

УДК 541.124:541.451

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

*Г. В. Малинин и Ю. М. Толмачев*

Рассмотрены некоторые закономерности в кинетике и механизме реакций термической диссоциации твердых окислов металлов. Обсуждаются два типа реакций разложения окислов, отличающиеся друг от друга по механизму (радикальный и молекулярный). В последней главе анализируются возможности выяснения некоторых особенностей указанных реакций диссоциации.

Библиография — 81 наименование.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	782
II. Формально-кинетические исследования реакций термического разложения окислов металлов . . . . .	783
III. Классификация реакций термической диссоциации окислов металлов . . . . .	785
IV. Механизм реакций диссоциации окислов 1-го и 2-го типа . . . . .	787

## I. ВВЕДЕНИЕ

Внимание, которое проявляют исследователи к изучению реакций термической диссоциации твердых окислов металлов, обусловлено, в первую очередь, тем, что эти реакции, наряду с реакциями диссоциации карбонатов и сульфидов, «составляют,— по образному выражению Ростовцева<sup>1</sup>,— как бы краеугольный камень термодинамического изучения металлургических процессов». Термодинамическому рассмотрению реакций термоллиза окислов металлов посвящена довольно обширная литература (см., например, монографии<sup>1-4</sup> и ссылки в них).

В гораздо меньшей степени изучена кинетика реакций термического разложения твердых окислов. Между тем исследование формальной кинетики и подробное рассмотрение механизма этих реакций важно по ряду причин. Во-первых, установление основных закономерностей кинетики реакций термоллиза твердых окислов металлов может иметь практическое значение, так как процессы разложения окислов, вероятно, во многом определяют химизм реакций углетермического восстановления многих легко диссоциирующих окислов<sup>5-9</sup>. Во-вторых, реакции конденсатной диссоциации (термин Куликова<sup>2</sup>) окислов относятся к широкому классу реакций типа



Можно надеяться, что исследование реакций разложения окислов поможет уяснить многие особенности реакций этого класса, такие как «зародообразование», автокаталитический эффект и т. п. При этом необходимо отметить следующее обстоятельство. Вследствие того, что объемные отношения исходных высших окислов и окислов-продуктов часто отличаются не очень сильно<sup>10</sup>, процессы порообразования, обычно осложняющие исследования топохимических реакций<sup>11</sup>, не оказывают большого влияния. (Оригинальная методика, позволяющая весьма тонко следить за изменением степени дисперсности окислов металлов при раз-

личных окислительно-восстановительных превращениях, была развита недавно Мардалейшвили и сотр.<sup>12-14</sup>.) В-третьих, кинетическое поведение веществ является отражением их внутренних свойств. Изучение кинетики реакций разложения твердых окислов и их механизма позволит глубже понять природу твердых окислов металлов, особенности их строения.

Наиболее обстоятельный разбор вопросов, связанных с кинетикой реакций диссоциации окислов металлов, был сделан Есиным и Гельдом<sup>4</sup>, Гарнер<sup>15</sup> и Янг<sup>16</sup> подробно проанализировали экспериментальные данные по исследованию термоллиза окиси серебра.

## II. ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

До недавнего времени для исследования кинетики и механизма реакций термической диссоциации окислов использовался практически один метод анализа — формально-кинетический. Суть этого метода — в нахождении зависимости скорости реакции от времени, на основании которой делаются заключения о механизме рассматриваемой реакции.

Для описания хода гетерогенных химических реакций разложения твердых веществ предложено большое количество формально-кинетических уравнений, в основу вывода которых легли весьма различные представления о механизме процессов. Согласно подсчету Павлюченко<sup>17</sup>, число таких уравнений около 40.

Первой работой, положившей начало исследованию кинетики реакций термического разложения окислов и твердых веществ вообще, принято считать работу Льюиса, выполненную в 1905 г. и посвященную изучению термоллиза окиси серебра<sup>18</sup>. Льюисом было дано уравнение, описывающее кинетику наблюдавшегося им процесса, и была сделана попытка объяснить механизм реакции.

К настоящему времени проведены исследования формальной кинетики реакций разложения окислов серебра<sup>18-25</sup>, марганца<sup>5, 6, 26</sup>, меди<sup>8</sup>, тербия и празеодима<sup>27, 28</sup>, хрома<sup>29</sup>, свинца<sup>9, 30-32</sup>, кобальта<sup>7</sup> и урана<sup>33-39</sup>. Необходимо отметить, что в ряде упомянутых работ, в частности, работ Ростовцева и сотрудников, а также в некоторых работах Власова и Бекетова формально-кинетические уравнения, описывающие ход исследуемых реакций, не приведены, однако в них имеются графики, иллюстрирующие зависимость скорости реакции от степени превращения.

Очень важные для теории металлургии работы по исследованию диссоциации и восстановления окислов Mn и Cu были выполнены под руководством Чуфарова<sup>40-42</sup>. К сожалению, в них не приведены количественные данные, характеризующие формальную кинетику изученных реакций, хотя и имеются указания на их толохимический характер. В работах<sup>40-42</sup> прослежено влияние температуры и давления кислорода на скорость разложения окислов, а также определены значения энергий активации реакций термоллиза  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $CuO$ .

Общий анализ экспериментальных данных по исследованию формальной кинетики реакций термического разложения твердых окислов металлов позволяет сделать некоторые заключения.

Если область гомогенности исходного высшего окисла достаточно широка, то в пределах этой области ход кривых разложения подчиняется уравнениям диффузионной кинетики. Так, например, реакции термоллиза  $PrO_{1,72-y}$  и  $U_3O_{8-y}$ <sup>29, 38</sup> хорошо описываются уравнением:

$$\frac{X_0 - X}{X_0 - X_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}\right) \quad (2)$$

где  $R$  — радиус сферической частицы окисла,  $t$  — время опыта,  $X$  — количество кислорода в окисле в момент  $t$ ,  $X_0$  и  $X_\infty$  — количество кислорода в окисле в моменты  $t$ , равные нулю и бесконечности соответственно. Очевидно, что допущения, принятые при выводе этого уравнения, а именно: образец состоит из сферических частиц одинакового радиуса, на границе твердое тело/газ быстро устанавливается равновесие, отвечающее конечному составу окисла, и коэффициент диффузии не зависит от  $X$ , являются не слишком грубыми. Работы<sup>29, 38</sup> позволяют судить об относительной легкости, с которой атомы кислорода перемещаются через решетки окислов. Энергия активации для диффузии кислорода в окисле  $\text{PbO}_{1,72-y}$  равна 42 ккал/моль, а для диффузии в  $\text{U}_3\text{O}_{8-y}$  ее величина 45 ккал/моль.

Отметим, что, несмотря на кажущуюся сложность, обработка результатов опыта с помощью уравнения (2) не представляет большого труда. При больших значениях  $t$  зависимость  $\lg(X - X_\infty)$  от времени должна иметь вид прямой с наклоном  $-\pi^2 D / 2,3 R^2$ . Определив эту величину, легко построить кривую и при малых  $t$ , а зная  $R$ , например, из данных по измерению удельной поверхности, можно рассчитать коэффициент диффузии. Поэтому часто не представляется целесообразным использование различных упрощенных форм уравнения диффузии, например, уравнения<sup>43-45</sup>:

$$\alpha = kt^{1/2} \quad (3)$$

где  $\alpha$  — степень превращения,  $k$  — специфическая константа скорости.

В тех случаях, когда области гомогенности исходного окисла и окисла-продукта узки, ход кривых разложения описывается весьма разнообразными уравнениями топохимической кинетики. Наиболее употребимо<sup>27, 28, 30, 31</sup> уравнение «сокращающейся сферы», выведенное Рогинским и Шульцем<sup>46</sup>. Результаты эксперимента удовлетворяют одному и тому же кинетическому уравнению для довольно большого диапазона степеней превращения, что, с нашей точки зрения, подчеркивает практическую неизменность агрегатного состояния исследуемых веществ. Как указывалось, растрескивание мелких кристалликов окислов мало вероятно, потому что объемные отношения исходных и конечных окислов отличаются не сильно. Не должно сильно осложнять наблюдаемую картину и спекание, вследствие того, что исследования кинетики реакций разложения окислов обычно проводят при умеренных температурах в инертной атмосфере или в вакууме.

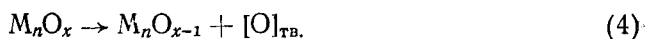
Отклонения от хода кривой при малых степенях превращения объясняются как сложностью процессов зародышеобразования<sup>15, 16, 32</sup>, так и тем, что при малых  $\alpha$  разложение может осуществляться в пределах области гомогенности исходного высшего окисла<sup>28</sup>. Замедление скорости реакции при больших степенях превращений, вероятно, может быть обусловлено несколькими причинами. Например, образованием плотного слоя продуктов реакции, с диффузией кислорода через который необходимо считаться. Кроме того, при больших  $\alpha$  диссоциация может осуществляться в пределах области гомогенности окисла-продукта. Примером поведения такого рода могут служить реакции разложения высших окислов урана до  $\text{U}_3\text{O}_{8+x}$ , верхняя граница которого простирается, вероятно, до состава  $\text{UO}_{2,76}$ <sup>47</sup>.

Таким образом, кинетика реакций термоллиза окислов, имея много общего с другими реакциями типа (I), обладает и своими особенностями, вызванными широким распространением среди окислов нестехиометрических соединений.

### III. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Механизм процесса диссоциации твердых окислов металлов представляют обычно как сумму следующих этапов: «1) образование атомов кислорода, адсорбированных на границе фаз, 2) молизация их, 3) десорбция молекул  $O_2$  и 4) возникновение зародышей новой фазы и их рост<sup>4</sup>». Льюис<sup>18</sup> предполагал, что реакция молизации кислорода есть самая медленная стадия в данной схеме. В настоящее время считается, что таковой является реакция распада исходной фазы высшего окисла.

Однако в работе<sup>48</sup> было указано, что ряд экспериментальных фактов не укладывается в рамки этой простой схемы. Так, например, вследствие того, что для эндотермических реакций строение переходного комплекса близко к строению продуктов реакции<sup>49, 50</sup>, энергия активации реакций термического разложения окислов, согласно указанной схеме, должна быть близка по величине к значению теплового эффекта реакции



где  $[O]_{\text{тв.}}$  — атом кислорода, адсорбированный на границе раздела фаз исходного окисла и окисла-продукта. Энергию взаимодействия такого атома с матрицей твердого окисла трудно определить, но очевидно, что тепловой эффект реакции (4) не должен очень сильно отличаться от теплового эффекта реакции



Тепловой эффект реакции (5) легко рассчитать, воспользовавшись табличными данными энтальпий образования.

Тепловой эффект реакции (5) для разлагающихся окислов обычно значительно больше (на 40—50 ккал/моль), чем тепловой эффект реакции



Экспериментальные значения энергий активации реакций термической конденсатной диссоциации окислов, как правило, весьма близки к тепловому эффекту реакции (6) и, во всяком случае, значительно ниже теплового эффекта реакции (5), см. работы<sup>5-9, 18-42</sup>.

Чем же объяснить тот факт, что на протяжении столь большого времени вопрос об указанном несоответствии не был поставлен? Вероятная причина этого лежит в истории развития кинетических исследований. После первой работы Льюиса по изучению кинетики разложения окиси серебра, наступил довольно продолжительный период (до конца 40-х годов), в течение которого кинетика диссоциации окислов почти не изучалась. Но за этот период были проведены весьма основательные работы по исследованию кинетики разложения карбонатов и гидратов<sup>4, 15, 16</sup>, показавшие, что в подавляющем числе случаев энергия активации этих реакций равна тепловому эффекту реакции:



где  $C$  — продукт реакции ( $CO_2$  или  $H_2O$  соответственно). Такой результат вполне естественен и с точки зрения теории активированного комплекса. К началу нового цикла в исследовании кинетики реакций термической диссоциации окислов уже существовал глубоко укоренившийся взгляд о полной идентичности реакций разложения окислов с реакциями термоллиза карбонатов и гидратов. Так как конечным продуктом разложения окислов является молекулярный кислород, то по аналогии с:

указанными реакциями принималось вполне естественным (см., например,<sup>26</sup>) совпадение значений энергии активации с величиной теплового эффекта реакции (6).

Кроме указанного несоответствия, имеется еще, по крайней мере, один крайне интересный вопрос, ответ на который в рамках существующей модели реакций разложения окислов металлов, вероятно, невозможен. Мы имеем в виду вопрос о необратимости реакций термического разложения некоторых окислов. Решение его имеет и определенное практическое значение, так как из-за необратимости реакций диссоциации некоторых высших окислов ставится под сомнение значимость данных по определению давления диссоциации окислов разлагающихся необратимо, например, ряда окислов свинца<sup>51</sup>, марганца<sup>52</sup>, урана<sup>53</sup>.

Вследствие всего вышесказанного, очевидна необходимость дальнейшей разработки теории термической диссоциации твердых окислов металлов, основанная на новых экспериментальных данных.

Очень полезным методом для построения механизма сложного процесса является метод регистрации промежуточных продуктов реакции, широко применяемый при исследовании кинетики гомогенных химических реакций<sup>54-56</sup>. В последнее время все шире осуществляется регистрация атомарного кислорода, являющегося промежуточным веществом для ряда реакций термического разложения твердых веществ, в том числе и окислов<sup>30-32, 39, 48, 57-61</sup>. Эксперименты показали, что термическая диссоциация одних окислов сопровождается выделением только молекулярного кислорода, в то время как при термолизе других окислов выделяется и атомарный, и молекулярный кислород. Кроме того, оказалось, что реакции разложения, во время проведения которых выделяется и атомарный, и молекулярный кислород, являются обратимыми, а реакции, сопровождающиеся выделением только молекулярного кислорода, — необратимы<sup>31, 32, 39, 48, 60, 61</sup>. (Здесь, вероятно, следует указать, что первой работой, в которой было высказано предположение о возможности выделения атомарного кислорода при термическом разложении некоторых твердых окислов металлов, является работа Байкова и Тумарева, выполненная в 1937 г.<sup>62</sup> Интересно, что результаты, полученные ими, в некотором роде аналогичны результатам только что упомянутых работ. Как известно, Байков и Тумарев установили, что те окислы, которые восстанавливаются окисью углерода необратимо, выделяют при взаимодействии с углем практически чистую угольную кислоту. Прочие окислы, реагируя с углеродом, давали смесь СО и СО<sub>2</sub>, близкую по составу к равновесной.)

На основании различия в поведении окислов была предложена<sup>48</sup> следующая классификация реакций термического разложения твердых окислов. Реакции диссоциации, сопровождающиеся выделением и атомарного, и молекулярного кислорода, отнесены к 1-му типу, а реакции диссоциации, во время которых выделяется только молекулярный кислород, — ко 2-му типу реакций термического разложения твердых окислов. Отметим, что для указанных типов реакций значения кинетических параметров (энергия активации и предэкспонент константы скорости), определенные при проведении эксперимента в атмосфере кислорода (воздуха), обычно сильно отличаются.

Имеющиеся данные позволяют сказать, что к первому типу относятся реакции термического разложения:  $Pb_3O_4 \rightarrow PbO$ ,  $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ ,  $\alpha-PbO_x \rightarrow \beta-PbO_x$ ,  $U_3O_8 \rightarrow U_8O_{21}$ ,  $UO_{2+x} \rightarrow UO_{2,00}$ ,  $CuO \rightarrow Cu_2O$ , а ко второму типу — реакции термолиза:  $\beta-PbO_2 \rightarrow \alpha-PbO_x$ ,  $Ag_2O \rightarrow Ag$ ,  $\alpha-PbO_x \rightarrow Pb_3O_4$ ,  $\alpha-PbO_2 \rightarrow \alpha-PbO_x$ ,  $UO_3(A) \rightarrow UO_{2,9}$ ,  $UO_{2,9} \rightarrow U_3O_8$ ,  $\varepsilon-UO_3 \rightarrow U_3O_8$ ,  $CrO_2 \rightarrow Cr_2O_3$ ,  $\beta-MnO_2 \rightarrow \alpha-Mn_2O_3$ ,  $\alpha-Mn_2O_3 \rightarrow \beta-Mn_3O_4$ .

Эксперименты Харано<sup>57, 58</sup> указывают на выделение атомарного кислорода при термической диссоциации  $\text{HgO}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{PtO}_2$ .

Поскольку, как было показано в работе<sup>32</sup>, процент атомарного кислорода в газе, выделяющемся в реакциях термического разложения окислов первого типа, достаточно высок, вполне возможно рассматривать эти реакции в качестве простейшего генератора атомарного кислорода. Эти результаты, возможно, имеют и некоторое прикладное значение, так как в настоящее время широко ведутся работы по использованию кислорода окислов металлов для окисления топлив<sup>63</sup>.

#### IV. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ ОКИСЛОВ 1-го и 2-го ТИПА

Так как в реакциях термического разложения окислов первого типа выделяется и атомарный, и молекулярный кислород, а в реакциях диссоциации второго типа — только молекулярный кислород, то предположено<sup>30, 48</sup>, что механизм реакций 1-го типа близок к общепринятому, а механизм реакций 2-го типа отличается от него.

По-видимому, в реакциях 2-го типа молекулярный кислород образуется непосредственно при распаде исходной фазы высшего окисла. В таком случае получает естественное объяснение наблюдаемая для этих реакций близость значений энергии активации и теплоты реакции (6).

Для того, чтобы при термическом разложении кислород покидал решетку окисла парами (молекулой), между атомами кислорода исходной решетки должно осуществляться взаимодействие. Оставляя в стороне вопрос о форме взаимодействия (характер химической связи в окислах дискутируется<sup>64</sup>), можно утверждать, что обоюдное влияние будет тем сильнее, чем короче расстояние кислород — кислород. Наиболее короткие расстояния кислород — кислород наблюдаются в перекисях. В 1958 г., анализируя полученные значения энергий активации и теплот реакций некоторых перекисей, Павлюченко и Рубинчик<sup>65</sup> пришли к выводу о том, что при термическом распаде перекисей атомарный кислород не образуется. Эксперименты Харано<sup>57</sup>, а также данные работы<sup>60</sup>, подтверждают это.

В отличие от перекисей, в окислах трудно выделить какую-то пару атомов кислорода, взаимодействие которых между собой существенно отличалось бы от взаимодействия с другими соседями. Однако здесь можно поставить вопрос о том, насколько сильным должно быть это различие. Никакого критерия для ответа в настоящий момент не имеется.

В ряде высших окислов наблюдаются сравнительно короткие связи кислород — кислород. Это, по нашему мнению, указывает на возможность взаимодействия между такими атомами. Так, в  $\beta\text{-PbO}_2$ <sup>66</sup> на каждые четыре пары атомов кислорода с расстоянием 3,03 Å и одну пару с расстоянием 3,38 Å приходится пара с расстоянием 2,67 Å. Можно предположить, что во время акта распада такая пара способна вести себя как целое и образовать молекулу кислорода. При этом важно не столько абсолютное значение наиболее короткого расстояния кислород — кислород, сколько его разность от среднего значения. Очевидно, что важно также и значение энергии связи  $\text{Me—O}$ .

Укажем, что идею, аналогичную вышеизложенной, выдвинули недавно Порай-Кошиц и Атовмян<sup>67</sup>. Анализируя строение некоторых соединений, содержащих кислород или серу, эти авторы пришли к заключению, что укорочение расстояния  $\text{O} \dots \text{O}$  и  $\text{S} \dots \text{S}$  по общему ребру сопряженных октаэдров  $\text{MeX}_6$  есть следствие взаимного притяжения атомов металлоидов. (Наличие таких октаэдров, различным образом сочлененных,

можно проследить в большинстве высших окислов.) Эта идея кажется тем более справедливой, так как объяснение укорочения расстояния металл — металлоид — металлоид, выдвинутое в свое время Паулингом<sup>68</sup>, не является убедительным в свете современных данных по определению эффективных зарядов в окислах и сульфидах<sup>64</sup>. В качестве еще одного подтверждения справедливости механизма, предложенного для реакций 2-го типа, приведем результаты работы<sup>61</sup>. В ней, основываясь на данных по топотаксии реакции  $\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>69</sup>, и сформулировав принцип наименьшей перестройки решетки (при реакции сохраняется максимально возможное число прежних связей), удалось показать, что решетку  $\text{CrO}_2$  можно трансформировать в решетку окиси хрома, удаляя кислород парами. При этом пары атомов кислорода, удаляемые в этом случае из решетки двуокиси хрома, лежат на общем ребре сопряженных октаэдров  $\text{MX}_6$  (т. е., как указывалось, характеризуются сравнительно коротким расстоянием).

Не противоречит предположенному механизму и наблюдаемая для реакций 2-го типа необратимость реакций. Теоретическое рассмотрение, предпринятое в работе<sup>70</sup>, показало, что если молекулярный кислород образуется непосредственно при распаде исходной фазы высшего окисла, то для протекания обратной реакции желательно, чтобы кислород поступал к границе раздела между окислом-продуктом и исходным высшим окислом в виде молекул. Однако молекула кислорода обладает сравнительно большими размерами и ее внедрение вызвало бы в решетке окисла заметные искажения. До настоящего времени нет прямых экспериментальных данных, указывающих на возможность растворения молекулярного кислорода в окислах<sup>71</sup>. Эксперименты по изучению внедрения больших молекул в решетку менее жестких веществ, таких, например, как графит, указывают на наличие в таких системах большого сорбционного гистерезиса<sup>72</sup>. Отметим, что если при протекании реакции 2-го типа поднять давление значительно выше равновесного, то наблюдается окисление низшего окисла, однако скорость реакции окисления чрезвычайно мала. Так, согласно Отто<sup>52</sup>, равновесное давление кислорода в системе  $\beta\text{-MnO}_2\text{—}\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{—O}_2$  при  $475^\circ$  равно 1,4 атм. Повысив давление почти на два порядка, ему удалось наблюдать частичное окисление окиси марганца, причем в первые 200 часов после повышения давления никакого окисления  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  не наблюдалось. Для достижения равновесия в направлении окисления окиси марганца потребовались бы годы. Чем менее жесткой является решетка низшего окисла, тем более легко в этом случае должна протекать реакция окисления. Вероятно, этим можно объяснить, почему ряд высших окислов металлов, например, Mn и U, удается получить окислением низших окислов, если эти окислы получены в мелкодисперсном или аморфном состоянии. В этом отношении весьма характерна реакция термического разложения  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Как показали наши эксперименты, при ее проведении выделяется только молекулярный кислород. Однако известно, что ряд исследователей относят реакцию термического разложения окиси марганца к обратимым реакциям. Обобщив результаты многих авторов, Рабкин, Эпштейн и Соскин заключили: «В некоторых случаях превращение  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  является обратимым процессом, который зависит от температуры и времени нагрева, а также от степени дисперсности. Однако продолжительный нагрев при высокой температуре приводит к образованию  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , не склонной к поглощению кислорода<sup>73</sup>».

Вообще, проблема необратимости реакций термического разложения окислов 2-го типа не может считаться решенной. Необходима постановка серии целенаправленных экспериментов. Кроме того, было бы весь-

ма полезным появление большого числа работ по изучению необратимости реакций термического разложения некоторых гидратов и карбонатов, так как исследование этих систем допускает широкое применение совершенных методов анализа, таких как инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, изотопный обмен.

Как указывалось, механизм реакций термического разложения окислов 1-го типа, вероятно, близок к общепринятому механизму реакций конденсатной диссоциации твердых окислов металлов. Весьма ограниченное число исследований реакций термоллиза окислов, о которых уже известно, что их диссоциация сопровождается выделением атомарного кислорода, делает затруднительным анализ закономерностей реакций этого типа. Тем не менее, мы считаем целесообразным поднять один вопрос. Согласно простой схеме процесса разложения окислов металлов<sup>4</sup>, энергия активации таких реакций должна быть близка к тепловому эффекту реакции (5). Оценим этот тепловой эффект (обозначим его  $\Delta H^0_{\tau}(\text{O})$ ) для нескольких окислов, для которых имеются надежные термодинамические данные<sup>2, 74</sup>. Так как тепловой эффект реакции обычно слабо зависит от температуры, расчет сделан для  $T=298^\circ\text{K}$ .  $\Delta H^0_{298}(\text{O})$  для реакции  $\text{Pb}_3\text{O}_4=3\text{PbO}+\text{O}$  равен приблизительно 79 ккал/г-атом O,  $\Delta H^0_{298}(\text{O})$  для реакции  $\text{Co}_3\text{O}_4=3\text{CoO}+\text{O}$  около 84 ккал/г-атом O, а  $\Delta H^0_{298}(\text{O})$  для реакции  $2\text{CuO}=\text{Cu}_2\text{O}+\text{O}$  равен 94 ккал/г-атом O. Согласно данным работы<sup>32</sup>, энергия активации реакции термического разложения сурика  $E_a=45\pm 15$  ккал/моль; Ашин и Ростовцев<sup>7</sup> приводят значение  $E_a$  для реакции термической диссоциации закиси-окиси кобальта 70 ккал/моль; в работе<sup>8</sup> определена величина  $E_a$  для реакции термоллиза окиси меди — 57 ккал/моль. Согласно Татиевской и Чуфарову<sup>42</sup> энергия активации для реакции диссоциации окиси меди равна 49 ккал/моль. (Пересчет значения энергии активации для последней реакции, произведенный Есиным и Гельдом<sup>4</sup> на основании данных работы<sup>42</sup>, вероятно, неправилен.) Чуфаров и сотр.<sup>40, 41</sup> приводят использованную ими методику расчета  $E_a$ : энергия активации определялась из температурной зависимости скорости реакции при нулевом давлении кислорода в системе. Как известно, выражение для скорости реакции разложения окислов в атмосфере реакционного газа может быть записано в виде:

$$v(T)=k(T)S(\overline{m-m_\infty})\left(1-\frac{p}{P_{\text{O}_2}}\right) \quad (8)$$

где  $v(T)$  — скорость реакции,  $k(T)$  — константа скорости,  $S$  — площадь межфазной поверхности,  $(\overline{m-m_\infty})$  — количество кислорода, удаляемого с единицы межфазной поверхности,  $p$  — давление кислорода в системе,  $P_{\text{O}_2}$  — равновесное давление диссоциации при температуре опыта. Видно, что при  $p\rightarrow 0$ ,  $v\rightarrow v_{\text{макс}}$ , значение которой не зависит от значения равновесного давления кислорода. Исходя из вышесказанного, температурная зависимость  $v_{\text{макс}}$  определяется температурной зависимостью  $k(T)$ , т. е. в выражении

$$v_{\text{макс.}}=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

$E_a$  совпадает с энергией активации константы скорости.

Таким образом, в реакциях термического разложения окислов 1-го типа, по-видимому, имеет место крайне редко наблюдаемое соотношение: значение энергии активации меньше теплового эффекта соответствующей реакции.



Подобное соотношение характерно также для реакции термоллиза окиси ртути<sup>75</sup>. Можно указать, что и при термоллизе сульфидов металлов, наблюдаемые значения энергий активации обычно значительно меньше, чем тепловой эффект реакции разложения с образованием атомов серы<sup>76, 77</sup>.

Для объяснения данного факта можно предположить, как это было сделано Бенсоном для реакций диссоциации в газовой фазе<sup>78</sup>, что продукты элементарного акта распада получаются в замороженном состоянии.

Приближенный расчет показывает, что тепловой эффект неизотермической реакции:



в которой сурик находится при температуре 823° К, а PbO и O имеют температуру на 550° ниже, меньше теплового эффекта изотермической реакции  $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{O}$  на 20 ккал. К сожалению, для твердофазных реакций трудно детализировать картину акта распада: оценить энергию взаимодействия атомов кислорода с решеткой, определить какое число атомов М и О принимают участие в одном акте и т. п.

Можно предложить и другое объяснение подмеченной закономерности реакций диссоциации окислов 1-го типа. Механизм этих реакций многостадийный. Первая стадия — стадия распада исходной фазы высшего окисла — сильно эндотермична, а при молизации атомов кислорода выделяется большое количество энергии. Возможно, что энергия, выделяющаяся при образовании молекулы O<sub>2</sub>, не рассеивается сразу же в виде тепла (эта энергия ~5 эв, т. е., значительно больше энергии тепловых фононов), а делится на два кванта по 2—3 эв и передается резонансно на межфазную границу, т. е., к месту нарушения периодичности решетки. «Молекулы» высшего окисла, расположенные на межфазной границе, возбуждаются. Естественно, что распад таких возбужденных состояний требует значительно меньшей энергии активации.

Для окончательных выводов требуются дальнейшие эксперименты, но, во всяком случае, механизм реакций термического разложения окислов металлов сложнее, чем его представляли раньше.

В заключение следует указать, что рассматривая ряд металл — окислы — кислород необходимо принимать во внимание, что в окислах наряду с основными, определяющими природу окислов связями М—О, существуют и некоторые другие связи. В решетках ряда ненасыщенных окислов необходим учет взаимодействия М—М, см., например,<sup>79</sup> в решетках высших окислов — взаимодействия кислород — кислород, особенно, отчетливо выраженного в перекисях металлов. Кроме того, в ряде окислов металлов, таких как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, существуют остатки молекулярности, проявляющиеся в том, что М взаимодействует не одинаково со всеми окружающими его атомами кислорода<sup>80, 81</sup>. Особенностью таких окислов является то, что при их нагревании в газовую фазу переходят молекулы M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, Металлургиздат, М., 1956.
2. И. С. Куликов, Термическая диссоциация соединений, Металлургиздат, М., 1969.
3. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
4. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. Металлургиздат, Свердловск, 1962.
5. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, Изв. вузов, Черная металлургия, 1964, № 4, стр. 11.
6. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, Там же, 1964, № 7, стр. 10.
7. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, Там же, 1967, № 11, стр. 5.

8. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, О. Л. Костелов, Там же, 1969, № 1, стр. 29.
9. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, О. Л. Костелов, Изв. АН СССР, Металлы, 1971, № 1, 23.
10. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, Металлургиздат, М., 1965, стр. 22.
11. Е. С. Воронцов, Усп. химии, 34, 2020 (1965).
12. Р. Е. Мардалейшвили, К. А. Кригер, Кинетика и катализ, 9, 835 (1968).
13. Р. Е. Мардалейшвили, А. П. Данелия, М. Я. Конь, Вестник МГУ, сер. «Химия», 1971, 387.
14. Р. Е. Мардалейшвили, А. П. Данелия, ДАН, 200, 145 (1971).
15. В. Гарнер, В сб. Химия твердого состояния. ИЛ, М., 1961, стр. 30.
16. Д. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, «Мир», М., 1969.
17. М. М. Павлюченко. В сб. Гетерогенные химические реакции, Изд. МВ и СО БССР, 1961, стр. 5.
18. G. N. Lewis, Ztschr. phys. Chem., 52, 310 (1905).
19. G. C. Hood, G. M. Murphy, J. Chem. Educ., 26, 162 (1949).
20. A. Benton, G. J. Drake, J. Am. Chem. Soc., 56, 255 (1934).
21. М. М. Павлюченко, Э. Гуревич, ЖОХ, 21, 467 (1951).
22. Б. Д. Аverbux, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 23, 37 (1949).
23. K. Tobisawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1173 (1959).
24. W. E. Garner, L. Reeves, Trans. Faraday Soc., 50, 254 (1954).
25. А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, О. Л. Костелов, Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 5, 8.
26. В. Г. Власов, В. А. Козлов, ЖФХ, 32, 2608 (1958).
27. В. Г. Hyde, E. E. Garver, U. E. Kuntz, L. Eyring, J. Phys. Chem., 69, 1667 (1965).
28. У. Е. Кунтц, Л. Эйринг, В сб. Кинетика высокотемпературных процессов, Металлургиздат, М., 1965, стр. 92.
29. В. Kubota, J. Am. Ceram. Soc., 44, 239 (1961).
30. Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, Ж. неорг. химии, 14, 2889 (1969).
31. Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, В. Б. Ядринцев, Там же, 13, 1746 (1968).
32. Б. Я. Брач, Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, Вестник ЛГУ, 1972, № 4, вып. 1, 126.
33. S. R. Dhargwadkar, M. D. Karkhanavala, J. Indian Chem. Soc., 43, 363 (1966).
34. В. Г. Власов, А. Р. Бекетов, Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1969, № 6, 110.
35. А. Р. Бекетов, В. Г. Власов, ЖПХ, 37, 2175 (1964).
36. В. Г. Власов, А. Р. Бекетов, Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, № 2, 130.
37. В. Г. Власов, А. Г. Лебедев, ЖПХ, 34, 1739 (1961).
38. И. И. Кожина, Ю. М. Толмачев, Л. В. Ширяева, Вестник ЛГУ, 1967, № 10, вып. 2, стр. 135.
39. И. И. Кожина, В. А. Быков, Г. В. Малинин, В. Б. Ядринцев, Там же, 1973, № 10, вып. 2, стр. 73.
40. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, В. К. Антонов, Изв. АН СССР, ОТН, 1948, 371.
41. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, В. К. Антонов, ДАН, 58, 2009 (1947).
42. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, 1946, 1005.
43. W. Jander, Ztschr. anorg. Chem., 168, 113 (1928).
44. J. Deren, J. Haber, Wiadom. Chem., 8, 433 (1948).
45. W. Inthoff, K. E. Zimens, Chalmers tekn. högskol. handl., 1956, № 176, 3.
46. С. Рогинский, Е. Шульц, Укр. хим. ж. 3, 177 (1928).
47. В. Г. Власов, В. М. Жуковский, Е. В. Ткаченко, А. Р. Бекетов, Кислородные соединения урана (процессы диссоциации, окисления и восстановления), Атомиздат, М., 1972.
48. Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, ЖФХ, 43, 2012 (1969).
49. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
50. R. D. Shannon, Trans. Faraday Soc., 60, 1902 (1964).
51. E. M. Otto, J. Electrochem. Soc., 113, 525 (1966).
52. E. M. Otto, Там же, 112, 367 (1965).
53. E. H. P. Gordfunke, P. Aling, Trans. Faraday Soc., 61, 50 (1965).
54. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958.
55. Я. С. Лебедев, Успехи химии, 37, 934 (1968).
56. R. H. Hoskins, B. R. Loy, J. Chem. Phys., 23, 2461 (1955).
57. Y. Harano, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 82, 152 (1961).
58. Y. Harano, Там же, 82, 19, (1961).
59. K. Mitani, Y. Asakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 901 (1965).
60. Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, В. Б. Ядринцев, Радиохимия, 11, 438 (1968).
61. Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, В. Б. Ядринцев, Кинетика и катализ, 12, 234 (1971).
62. А. А. Байков, А. С. Тумарев, Изв. АН СССР, ОТН, 1937, 25.
63. В. В. Лебедев, А. А. Гаврилов, Химия твердого топлива, 1, 97 (1967).
64. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Усп. химии, 38, 193 (1969).
65. М. М. Павлюченко, Я. С. Рубинчик, ЖФХ, 32, 848 (1958).
66. J. Leciejewicz, I. Padlo, Naturwiss., 49, 373 (1962).

67. М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Атовмян, В сб. Кристаллохимия, ВИНТИ, М., 1968, стр. 103.
68. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
69. R. D. Shannon, J. Am. Ceram. Soc., 50, 56 (1967).
70. Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, Радиохимия, 12, 183 (1970).
71. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, часть 2, Metallurgizdat, Свердловск, 1954.
72. D. H. Everett, The Solid-gas interface, v. 2, Deker Inc., N. Y., 1967, 1055.
73. Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн, Ферриты, «Энергия», Л., 1968, стр. 178.
74. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, Л., 1959.
75. И. А. Дербинский, Кандид. диссерт. ИОНХ АН БССР, Минск, 1971.
76. М. М. Павлюченко, Г. И. Самаль, В сб. Гетерогенные реакции и реакционная способность, «Высшая школа», Минск, 1964, стр. 85.
77. I. D. Shan, S. E. Khalafalla, Metal. trans., 2, 605 (1971).
78. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», М., 1971, стр. 29.
79. С. М. Ария, В сб. Соединения переменного состава, «Химия», Л., 1969, стр. 263.
80. Н. В. Белов, Тезисы докладов на совещании по высокотемпературной химии оксидов и силикатов, Институт химии огнеупоров, Л., 1962.
81. F. Mattosi, Ztschr. Physik., 173, 1 (1963).

Радиовый ин-т им. В. Г. Хлопина,  
Ленинград