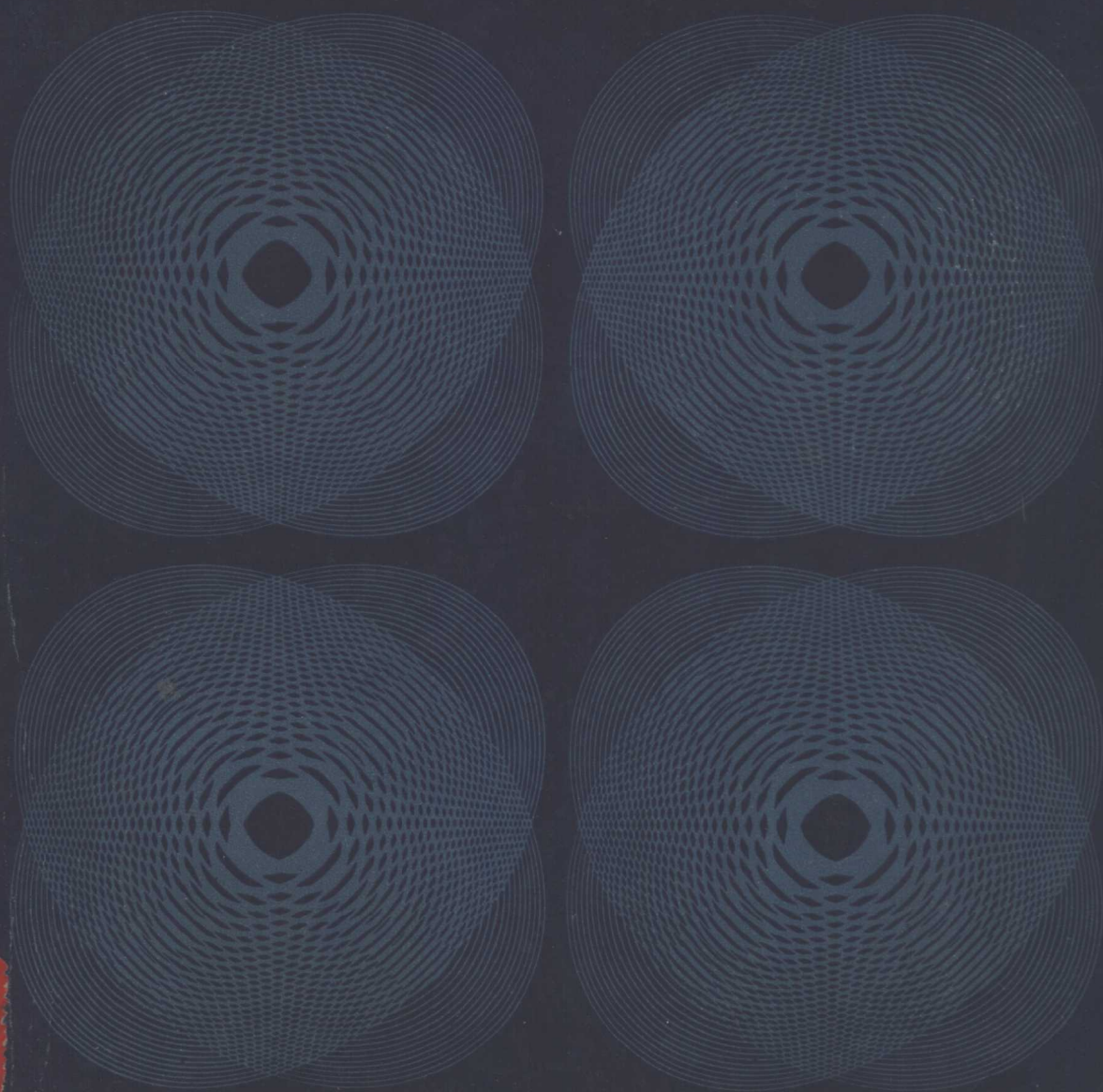


无机固态反应

日本化学会 编



科学出版社



无机固态反应

日本化学会 编

董万堂 董绍俊 译

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书较系统地论述了固体化学这一新兴分支学科的理论基础及研究进展。第一章综述了固体化学领域中化学反应的特征；第二至四章阐明了点阵缺陷、扩散及晶核生长等基础问题；第五至九章分析了周围环境对固体化学反应的影响及热分解、烧结等现象。

本书可供高等院校教师、高年级学生、研究生及有关专业的科技人员阅读。也可作为高等院校无机化学专业的教学参考书。

日本化学会 编
固体の関与する無機反応
東京大学出版会，1975

无 机 固 态 反 应

日本化学会 编
董万堂 董绍俊 译
责任编辑 赵世雄
科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号
中国科学院印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1985年2月第一版 开本：787×1092 1/16
1985年2月第一次印刷 印张：16
印数：0001—4,400 字数：457,000
统一书号：13031·2806
本社书号：3858·13—4
定价：3.75元

前 言

固体化学近年来正在获得惊人的发展,它好像一个以固体的“结构”、“物理性能”、“化学反应性能”及“材料”为顶点的四面体,是具有立体性质的一个领域。特别是关于陶瓷材料科学的发展和关于以化学成分简单的单晶为中心的结构与性能方面精细知识的增加,它们互相影响,支持着现代固体化学。另一方面,除单晶以外,也可根据固体无机合成化学所应用的各种方法制备出化学计量的烧结体、块状物、粉体或薄膜等,从中积累有关结构与性能的知识。更进一步的目的是对这类固体本身变化的化学反应——固体反应性能——尽量收集整理一些重现性的资料。关于这方面的情况颇待今后的发展。

无机固态反应理论,从本质上讲是范围广泛的不均匀体系的反应理论,毫无疑问这是一门目前还远未完成的学术领域。另外,从建立过程来看,有关固体化学的书籍多以“结构”和“性能”作为讨论重点,这个现状是不可避免的。在这种背景下,抱着对固体化学的均衡发展和对无机反应理论多少有所贡献的愿望,把有关“反应”领域的系统化进行大胆尝试,是具有相当重要的现实意义的。严格地说,本书的写作也可以认为是处在探讨固体化学反应 (reactions of solids) 的阶段,这是探讨固体反应性必须先要经过的。另外,在各章中所论及的素材颇受限制,通常总是选用金属氧化物或金属盐类等,这也是必然的。

由此联想到,从亚里士多德 (Aristoteles) 学派的信条 (dogma) 那时起,直至距今约 60 年前,广泛地相信 “coropora non agent nisi fluida” 这种说法,认为只要不存在液体而仅有固体时,如果相互不起作用就不能发生化学反应。那时在 *Berichte* 杂志 (1912) 上发表了以“关于林曼绿 (Über Rinmanns Grün)” (CoO 和 ZnO 的粉末固体反应) 为题的论文,首次证实固体间反应的人是年轻的 J. A. Hedvall。有关固体反应性的历史正是从那个时候开始的。

本书的内容包括:第一章综述了固体化学领域中化学反应的地位及其特点,随后在第二至四章里论述了点阵缺陷、扩散以及晶核生长等各类反应的共同的重要基础。在第五至九章中,先根据受到上面各种影响的、各种状态的固体进行反应时的环境的本质区别,分别论述了固体的周围有固体、液体或气体存在时的反应;然后进一步论述了固体的热分解和固体与固体间被认为是最简单的反应——烧结现象,总共分成五类反应单元来论述其各自的特性。

在本书的续编中,顾名思义可以考虑的有固体反应性和影响它的各种因素以及对它们作定量的、而且是原子水平的处理,以高温、高压固体化学等的极限状态为对象的科学领域,或者包括各种化合物在内的合成理论和反应理论等。

在研究固体的无机反应方面,综合最起码的必要知识和情报,并提供一个连续的系统的尝试,如果能对很关心这个领域的各位多少起点作用的话,我就很荣幸了。

最后,对爽快地承诺编者过分的要求、对历史上重要的实例使用了最新的数据,并以简明的笔调写出来的作者们,从内心表示深切的谢意。

编者代表 谷口雅男

目 录

第一章 总论 久保辉一郎	1
1 固体化学中固体参与的化学反应	1
2 固体参与的反应的特征	2
2.1 固体的点阵缺陷	3
2.2 固体的活化状态	3
2.3 固体反应物的混合、接触状态	3
2.4 总反应过程的不规则性	4
2.5 表面结构的特殊性	4
3 有关固体反应的文献	5
第二章 点阵缺陷 笛木和雄, 山内 繁	7
1 点阵缺陷及其类型	7
2 点阵缺陷的热力学	8
2.1 原子缺陷	8
2.2 电子缺陷	9
2.3 杂质效应	10
2.4 非化学计量组成	11
2.5 缔合中心	12
2.6 点缺陷特征的显示方法	13
2.6.1 微重量法	13
2.6.2 密度测定	13
2.6.3 化学分析	13
2.6.4 电导率	14
2.6.5 扩散和离子电导	14
2.6.6 X射线衍射和中子衍射	15
2.6.7 其它的方法	15
2.7 缺陷平衡的图示法	15
3 高浓度状态的点阵缺陷	18
3.1 高浓度的点缺陷和相互作用	18
3.1.1 晶体内的交换平衡	19
3.1.2 Bragg-Williams 型相互作用	19
3.2 复合缺陷	20
3.2.1 簇结构	20
3.2.2 超点阵结构	22
3.2.3 切变结构	23
文献	25
第三章 扩散 大石行理, 安藤 健	28
1 序论	28

1.1	菲克 (Fick) 定律	28
1.2	无规行走 (Random Walk) 和自扩散系数	29
2	扩散机理	30
2.1	空位机理	30
2.2	间隙机理	31
2.3	亚间隙机理	31
2.4	直接交换机理, 环形机理	31
3	空位机理的自扩散系数	32
3.1	自扩散的活化能和频率因子	32
4	扩散系数和支配扩散反应速度的过程	34
4.1	自扩散	35
4.2	互扩散	35
4.3	固相反应	36
4.4	金属的氧化	36
4.5	烧结	37
4.6	蠕变	37
4.7	离子传导	38
4.8	扩散机理和相关系数	38
5	短程扩散	39
5.1	晶界扩散	39
5.2	表面扩散	41
6	氧化物体系中成分离子的自扩散系数	41
6.1	NaCl 型氧化物	43
6.2	刚玉型化合物	44
6.3	尖晶石	45
6.4	萤石型氧化物	47
7	扩散系数的测定方法	48
7.1	自扩散系数的测定方法	48
7.1.1	金属离子的自扩散系数	48
7.1.2	氧离子的自扩散系数	49
7.2	互扩散系数	52
文献		52
第四章	晶核的生成 桐山良一, 坂东尚周, 高田利夫	55
1	晶核的生成	55
1.1	晶核生成现象	55
1.2	过冷和过饱和	55
1.3	亚稳定相的晶核生成	56
1.4	蒸气的凝结和液滴的生成	56
1.5	临界凝结晶核	57
1.6	晶核生成的速度	57
1.7	凝聚体系中的晶核生成	58
1.8	诱导期	58

1.9	固溶体中晶核的生成	59
1.10	非均匀晶核的生成	61
2	晶核的生长	62
2.1	晶核的大小	62
2.2	晶体生长速度	62
2.3	扩散控制生长	63
2.4	晶核生成的控制生长	63
2.5	位错控制生长	64
2.6	形状控制生长	64
2.7	二次生长	65
3	外延和晶核生成	66
3.1	电镀单层生长	66
3.2	电镀中的外延晶核生成和生长	66
3.2.1	经典的非均匀晶核生成理论和外延	66
3.2.2	Walton 的核生成理论	68
3.2.3	晶核的方向	69
3.2.4	晶核的生长	69
3.3	外延及其应用	69
3.3.1	金属的氧化	70
3.3.2	水溶液反应	70
4	局部规整和晶核生成	72
4.1	局部规整的定义和观察方法	72
4.2	局部规整的例子	73
4.2.1	晶体的转变	73
4.2.2	固体的热分解反应	73
4.2.3	氧化还原反应	73
4.2.4	固相间的反应	73
4.3	局部规整的机理	74
4.3.1	原始物晶格大体保留不乱的情况	74
4.3.2	原始物晶格稍有紊乱的情况	74
4.3.3	母晶中氧离子的堆积发生变化的情况	75
4.3.4	局部规整反应中的晶核生成和生长	75
	文献	76
	第五章 固相-固相反应 山口悟郎	79
1	对固-固反应的认识	79
2	固-固反应和相图	81
3	固-固反应分类及其实例	82
3.1	相变反应	82
3.2	固溶反应和离溶反应	83
3.3	透明消失反应	84
3.4	化合反应和分解反应	84
3.5	成层固相反应和非成层固相反应	84
4	固-固反应的推动力和支配反应速度的过程	85

5	推动固-固反应的物质传输现象(扩散和扩散场).....	86
6	空位机理的扩散和扩散电位	87
6.1	中性粒子的扩散	87
6.2	带电粒子的扩散式	88
6.3	带电粒子的等温自扩散	89
6.4	带电粒子的等温互扩散	89
6.5	非点阵扩散	90
7	推进固-固反应的特性的连续或不连续的差.....	91
7.1	固溶机理	91
7.2	面扩散机理	92
7.3	结构形成机理	92
7.4	条件转移机理	93
8	固-固反应中的焓变化、熵变化、自由能(化学势)变化和反应速度.....	93
9	研究固-固反应的实验方法.....	93
9.1	反应试验方法	93
9.2	认识特性的方针	94
9.3	对微组成的认识	94
9.4	对微物质的认识	94
9.5	对组织的认识	95
9.6	对扩散和物质传输的认识	95
9.7	电化学方法的应用	95
9.8	热测定方法	95
10	分析固-固反应实例	95
10.1	相变反应	95
10.2	固溶反应	96
10.3	离溶反应和透明消失反应	99
10.4	结合反应	99
10.5	分解反应	103
	补遗.....	104
	文献.....	105
第六章	固相-气相反应 清山哲郎,佐多敏之,坂東尚周,加藤昭夫,谷口雅男,金 沢孝文,近沢正敏.....	106
1	固体表面和表面反应	106
1.1	表面现象研究方法概况	106
1.2	洁净表面的结构	107
1.2.1	离子晶体表面	108
1.2.2	半导体表面结构	108
1.2.3	金属表面结构	109
1.3	固体表面对气体的吸附	109
1.3.1	根据低能电子衍射(LEED)发现表面吸附结构	109
1.3.2	O ₂ 在 Ni 单晶面上的吸附	110
1.3.3	过渡金属对 CO 的吸附	111

1.4 固体表面反应	113
1.4.1 金属的初期氧化	113
1.4.2 催化反应	114
文献	115
2 固体的高温蒸发	116
2.1 固体的均匀蒸发	116
2.1.1 蒸发速度	116
2.1.2 蒸发速度的测定	117
2.2 蒸发分子和蒸发系数	117
2.2.1 蒸发种的质谱分析测定	117
2.2.2 蒸发分子种	118
2.2.3 蒸发系数	119
2.3 影响蒸发速度的各种因素	120
2.3.1 气孔率效应	120
2.3.2 氧化物中的 P_{O_2} , P_{H_2O} 效应	120
2.3.3 光照射效应	121
2.4 固体的不均匀蒸发	121
2.4.1 玻璃的蒸发	121
2.4.2 固溶体结晶的蒸发	121
2.4.3 复合氧化物的蒸发	122
2.4.4 组成和蒸发速度	123
2.5 蒸发反应的实际应用	123
文献	124
3 化学传输反应(I)	124
3.1 何谓化学传输反应	124
3.2 化学传输反应的物理化学	125
3.2.1 扩散传输速度	125
3.2.2 化学平衡和分压	126
3.2.3 多成分体系的传输反应	127
3.3 化学传输反应在固体化学上的应用	130
3.3.1 在相图上的应用	130
3.3.2 特殊单晶的合成	131
3.3.3 物质的分离、纯化	132
文献	132
4 化学传输反应(II)	133
4.1 气相反应的无机微粒合成	133
4.1.1 微粉体生成反应的热化学	134
4.1.2 由四氯化钛氧化分解合成二氧化钛	134
4.1.3 非氧化物微粒的生成	137
4.2 VLS 晶体生长	138
4.2.1 VLS 机理的原理	138
4.2.2 VLS 生长的控制	138
文献	139
5 非化学计量化合物的合成条件	140

5.1 前言	140
5.2 非化学计量化合物的稳定性	140
5.2.1 化学计量组成的“偏移”	140
5.2.2 非化学计量化合物的平衡压-组成等温线和 Smiltens 修正	143
5.3 非化学计量氧化物合成条件的制定及平衡压-组成等温线的绘制	145
5.3.1 具有一定低氧分压气氛的调节和测定	145
5.3.2 金属氧化物-氧体系平衡反应	147
文献	150
6 水蒸气和盐类的反应	151
6.1 基础事项	151
6.2 研究手段	152
6.2.1 水蒸气亲和性的判断	152
6.2.2 仪器分析法	153
6.2.3 物性测定法	153
6.3 水蒸气作用的初期过程	153
6.4 水蒸气和固体表面的各种反应	154
6.4.1 水合、溶解、表面积变化	154
6.4.2 水解	155
6.4.3 结晶水(水合物)的形成	157
6.4.4 吸湿和结块	157
6.5 由固体表面加工控制水蒸气作用	157
6.6 水蒸气对粉体物性的影响	158
6.7 混合盐中的水蒸气反应	159
文献	160
第七章 固相-液相体系反应 岡部泰二郎, 溝口忠昭, 成田荣一	162
1 引言	162
2 固体-水体系反应	162
2.1 固体-水体系反应的分类	162
2.1.1 酸浸出反应	162
2.1.2 碱浸出分解反应	163
2.1.3 盐浸出分解反应	164
2.2 矿石的高温热水溶液分解	165
2.2.1 矿石浸出反应的机理及速度论——固-液反应的特点	165
2.2.2 硫及硫化矿物的高温热水溶液分解	168
2.3 矿石的细菌浸出	170
2.3.1 间接作用学说	171
2.3.2 直接作用学说	171
3 固体-非水溶剂体系反应	172
3.1 固体-液体 NH_3 体系反应	172
3.1.1 元素和化合物对液氨的溶解	172
3.1.2 元素及化合物在液氨中的反应	175
3.2 固体-液体 SO_2 体系反应	175
3.2.1 元素及化合物在液体 SO_2 中的溶解	175

3.2.2 元素及化合物在液体 SO_2 中的反应	176
3.3 固体-其他非水溶剂体系反应	177
3.3.1 固体-液体 N_2O_4 体系反应	177
3.3.2 固体-液体 HCN 体系反应	178
4 固体-熔融液体系反应	179
4.1 引言	179
4.2 熔融液的酸碱理论	180
4.2.1 Lux-Flood(L. F.) 定义	180
4.2.2 酸、碱的相对强度	180
4.3 固体-熔融液体系反应	184
文献	187
第八章 固体的热分解反应 橋本榮久	191
1 热分解反应的特性	191
1.1 随分解反应的热效应	191
1.2 反应的局限性	192
1.3 自催化性和界面反应	194
1.4 局部规整	194
2 反应速度和反应机理	195
2.1 形式上的反应速度公式	195
2.2 速度公式的处理	197
2.2.1 Sharp, Brindley 和 Achar 的方法	197
2.2.2 Hancock 和 Sharp 的方法	198
2.3 反应机理模型和速度公式	199
2.3.1 Polanyi-Wigner 公式	199
2.3.2 反应机理的绝对速度论分析	199
3 热分解举例和影响速度的因素	204
3.1 脱水反应	204
3.1.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	204
3.1.2 水合盐的脱水	204
3.2 碳酸盐的分解	205
3.2.1 $\text{MgCO}_3, \text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	205
3.2.2 Ag_2CO_3	206
3.2.3 KHCO_3	206
3.3 过氯酸盐的热分解	207
3.3.1 碱金属盐	207
3.3.2 NH_4ClO_4	207
3.4 草酸盐的分解	208
3.5 叠氮化物的分解	210
4 分解生成物的性质	211
4.1 加热温度的影响	211
4.2 气氛的影响	212
4.3 原料中化学种的差异	213
文献	213

第九章 烧结	小松和藏, 下平高次郎	217
1 何谓烧结		217
2 烧结的热力学		218
2.1 热力学		218
2.2 推动力和物质移动		220
3 烧结的速度理论		221
3.1 初期烧结		222
3.1.1 粘性流动机理		222
3.1.2 体积扩散机理		222
3.1.3 表面扩散机理		225
3.1.4 蒸发-凝聚机理		225
3.1.5 溶解-析出机理		225
3.1.6 粉末粒度和烧结速度 (Herring 的关系)		226
3.1.7 烧结机理和速度公式		226
3.1.8 复合烧结		227
3.1.9 复合烧结和活化能		228
3.1.10 对现实模型的考察		228
3.2 中期、末期烧结		229
4 有液相的烧结		230
4.1 湿润		230
4.2 颗粒的重排		232
4.3 溶解-析出过程		232
5 加压烧结		235
5.1 多晶体的变形机理		235
5.2 热压的致密化机理		236
5.2.1 实効应力		236
5.2.2 范性流变烧结		236
5.2.3 扩散烧结		237
6 烧结中的颗粒生长		238
6.1 焙烧时的颗粒生长		239
6.2 烧结时的颗粒生长		239
文献		239

第一章 总 论

久保辉一郎*

本书从固体化学的观点出发,主要阐明有关无机物质的固体化学反应,当然,与此相关的领域还是很广阔的。但是普遍认为,在这些领域中,以下各章的内容是化学方面的主要问题。由于篇幅所限,在这些章节未能说明的事项中,与固体参与的化学反应有关的内容,参看表 1-1 所列出的固体化学所涉及的内容之间的关系,就会明白些。

1 固体化学中固体参与的化学反应

固体化学所包含的内容很难给予统一的规定,国内外大多数称为固体化学 (solid state chemistry, Festkörper Chemie) 的书中,都纳入了各式各样的、与晶体和非晶体的各种化学性质有关的内容。一般说来可以肯定,固体化学是对比于固体物理学来说的一个领域,后者从物理学观点研究固体的物性。有关固体物理的代表性著作有 C. Kittel 的《固体物理学入门》(1966) 和 F. Seitz 的《新的固体理论》(1940)等。这些书主要对固体的电子状态和电学特性进行理论论述。

表 1-1 和固体化学领域及化学反应有关的内容

结 构 化 学	固体中的化学键 晶体化学(晶体、非晶体的结构) 固体的电子结构 <u>缺陷结构,原子、离子的移动(扩散)</u> 晶体学上的相变 <u>晶核和晶体生长</u> <u>固体的表面</u>
物 性 化 学	<u>缺陷结构和物理性质</u> <u>缺陷的相互作用、平衡</u> 固体材料的物性 力学化学
反 应 化 学	<u>固体和气体、液体、固体的反应</u> <u>固体的热分解</u> <u>烧结</u> <u>固体表面的反应</u> 固相聚合 影响固体反应的因素

* Teruichiro KUBO, 武蔵工業大学。

与此相对应,从化学的观点论述固体(无机物,有机物,金属)的结构和物理化学性质的关系,固体的不完整性(缺陷,位错等)和其动力学的性质或随着固体反应而发生的晶核化、晶核生长等的关系,固体中的原子间电子的授受等,这些都属于固体化学的领域。从而,固体化学领域中的细节虽可因人而异,但大体上可分为结构化学、物性化学、化学反应和物质传输等。表 1-1 列出了固体化学中包括的各种内容,也列出了与固体反应有关的内容。

表中划有横线的各项将在第二章以后论述,这些项目与固体化学反应的发生、进行、促进等的关系甚为密切。此外,影响后期固体反应的因素,应考虑力学化学的问题及物理化学的各种参数(放射线,压力,气氛,颗粒大小,相变过程等)。对这些问题有的虽已列在各种例子中进行说明,但并未特设专章加以论述。莫如把这些问题列为本书的续编更好些。以下论述固体反应特性中的主要问题。

2 固体参与的反应的特征

固体反应可按各种观点来分类。例如,从组成变化方面可分为:

- 1) 参与反应的固体中发生了组成变化(固体和气体、液体、固体的反应,热分解等);
- 2) 参与反应的固体中不发生组成变化(烧结、相变等)。

又从固体中成分的传输(传输距离)方面可分为:

- 1) 传输距离短的(相变等);
- 2) 传输距离长的(固体和气体、液体、固体的反应,烧结等);
- 3) 介于上述之间的(固相聚合等)。

通过以上的全部讨论可知,对固体反应有影响、可作为特征考虑的是,反应时由反应物混合的不均匀性引起的因素及与固体所特有的结构和性质有关的因素。

也就是说,在反应物的混合方面,若为气相反应或液相反应时,由于反应物发生原子水平的混合,因此,反应物的浓度在整个反应区域中是均匀的,可按比较简单的统计法则由所发生的原子或分子的碰撞而开始反应,而且在反应体系的整个区域中反应的进行也是均匀的。此时,反应生成物的分子仅对进行反应有质量作用效应的影响,在广泛的范围内,反应体系与空间坐标无关,反应速度可用只含时间的公式来表示。

反之,对固体反应而言,要使反应物进行原子水平的混合是不可能的。譬如,以生成固体产物为例来研究有关固-固反应体系时,其结果是,反应物和生成物采取下述反应途径,经过伴随此反应途径的过渡过程,便可决定总的反应速度和反应程度。

1) 在相界面发生的过程

- a) 从一相到另一相的物质传输,
- b) 两相间的化学反应,
- c) 反应生成物的晶核化和晶核生长。

2) 通过反应生成物层所发生的扩散过程(物质输送)。

亦即,在两相的接触部分(或接触点)开始发生反应,反应生成物层一旦形成,为了使反应继续进行,反应物以扩散方式,通过生成物物相进行物质传输。为此,空间坐标就成为支配反应速度的因素,总的反应速度是由反应物和反应生成物的界面移动所决

定。

这些反应的机理,受下述的反应物的结构性质影响,这是固体反应的特点,同时,反过来又能获得有关固体表面及其性质、结构等方面的知识。

2.1 固体的点阵缺陷

早在 40 多年前就已知,晶体越是完整,其反应性就越小,缺乏完整性的地方(点阵缺陷)就是发生反应的部位。这种点阵缺陷包括从原子级的点缺陷、位错、层错到像微晶点阵排列错乱这样的体缺陷、高角晶界及微晶中位错网等等。

原子级的缺陷对于固体反应的发生和机理有很大影响。这是因为该反应的主要过程的物质传输,受这些缺陷的性质和分布的影响很大,而此物质传输决定着反应机理的缘故。另外,就空位缺陷而言,可以想像到的是像位错那样的沉降或向表面移动的简单扩散,然而,一旦发生空位之间或空位和杂质原子之间的相互作用时,扩散就要变得复杂,这也是支配反应的重要因素。

作为促进固相反应的手段,在固体物理中常采用使之发生缺陷结构或不完整性的方法,这种方法之所以重要,在于它也关系到化学反应的固体活化状态。

2.2 固体的活化状态

参与反应的固体的活化状态,对反应机理或反应速度有影响,这除了由于上节提到的点阵缺陷外,还由于比表面的大小、点阵不整齐(点阵变形,点阵搅乱)、晶体和非晶体性质区域的共存、非晶态结构(液态或 X 射线所证实者)、点阵的膨胀与收缩等所引起的体系的自由能增大所致。

这些状态可根据固体或粉末的制备方式不同而产生。即,可从热分解、沉淀反应、由二组分体系溶出一组分、添加微量其他成分、由机械能产生的力学化学方法等获得。

固体或粉末比正常结构时具有过剩能量的上述性质,可根据溶解热、X 射线衍射的情况或散射 X 射线的强度进行测定。

由于这类活化状态表现在固体与气体、液体、固体的化学反应性增加、催化效应提高、热分解温度或相变温度下降、烧结性能增加等其他效应上,于是为工程学的利用提供了很多问题。其中关于晶体学结构相变问题,虽然认为发生相变的过渡状态有增加化学反应性的效应(Hedvall 效应),但出乎意料地是这种认识在很多情况下被遗漏了。此外,利用上述的放射线、压力、气氛、电、磁等手段能够把固体活化,这种活化的各种效应,由于和固体反应物的经历有关,即使同一物质,也可能发生不同的反应历程。

2.3 固体反应物的混合、接触状态

一般对于固体的反应必须考虑固体反应物的混合、接触状态。特别是固-固反应,由于反应是从粒子间的接触点开始的,反应受到接触边界的大小或范围的影响,故反应物的表面/容积的比值,无论从动力学或热力学来看都是很重要的因素。因此,宏观的单晶之

间的反应和微观的微晶、胶体、分子状的复合物或分散物之间等等的反应,显然有不同的反应机理。即,物质传输(扩散)的距离随分散度增加而变小,对总的反应而言,能将物质传输的贡献变小。因此,对仅仅需要通过分子状的薄膜状物进行物质传输的反应和相变等短距离的物质移动现象或有机单体的固相聚合等而言,其反应速度由其他公式所支配的情况居多。

预先把反应物进行混合,用共沉淀反应作为固相反应的预处理,或在预处理以后固相反应之前进行混合研磨等操作,其目的都是为了提高两者的分散接触度。但在这些情况下,缺陷结构的发生或者由力学化学的作用而引起的点阵不整齐,也可以期望会有促进反应的效果。

虽可根据粉粒大小、形状来推断粉粒的接触状态,但无论从宏观上或从微观上,都不知道在粗的表面上最初发生接触的机理是什么,也不清楚在广泛范围内作原子级接触的起源机理。这个时候可以认为刚一加热到反应温度就发生了反应,还必须考虑表面上的晶须在发生接触时的行为等。因此,就可能出现把反应的再现性简单地只作为结构敏感性进行说明等问题。

2.4 总反应过程的不规则性

当解析固体反应时,单纯追求总反应量和时间的关系是没有意义的。这是因为,从反应过程的数学关系和温度系数所求出的该反应活化能,随着反应的进行而发生变化,因此,表示反应结果的反应式往往只能符合于反应过程中的某一时间范围的缘故。

于是,这种现象,相反地像反应初期、中期、后期那样,成为以不同的机理来推断反应发生的线索,同时对于反应机理的解释也是有用的。

另外,由 Arrhenius 作图法求出活化能,在决定反应速度的过程上,有时也并没有太重要的意义。这是由于在组成反应物的各种化学种的活化物和非活化物之间,没有建立起按 Boltzmann 分布的平衡关系的缘故。在这种情况下,想要研究反应机理,就必须参考其他辅助测定值,如扩散能、中间生成的特定凝聚体、带电缺陷的生成以及迁移率等的测定结果。

2.5 表面结构的特殊性

固体表面结构,因受其发生和制备过程的影响与其内部有显著不同这一事实,很早以来在单晶或粉末的研究上已有认识。

这种情况可以推断出,固体表面结构的不同,是和固体与气体、液体、固体的反应或热分解、烧结等的初期情况有密切的关系。

在固体与气体、液体、固体的反应中的这种影响,虽在解释有关现象上,间接地有时有所考虑,但很少将其作为研究的对象。

另外,关于热分解方面,除了历来通用的由体系的总分解率 α 和时间 t 的 $\alpha(t)$ 关系来研究反应机理以外,考虑表面结构的特殊性和不完整结构、吸附物的作用等因素也是十分重要的。还有,采用体系电子状态测定方法的最新成果,将只考虑热分解前后凝

固态间差别的研究方法做得更精细些是有必要的。

就烧结现象而言,以实用为目的的实验研究,在制造技术上取得了进展,单一成分的简单工业制品,其烧结过程的控制已变得较容易。然而在理论上虽然已进行了约 40 年的许多研究,但还不能完全说明烧结现象,实用技术比理论研究先行了一步。

除了温度和时间外,粉体的大小和分布、形状、成型压力、气氛等也是影响烧结现象的因素。除了把这些因素抽象出来进行系统地研究以外,还有必要考虑粒子表面结构的特性。特别是最近发现,在粒子表面存在有可动性大的层等,也可成为表示表面结构特性的尺度之一。其结构化学的阐明,必然会对烧结现象有所贡献。

3 有关固体反应的文献

自 1912 年 24 岁的 J. A. Hedvall* 提出了在固体之间也能发生直接化学反应以来,已经过去了 63 年。他最初的著作是《固体物质的反应能力》[*Reaktionsfähigkeit fester Stoffe* (1938)], 后来又有 W. Jander, C. Wagner, K. Fricke, G. H. Hüttig 等的专著和论文发表。

由 Hedvall 教授提倡的固体化学领域方面的国际讨论会“International Symposium on the Reactivity of Solids”第一次在巴黎 (Paris, 1948), 第二次在哥德堡 (Gothenburg, 1952), 第三次在马德里 (Madrid, 1956), 第四次在阿姆斯特丹 (Amsterdam, 1960) 第五次在慕尼黑 (Munich, 1964), 第六次在斯克奈内克塔迪 (Schenectady, 1968), 第七次在布里斯托 (Bristol, 1972) 举行。会上提出的论文,经分类出版了各次会议的单行本。第七次会议论文的分类是: 1) 缺陷化学; 2) 玻璃态; 3) 扩散过程和扩散控制反应; 4) 非晶态物质相变; 5) 位错和晶核生成; 6) 有机固体反应; 7) 固体反应机理; 8) 表面结构; 9) 反应过程等。

最近出版的刊物中有关固体反应的一般专著,举例如下。

文 献

- R. Hauffe, C. Seyberth (eds.), “Reaktion und an Festen Stoffen”, 2 Aufl. Springer-Verlag (1966).
T. J. Gray, V. D. Fréchet (eds.), “Kinetics of Reactions in Ionic Systems”, Plenum Press (1969).
C. N. R. Rao (ed.), “Modern Aspects of Solid State Chemistry”, Plenum Press (1970).
G. R. Belton (ed.), “Heterogenous Kinetics at Elevated Temperature”, Plenum Press (1970).
H. Reiss, J. O. McCaldin (eds.), “Progress in Solid State Chemistry”, Vol. 1—7, Pergamon Press (1964—1972).
V. Boldyrev, K. Meyer (eds.), “Festkörperchemie”, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1973).
P. Hagenmüller (ed.), “Preparative Methods in Solid state Chemistry”, Academic Press (1972).
P. A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, “Grundlagen der Tribochemie”, Akademie-Verlag (1967).
N. B. Hannay (ed.), “Treatise on Solid State Chemistry”, Plenum Press:
Vol. 1, The Chemical Structure of Solids (1973).
Vol. 2, Defects in Solids (1974).
Vol. 3, Crystalline and Noncrystalline, 近刊。
Vol. 4, Reactivity of Solids (1975).

* J. A. Hedvall 教授于 1974 年 12 月 24 日逝世。