаксиально. Однако при этом, скачком на границе раздела будут изменяться не все свойства, а только некоторые. Например, при термическом разложении азота бария на границе раздела параметр решетки изменяется плавно, а элект-

рические свойства изменяются скачком. По мере роста слоя продукта реакций необходимое ориентационное соответствие может обеспечиваться за счет подстройки решетки продукта под решетку исходного вещества (или наоборот), например за счет образования дислокаций на границе раздела фаз.

Другим крайним случаем является полное разрушение решетки исходного вещества в результате реакции термического разложения и отсутствие когерентности между решетками исходного вещества и продукта реакции. В этом случае в зависимости от соотношения скоростей химической и фазовой стадий, наблюдающихся в результате реакции аморфизированного слоя, продукт может либо находиться в контакте с исходным веществом, либо будет отделен от него слоем аморфизированного материала. В зависимости от того, какая из этих двух возможностей реализуется в каждом конкретном случае, влияние твердого продукта реакции на ее скорость будет проявляться за счет различных по своей природе факторов (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Характер образования твердого продукта реакции



Факторы, приводящие к изменению реакционной способности твердого вещества вблизи возникшего зародыша продукта

- | | | |
|---|--|--|
| a) деформация, связанная с энергией межфазового ориентационного взаимодействия двух решеток; | a) деформация, связанная с изменением объема; | a) изменение условий для протекания электронных и ионных процессов в приконтактной области |
| b) деформация, связанная с изменением объема; | b) изменение условий для протекания электронных и ионных процессов в приконтактной области | |
| v) изменение условий для протекания электронных и ионных процессов в приконтактной области на границе раздела фаз | | |

Если существует когерентность между решеткой продукта и решеткой исходного вещества, следует ожидать сильного влияния энергии межфазового взаимодействия на свойства исходного вещества. Когда в результате реакции происходит значительное увеличение удельного объема продукта реакции по сравнению с объемом исходного вещества, может оказаться существенной связанный с этим деформация решетки исходного вещества, которая будет иметь место даже при отсутствии когерентности.

Наконец, изменение характера протекания электронных и ионных процессов в приконтактной области может оказаться и в том случае, когда фазовая и химическая стадии не совпадают.

3. Автолокализация процесса термического разложения, обусловленная выделяющимися в ходе реакции газообразными продуктами (Автокатализ газообразными продуктами)

Если образующиеся при термическом разложении газообразные продукты претерпевают дальнейшее химическое изменение и возникшие продукты взаимодействуют с еще непрореагировавшим веществом, это также может быть причиной автолокализации процесса термического разложения.

Примером такого рода автолокализации является образование зародышей при низкотемпературном термическом разложении перхлората аммония. Еще в работах Биркомшоу⁷⁹ было показано, что низкотемпературное разложение перхлората аммония сопровождается образованием сигарообразных ядер. Более детальные микроскопические наблюдения показали, что каждое такое ядро на самом деле представляет собой агрегат, состоящий из более мелких зародышей, и рост ядра происходит за счет появления новых зародышей по краям агрегата²⁰. Поскольку перхлорат аммония разлагается без образования твердого продукта реакции, образование ядер при низкотемпературном термическом разложении не могло быть связано с катализитическим влиянием твердого продукта реакции, характер развития ядер не дает возможности связать локализацию низкотемпературного термического разложения с анизотропией свойств исходного кристалла. Поэтому было сделано предположение о том, что причиной автолокализации процесса при низкотемпературном разложении перхлората аммония может быть воздействие на протекание процесса образующихся по ходу реакции газообразных продуктов (например, окисление амиака продуктами термического разложения хлорной кислоты или взаимодействие продуктов разложения хлорной кислоты с еще непрореагировавшими перхлоратом аммония, рис. 12).

При исследовании низкотемпературного термического разложения⁸⁰ было показано, что в том случае, если диссоциация перхлората аммония происходит не на внешней, а на внутренней поверхности кристалла (например, на границах блоков, ядре дислокации и т. д.) в силу того, что молекулярные веса амиака и хлорной кислоты различны, можно ожидать, что по ходу процесса на этих участках будет происходить вначале накопление хлорной кислоты, а затем ее распад. Одновременно с распадом за счет специфической для перхлората аммония протонной проводимости^{81, 83} может происходить миграция кислоты в соседней потенциальный центр, например, ядро дислокации, и инициирование реакции в нем. Продукты распада хлорной кислоты (например ClO , ClO_2 , ClO_3) реагируют с перхлоратом аммония на стенках дислокаций или границах блоков, и дальнейшее протекание термического разложения происходит за счет этой реакции. Весьма существенным при этом является то, что по ходу реакции может происходить регенерация молекулы хлорной кислоты или окисла хлора (например, по схеме, предложенной Коробаном и Светловым⁸³), что обеспечивает разложение цепи, благодаря чему рост ядра, в отличие от его образования, гораздо в меньшей степени зависит от равновесного давления хлорной кислоты.

Таким образом, в то время как образование реакционного ядра связано с процессами дислокации перхлората аммония и последующего распада хлорной кислоты, рост ядра происходит за счет взаимодействия продуктов хлорной кислоты с перхлоратом аммония.

Различному химизму этих процессов соответствуют и различные значения энергии активации — 50 ± 5 ккал/моль для образования реакцион-

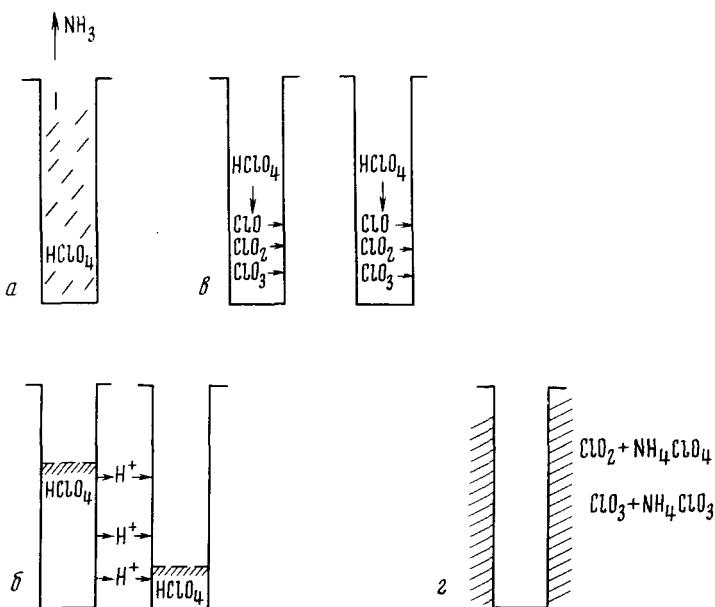


Рис. 12. Схема низкотемпературного разложения перхлората аммония: *а* — разделение амиака и хлорной кислоты в поре за счет различной скорости диффузии; *б* — миграция хлорной кислоты в соседнюю пору; *в* — распад хлорной кислоты; *г* — взаимодействие продуктов распада хлорной кислоты с непрореагировавшим перхлоратом аммония

ных ядер и 30 ± 2 ккал/моль для процесса их роста. Это и обуславливает наблюдаемую на опыте автолокализацию процесса, который преимущественно продолжает развиваться в том месте, где реакция началась.

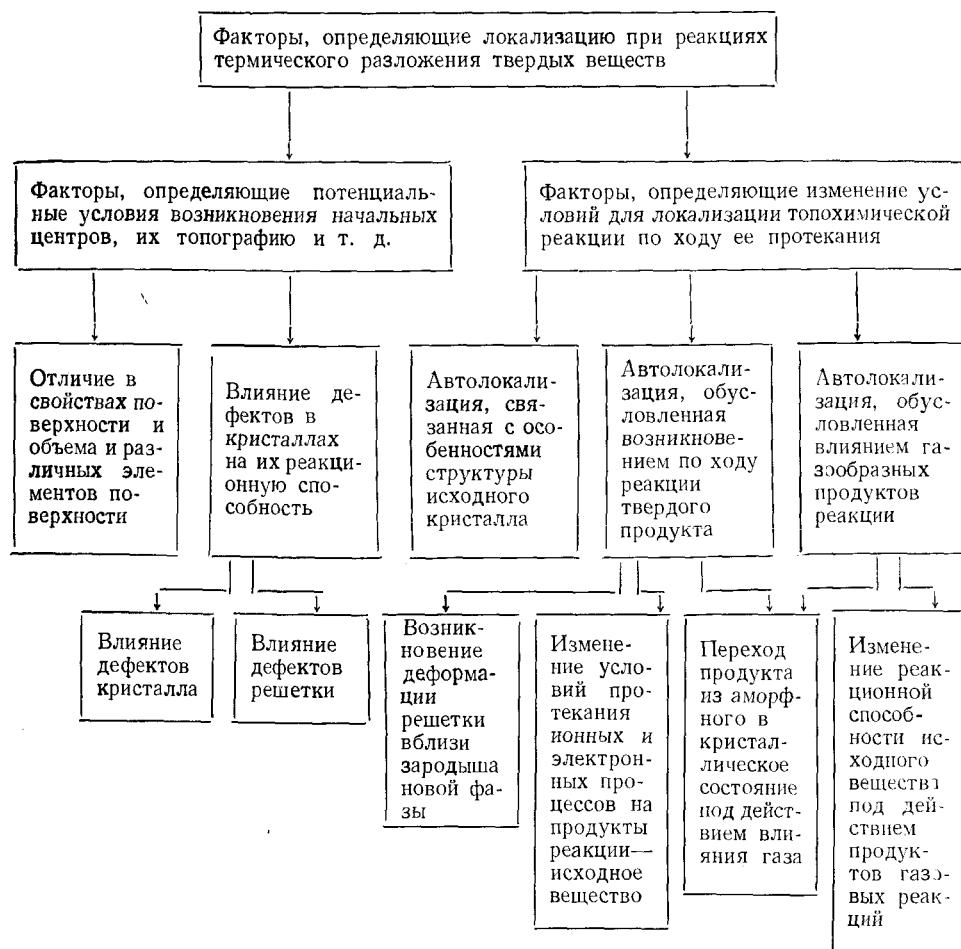
* * *

В табл. 2, которую мы приводим в заключение обзора, показана взаимная связь между различными факторами, определяющими локализацию при реакциях термического разложения твердых веществ.

Изучение физико-химических причин, обуславливающих локализацию и автолокализацию процесса термического разложения, является весьма важной задачей. Решение ее позволит глубже понять особенности развития топохимических реакций и наметить пути их направленного регулирования. Если эта задача будет решена, то: а) будут созданы условия для количественного изучения скоростей топохимических реакций; б) откроются новые возможности регулирования скоростей топохимических реакций в процессе их протекания. До сих пор, в большинстве случаев, направленное регулирование ограничивается начальной стадией процесса и проводится на качественном уровне.

Рассмотренная выше, экспериментально наблюдаемая автолокализация процесса, которая регистрируется исследователем в виде соотноше-

ТАБЛИЦА 2



ния между скоростями образования и скоростями роста или как «кучность» (т. е. образование новых зародышей около старых), может быть следствием наложения нескольких факторов, изменяющих реакционную способность исходного вещества.

В зависимости от характера дальнодействия различных факторов, обуславливающих автолокализацию, в одних случаях будет происходить рост образующегося зародыша, а в других — изменение кучности. Поэтому в любом исследовании в области топографии химических реакций в твердой фазе, и в частности, реакций термического разложения, важным является исследование вклада, вносимого каждым фактором в изменение реакционной способности вокруг растущего зародыша. Представится возможность направленного регулирования развития топохимических процессов не только во времени, но и в пространстве. Это позволит осуществить регулирование морфологических свойств образующегося твердого продукта, что имеет существенное значение при использовании реакций термического разложения для приготовления катализаторов, получения высокоактивных окисных масс в металлургии редких металлов, при приготовлении керамических материалов типа ферритов и т. д.

В конечном итоге, развитие этих работ может привести даже к созданию принципиально новых технологических процессов, в которых будут совмещены стадия получения вещества и формовки изделия из него.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд. Томского госуниверситета, Томск, 1963.
2. V. V. Boldyrev, Ztschr. Chemie, 8, 453 (1968).
3. J. H. Thomas, Adv. in Catalysis, 19, 293 (1969).
4. A. L. G. Rees, Australian J. of Sci., 29, 8, 239 (1964).
5. С. З. Рогинский, Е. И. Шульц, Укр. хим. ж., 3, 176 (1928).
6. С. З. Рогинский, ЖФХ, 12, 427 (1938).
7. А. П. Бунтин, Докт. диссерт. Гос. ун-т, Томск, 1941.
8. Г. В. Сакович, В. В. Болдырев, ЖФХ, 32, 298 (1958).
9. Г. В. Сакович, Труды Томского гос. ун-та, 157, 45 (1963).
10. В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, 8, 1179 (1967).
11. М. М. Павлюченко, Ученые записки Белорусского гос. ун-та, 1951, № 13, 28.
12. М. М. Павлюченко, ЖФХ, 23, 800, 809 (1949).
13. W. Kossel, Phys. Ztschr., 29, 553 (1928).
14. W. Kossel, Naturwiss., 18, 901 (1930).
15. I. Stronski, Ztschr. Phys. Chem., 136, 259 (1928).
16. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, И. Л. Дербинский, ДАН БССР, 9, 585 (1965).
17. М. М. Павлюченко, И. А. Дербинский, Е. А. Продан, ДАН, 186, 136 (1969).
18. H. M. Montagu-Pollock, Proc. Roy. Soc., A269, 219 (1962).
19. F. P. Bowden, H. M. Montagu-Pollock, Nature, 191, 556 (1961).
20. F. Kraeutle, J. Phys. Chem., 74, 1350 (1970).
21. Б. В. Ерофеев, ЖФХ, 29, 1136 (1955).
22. В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, 5, 571 (1969).
23. И. Я. Френкель, Изв. сектора физ. хим. анализа ИОНХ АН СССР, 16, 82 (1943).
24. В. Гиббс, Термодинамические работы, ИТТЛ, М., 1950.
25. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Akad. Vig., Leipzig, 1939.
26. Е. С. Воронцов, Усп. химии, 34, 2020 (1965).
27. С. И. Ария, М. П. Морозова, ЖХО, 28, 2617 (1958).
28. A. L. G. Rees, New Pathways in Inorganic Chemistry, Ed. by Ebsworth, Maddock, Sharpe, Cambridge Univ. Press, 1968.
29. T. Johannesson, B. Person, Physica Scripta, 2, 309 (1970).
30. W. L. Roth, Acta crystallogr., 13, 140 (1960).
31. J. S. Anderson, Bull. soc. chim. France, 7, 2203 (1969).
32. П. Д. Данков, ДАН, 23, 548 (1939).
33. П. Д. Данков, ЖФХ, 20, 853 (1946).
34. G. M. Schwab, Proc. XI Intern. Congress Chem., London, 1947.
35. Г. Близнаков, Кристаллография, 4, 239 (1959).
36. L. S. Dent Glasser, F. P. Glasser, H. F. W. Taylor, Quart. rev., 16, 343 (1962).
37. N. H. Brett, K. J. D. MacKenzie, J. H. Sharp, Там же, 24, 185 (1970).
38. I. H. De Boer, The Dynamic Character of Adsorption, Oxford, Clarendon, Press, 1953, стр. 138.
39. R. Hartshorne, J. Roberts, J. Chem. Soc., 1, 1097 (1951).
40. B. Hyde, Intern. Symp. Solid State reaction, 1966, Aberdeen, 63.
41. С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер, А. И. Ечестова, Н. Н. Кватарадзе, М. Я. Кушнеров, ДАН, 68, 879 (1949).
42. R. C. Wheeler, G. B. Frost, Canad. J. Chem., 33, 546 (1955).
43. G. B. W. Ford, G. B. Frost, Там же, 34, 591 (1956).
44. F. W. Jamison, G. B. Frost, Там же, 34, 583 (1956).
45. W. D. Spenser, B. Topley, J. Chem. Soc., 2633 (1929).
46. G. Slonim, Ztschr. Elektrochem., 36, 439 (1930).
47. T. R. Ingraham, R. Marier, Thermochimica acta, 1, 34 (1970).
48. T. R. Ingraham, R. Marier, Canad. Metallurg. Quart., 6, 249 (1969).
49. J. W. Cahn, J. E. Hillard, J. Chem. Phys., 28, 258 (1958).
50. R. M. Dell, V. J. Wheeler, Proc. 5th Inter. Symp. on the Reactivity of Solids, Munich, August 5–8, 1964, Elsevier Publ. Comp., 1965.
51. W. Garner, I. J. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A224, 460 (1954).
52. J. H. de Boer, Disc. Faraday Soc., 23, 171 (1957).

53. R. A. W. Hill, Proc. of the 4th Internat. Sympos. on the reactivity of Solids, Amsterdam, 1960, Elsev. publ. Comp., 1961, стр. 294.
54. M. M. T. Apous, R. S. Bradly, J. Colvin, J. Chem. Soc., 1951, 3348.
55. Г. Б. Манелис, В. А. Струнин, ДАН, 187, 362 (1969).
56. Б. Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, «Металлургия», М., 1969.
57. Д. Тарнбэлл, Примеси и дефекты, Металлургиздат, 1960, стр. 142.
58. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, «Наукова думка», Киев, 1956.
59. F. R. Nabaggo, Proc. Roy. Soc., A175, 519 (1940).
60. J. A. Morrison, K. Nakayama, Trans. Faraday Soc., 59, 2560 (1963).
61. Г. В. Курдумов, Явления закалки и отпуска стали, Металлургиздат, 1960.
62. J. F. Hamilton, L. E. Bradly, J. Appl. Phys., 31, 609 (1960).
63. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис, В. В. Болдырев, Л. А. Вотинова, ДАН, 160, 1136 (1965).
64. J. W. Mitchell, Disc. Faraday Soc., 28, 242 (1959).
65. J. Jach, Proc. 5th Internat. Sympos. on the Reactivity of Solids Munich 5—8, August 1964, Elsevier Publ. Comp., 1965.
66. В. В. Болдырев, В. П. Долгова, А. А. Шинт. Научные доклады Высшей школы, Химия и химич. технол., 1959, № 1, 24.
67. J. M. Thomas, G. D. Renshaw, Trans. Faraday Soc., 61, 791 (1965).
68. O. P. Wahl, J. M. Thomas, J. Material Sci., 2, 500 (1967).
69. J. M. Thomas, Endeavour, 29, 108, 149 (1970).
70. J. M. Thomas, Adv. in Catalysis, 19, 293 (1969).
71. J. M. Thomas, G. D. Renshaw, J. Chem. Soc. (A), 1969, 2754.
72. K. Torkat, H. T. Spath, Monatshefte der Chemie, 99, 118 (1968).
73. K. Torkat, H. T. Spath, G. W. Herzog, Proc. of the 6th Inter. Symposium on the Reactiv. of Solids Schenectady, N. Y., USA, August, 25—30, 1968, Wiley, 1969.
74. V. V. Boldyrev, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1215 (1969).
75. V. V. Boldyrev, G. B. London, V. K. Zhuravlev, Phys. stat. solidi, 30, k13 (1968).
76. А. М. Трубицын, А. А. Кабанов, В. В. Болдырев, А. Я. Маховик, Физика твердого тела, 6, 1249 (1964).
77. T. Takeshita, R. Ohnishi, T. Matsui, K. Tanabe, J. Phys. Chem., 69, 4077 (1965).
78. K. Tanabe, T. Takeshita, Adv. in Catalysis, 17, 315 (1967).
79. L. L. Bircomshaw, B. H. Newman, Proc. Roy. Soc., A227, 228 (1955).
80. В. В. Болдырев, Ю. П. Савицев, Т. В. Мулина, Г. В. Щетинина, Кинетика и катализ, 11, 1131 (1970).
81. V. V. Boldyrev, E. F. Khairerdinov, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3332 (1969).
82. Э. Ф. Хайретдинов, А. А. Медвинский, В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, 11, 1343 (1970).
83. Б. С. Светлов, В. А. Коробац, Там же, 8, 456 (1967).

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР, Новосибирск