

固 相 反 应

П. П. 布德尼可夫 著
A. C. 别列日诺伊

科 学 出 版 社

固 相 反 应

И. И. 布德尼可夫 著
A. C. 別列日諾伊
張 綾 庆 譯

科 学 出 版 社

1958

П. И. Будников и А. С. Бережной
РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ
Государственное издательство литературы
по строительным материалам
Москва—1949

內 容 介 紹

本書概括地講述了固相反應的基本概念以及與硅酸鹽工業有關的氧化物的多晶轉變、尖晶石型礦物、鈦酸鹽、錳酸鹽及硅酸鹽等各種體系的固相反應和它們在工藝學上的應用。

本書可供從事耐火材料、陶瓷、建築材料工業等方面的工程技術人員，以及高等工業學校硅酸鹽工藝學專業的学生參考之用。

固 相 反 應

П. И. 布德尼可夫 著
А. С. 別列日諾伊 譯
張 綬 慶 譯

科學出版社出版 (北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第061號

大眾文化印刷廠印刷 新華書店總經售

1958年5月第一版

1959年5月第二次印刷

(滬) 1,296—2,605

書號: 1129 印張: 3 12/32

開本: 850×1168 1/32

字數: 79,000

定價: (10) 0.65 元

作者序言

苏联共产党所制订的战后第一个五年建设的伟大计划，要求把所有的科学成就都应用到工业上。

硅酸盐工业对我国国民经济的恢复和进一步的发展有重大的意义。最近，这个工业部门不仅要显著提高和改善产品的质量，而且也要大力扩充产品的品种，以满足消费者对新品种陶瓷、耐火材料、陶瓷色料、玻璃、胶凝材料以及其他建筑材料的需要。

我国的硅酸盐工业虽已取得了全面的成就，但是，还需要进一步深入钻研，改善现有的和创造新的更完善的生产过程。

物理化学的知识，对于解决这些问题是非常重要的，并且也只有它的基础上才能建立起新的和改善现有的工艺。

固相反应的学说，对硅酸盐工艺学有巨大的意义，它不仅使我们容易了解许多工艺过程；而且也指示出完成这些过程的合理途径。在我国的工业上，广泛地应用固相反应学说的成就和具体反应的知识，对于工业的进一步发展，当然会起着刺激的作用。

关于固相反应的许多个别问题虽已发表了大量的研究报告，但我们还缺少一本了解这些研究结果的综合报导。

这本书主要是为从事于硅酸盐工程技术方面的工程师和技术人员而写的。作者儘力避免转述固相反应学说的许多细节问题，而主要是记述了与硅酸盐工作者有关的具体反应的资料。

为了叙述的简化，我们也儘可能避免把每项研究的作者都一一列出。如果需要了解这些作者可由卷末所列的参考文献查出。卷末列举的文献也只限于概述和选出的少数论文。

因为还是最初的尝试,我们的这本书,缺点在所难免,希望给予指正。

目 录

作者序言	i
一. 固相反应动力学的一般规律	1
二. 硅酸鹽工業上某些重要氧化物的多晶 转变及固溶体的形成	20
三. 尖晶石及某些其他化合物在 $RO + Me_2O_3$ 型氧化物混合物内的形成	27
1. 含 CuO 体系	29
2. 含 BeO 体系	30
3. 含 MgO 体系	31
4. 含 CaO 体系	39
5. 含 SrO 体系	45
6. 含 BaO 体系	46
7. 含 ZnO 体系	48
8. 含 CdO 体系	51
9. 含 PbO 体系	51
10. 含 MnO 体系	52
11. 含 FeO 体系	53
12. 含 CoO 体系	55
13. 含 NiO 体系	56
四. 鈦酸鹽、錫酸鹽及其他某些化合物在固相内的形成	57
五. 硅酸鹽体系的固相反应	61
1. 氧化硅的多晶转变	61
2. 含 R_2O 体系	64

3. 含 RO 体系	65
4. 含 R_2O_3 体系	79
5. 含 RO_2 及其他氧化物体系	81
6. 三元及多元体系	82
参考文献	91
人名索引	94
俄华名词对照表	97

一. 固相反应动力学的一般規律

化学科学的現阶段是唯物辯証法的卓越确証。19世紀和20世紀初的古典化学的“巩固”的定律，我們眼見着經過了根本的修訂。核子物理和核子化学在科学上打开了新的一頁，并且証实了看来是确定不移的化学法則，由于其片面性而远与现实事实相違背。

因此，古老的化学的基本概念之一：“物質如果不是液态則不發生反应”(corpora non agunt nisi liquida)原来不正确，是勿庸詫异的了。

古典化学，采用原始的實驗技术和不精确的研究方法，在較低的温度下，只有反应速度非常大的时候，才能確認反应的进行。在液态物質內，或者至少有液体存在时，研究这类的反应是最簡單和最方便的。

直到上一世紀的末叶，化学家們着手研究各种物質的混合物在高温的变化时，才証实了：無液相存在也發生化学反应。

有关这方面的原始資料，是矿物学家們进行人造矿物的研究累积下来的，其中，对高温化学理論的發展有巨大貢獻的俄国学者們(Морозевич, Вернадский, Левицкий-Лессинг)的卓越研究，是特別杰出的。由于19世紀末所有这些科学上的成就，所以發現硫酸鋇与碳酸鈉的混合物，在高压下發生交换反应形成碳酸鋇与硫酸鈉，并不是一件惊奇的事。

但是，对新观点持有反对意見的人們認為这些过程是由于水分的影响。即便是用固相反应的方法制成了許多物質的Cobb实验，也沒有使人相信。只有在本世紀的20年代，才确鑿地証实了：

在一定条件下固相內可以發生化学反应。此后，又积累了許多有关固相反应的研究以及固相反应機構与动力学的某些一般規律被發見的数据。

按照化学反应的一般概念，参与反应的組成部分（例如离子），具有足以克服庫侖力的活动性时，才可能發生反应。在常温下，气态和液态物質，因其組成部分（原子、离子、分子）均有充分的活动性，所以很好地滿足了这个条件。

但是，晶体的晶格組成部分（原子团、离子）不具有活动性；它們是圍繞着某些格子点（結点）振动。温度升高时，其振幅越来越增大，最后达到足以發生位移的程度。表面能趋向最小，說明分散的質点可能結合成另外一种晶体，或者可能在一个晶体的移动范圍內結合。

上述这些过程，在它們的記述中已經提到，主要可以看作是固相內的扩散。

这类过程，首先表現在个别的晶体結合成聚集体的状态，时常由这个过程决定燒結的开始。

熔化温度既然是晶格內質点結合强度的間接标志，則同一类型的結晶物質，其質点的位移开始温度（燒結）与熔化温度之間應該具有近似的關係，实际上也存在着这种關係。正因为这样，我們可以預料到，晶格構造的复杂通常会使質点的位移开始温度提高。細粉碎的晶体粉末做出的实验結果証实了这个規律，并且对上述两种温度之間的关系，可以确定为如下的近似关系：

$$(1) \text{金屬} \quad T_{\text{燒結}} \cong 0.3 - 0.4 T_{\text{熔化}};$$

$$(2) \text{鹽类} \quad T_{\text{燒結}} \cong 0.57 T_{\text{熔化}};$$

$$(3) \text{有机化合物与硅酸鹽} \quad T_{\text{燒結}} \cong 0.8 - 0.9 T_{\text{熔化}}.$$

$T_{\text{熔化}}$ —— 熔化的絕對温度，

$T_{\text{燒結}}$ —— 燒結的絕對温度（晶格內質点位移的开始）。

晶格內的質点具有高的活动性时，在多晶转变时也發生質点

的位移。但这种同質转变的燒結,尤其是在較低的溫度發生时,比用加热的方法提高晶格質点的活动性發生的燒結要差一些。

燒結粉末如仅由一种物質或由几种互不發生化学作用的物質組成时,再繼續升高溫度或延長过程的时间,則只是晶体的大小長大(聚合再結晶)。在相反的情况下則开始發生化学反应。粉体的燒結溫度时常与固相反应开始的溫度一致。

上述过程,根据实验研究的結果可以划分为下列几个連續阶段:(1)撮合,(2)表面扩散,(3)顆粒結合的轉移,(4)空間扩散(晶格内部),(5)新結晶中心的形成。

設

$$\alpha = \frac{T}{T_{\text{活化}}}$$

則在 $\alpha = 0.33 - 0.45$ 时,由于表面扩散和撮合增强的結果,物質發生去活化;在 $\alpha = 0.37 - 0.53$ 时,由于内部扩散只开始活化。

物質晶格構造的破坏(缺陷),导致活化能的降低,应加速扩散过程,因而也促进固相反应的进行。此外,物質的表面扩散既然比内部扩散的速度大很多,則决定表面能大小的表面状态、表面大小及其他因素,对固体状态反应的进行自然也有很大的影响。

另一方面,扩散过程、新化合物的形成和这些化合物的構造缺陷的消除(小气孔因燒結的消失、晶体的成長、晶格構造缺陷的消灭),必然会影响到固态物質表面的各种性質。这些性質的变化,可以很好地被利用于檢定固相反应的进行狀況。所以对固相反应的进行,除用有时得不到正确結果的加热曲綫方法檢定外,还可利用晶体的性質变化及色剂的吸着进行檢定。

在許多情況下,这些研究固相反应过程的方法,还可以补充用磁化系数測定、顏色变化观察等方法使其更加完善。

$A(\square)$ 与 $B(\blacksquare)$ 两种物質的化合物在固相内發生的化学反应,可以設想如圖 1 所示。

在加热时, A 与 B 两种物質的質点可能通过如下的方式發生

轉移：(a)沿着 Smekal 裂縫；(b)在晶格的自由空間內；最后，(B)因为晶格內存在有“空穴”。在反应的进行过程中，由于化学亲和力先形成構造有缺陷、無固定組成的反应中間产物。圖1的第2格即表示这种状态。随着温度升高和延長反应時間，正規組成的質点(■)濃度也随着增加。以后，这些質点具有了固定的方向，并形成新化合物的結晶薄層。如此，反应薄層并不立即形成为結晶产物的形狀。再詳細考察固态內的化学反应过程，發見有許多中間的活化状态出現，这些状态主要是从催化作用的观点进行研究的。

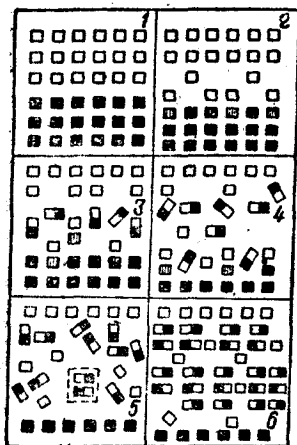


圖1. 固相反应的示意图

反应組元中的一种“掩蔽着”另一种。一般，熔化温度較低的物質是“掩蔽”組元。

II. 由于形成“假分子”与分子表面膜而引起的活化期 这个阶段(300—400°)的特点是：(1)混合物对 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ (250°) 反应的催化作用(曲綫2)，(2)吸收水蒸气的速度(曲綫3)，(3)对 $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ 反应在 510° 的催化作用(曲綫4)以及(4)Ostwald 色标顏色的变化都变强了。

III. 分子表面膜的去活化期 对于 $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物来

說, 这个阶段是在 $400-500^{\circ}$. 这时, 因表面膜的結合强度增大, 反应混合物的活性下降 (圖 2 曲綫 5). 某些化合物, 如氧化鋅与氧化鉄的混合物, 没有这个阶段出現.

IV. 全面位移开始期或内部扩散引起的活化期 这个阶段, 一种組元的質点已能在其晶格內發生位移, 同时也能扩散到另一种組元的晶格內. 氧化鋅与氧化鉄混合物的这个阶段是在 $500-620^{\circ}$ 开始, 其特征是: 开始时对一氧化鉄的氧化反应, 以后对一氧化氮分解的催化作用有所提高. 这时, 密度开始下降 (圖 2 曲綫 6), 而磁化系数开始增加 (曲綫 7), 但在 X -射綫照片上还看不到任何明显的新化合物綫条.

V. 反应結晶产物的形成期 这个阶段相当于一种組元扩散到另一种組元內形成的固溶体 (正确地說, 是無規律的混合相) 的濃度达到有可能分离出新化合物晶体的时期. 我們所討論的氧化鋅与氧化鉄的混合物, 其第五个阶段是在 $620-750^{\circ}$ 之間發生的. 这时, 反应混合物的催化作用下降; 在 X -射綫照片上, 已有反应最初产物 (鉄酸鋅) 的綫条出現, 其强度 (圖 2 曲綫 8) 愈来愈增大,

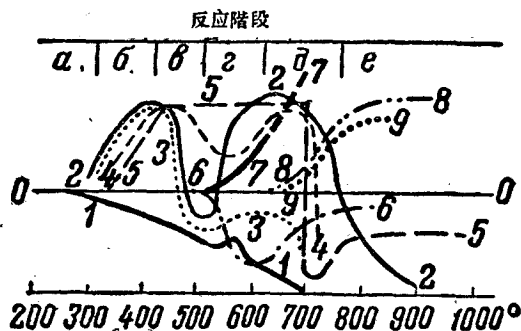


圖 2. $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 反应的轉变状态

- 1——色剂吸着; 2——对 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ 反应的催化作用 (在 250°);
 3——水蒸气的吸收速度; 4——对 $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ 反应的催化作用 (在 510°); 5——染色 (Ostwald 色标); 6——比重; 7——磁化系数;
 8—— X -射綫照片的 ZnFe_2O_4 綫条强度; 9——螢光性

与純氧化鋅和反应混合物(經同样的热处理)螢光差的强度(曲綫9)变化趋向完全相同。

VI: 形成化合物的晶格構造缺陷校正期 最初形成的新化合物晶体構造尚具有缺陷。温度繼續升高,这些缺陷很快地消失,并且在这个化合物的X-射綫照片上可得到标准的綫条。温度再升高,已形成的化合物發生聚合再結晶。加热到非常高的温度时,已生成的化合物难免不發生再分解(例如,硅酸三鈣加热到 1900° 以上的温度时即發生这种現象)。在很高的温度下,因为实验非常困难,所以对这类过程的一般規律研究得还很少。

研究形成若干化合物組元的混合物的固相反应时發現:在大多数的情况下,反应产物是連續形成的。这时,不論原始組元的比例如何,作为反应最初产物形成的,都是同样的化合物。表1及圖3所示的結果,便是这种例子。

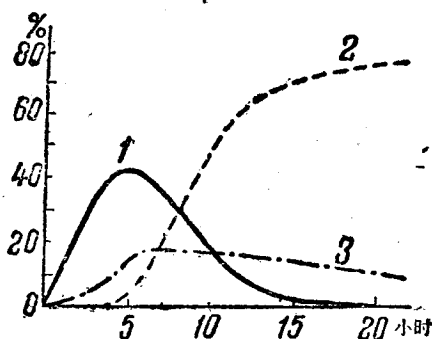


圖3. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ 体系內化合物形成的連續性(化合物的組元分子比为1:1;温度 $=1200^{\circ}$)

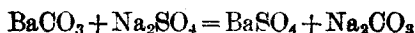
1— Ca_2SiO_4 ; 2— CaSiO_3 ; 3— $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

各种热力学数值——生成热、不同相的活化能、与活化能有关的扩散能和結晶学指标、薄膜的形成性能和成長性能(速度)等都是决定这种或那种化合物在固相內最初形成的因素。

表 1. 某些体系内固相反应的最初产物

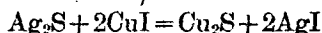
体 系	该体系内形成化合物的氧化物分子比	固相反应的最初产物
MgO-Al ₂ O ₃	1:1; 1.6	MgO·Al ₂ O ₃
CaO-Al ₂ O ₃	3:1; 5:3; 1:1; 1:2; 1:6	CaO·Al ₂ O ₃
SrO-Al ₂ O ₃	3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:6	SrO·Al ₂ O ₃
BaO-Al ₂ O ₃	3:1; 2:1; 1:1; 1.6	BaO·Al ₂ O ₃
CaO-Fe ₂ O ₃	2:1; 1:1	CaO·Fe ₂ O ₃
MgO-SiO ₂	2:1; 1:1	2MgO·SiO ₂
CaO-SiO ₂	3:1; 2:1; 3:2; 1:1	2CaO·SiO ₂
SrO-SiO ₂	2:1; 1:1	2SrO·SiO ₂
BaO-SiO ₂	2:1; 1:1; 2:3; 1:2	2BaO·SiO ₂
MgO-TiO ₂	2:1; 1:1; 1:2	MgO·TiO ₂
CaO-TiO ₂	3:2; 1:1	CaO·TiO ₂
PbO-MoO ₃	2:1; 1:1	PbO·MoO ₃
PbO-WO ₃	2:1; 1:1	PbO·WO ₃

应当指出,在固相中进行反应时,有一些其他情况下看不到的规律出现。例如,在水溶液内的下列反应:



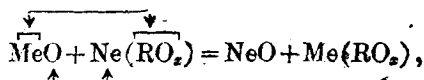
其方向决定于组元溶解度的乘积,并由左向右进行。而在固相内,这个反应是向相反的方向进行。

如固相反应不只是形成液体、气体或固溶体时,反应方向定量地向正的热效应方向进行。在形成固溶体时达到平衡,例如反应:

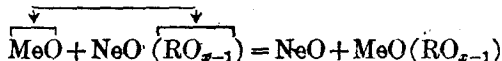


又例如: $x\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Ba 硅酸盐} + y\text{CO}_2(\text{气体})$ 体系的反应(如 CO_2 不分解),都达到平衡。

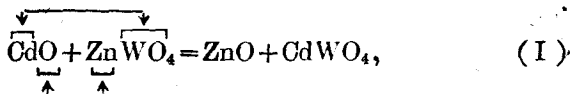
固相反应的机理与溶液内的反应有很大不同,例如对含氧酸盐来说,不像在水溶液内,按下列的方式发生置换反应生成 $\text{NeO} + \text{Me}(\text{RO}_2)$



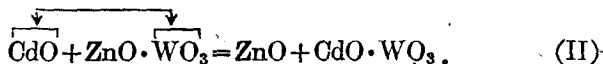
而事实是按下列方式进行固相反应：



明白了这些概念，例如对钨酸盐内的锌被镉置换的反应则不应认为是：

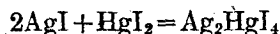


而是如下的形式：



不过，为了写法简便起见，常用(I)式的形式表示。

很早即已知道，固相反应的机理与温度有关，在许多有共同阴离子的情况下，在固相反应时发生离子扩散，因此反应过程：



可以如下的形式表示：

	AgI	Ag ₂ HgI ₄	HgI ₂
离子扩散		$\left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{2\text{Ag}^+} \\ \xleftarrow{1\text{Hg}^{++}} \end{array} \right.$	
相面反应	$\left\{ \begin{array}{l} 4\text{AgI} \\ -2\text{Ag}^+ \\ +\text{Hg}^{++} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{HgI}_2 \\ -\text{Hg}^{++} \\ +2\text{Ag}^+ \end{array} \right.$	
	= Ag ₂ HgI ₄	= Ag ₂ HgI ₄	

类似的例子以后还要谈到，例如，由氧化物形成尖晶石；由氧化镁与偏硅酸盐形成镁橄榄石也是如此。后一个例子，在扩散过程中另有 Si⁺⁺ 离子参加。

据 С. З. Родинский 说，В. Е. Гярнер 给固相反应提出了一个

很有意思的分类(見書末文献)。根据这个作者的意见,固相反应应分为以下的几种类型:

I. 不發生晶格再排列的反应:

(a) 制成的产物为含有原始物質的固溶体(例如,鹵鹽、碱类受光作用的变化,氧化鉄或氧化銅与氧的相互作用,沸石的脱水与水化);

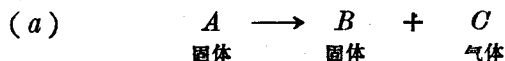
(б) 固体物質表面發生的化学吸着作用(例如,某些含有 CO_2 的化合物)。

为使 I-a 类型的反应發生,在晶格內要有空位;并且某些原子或分子的离子,在晶格內要有充分大的活动性。

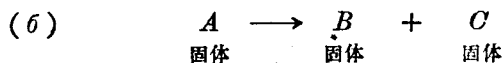
II. 包括一段結晶作用的反应 形成固体的气相反应,以及溶液內的物質在反应时生成固体的,均属于此类。

III. 晶格發生破坏的反应 HgO , NL_3 , KNO_3 等物質固相消失形成气体时的分解,可以算作是这类反应的例子。

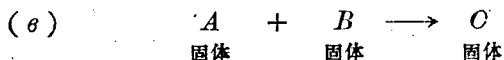
IV. 有晶格形成亦有晶格破坏的反应 这种类型的反应非常多,下列的反应都属于此类:



某些爆炸性物質的分解,以及光对感光乳剂的作用都是这种例子。



乙炔銀的分解是这种类型反应的例子。



尖晶石、鈦酸鹽、鋁酸鹽、硅酸鹽以及类似的化合物与氧化物的形成反应,都是这一类型反应的例子。

最后一类的固相反应,对硅酸鹽工業有很重要的意义。

С. З. Рогинский 指出:对于自由能小或自由能为負的过程,反

应主要是固相界面的相互作用。放热效应大时，反应可能不均与地扩及到晶格内，这时，一种固相極分散地分配到另一种固相内。在放热过程中，固相内可能發生連鎖反应。

固相反应的界限时常对催化作用有用。

对硅酸盐工业最重要的固相反应（見上述 IV-6）再进一步分类，可以按照 Jost 的方案划分。这里也包括許多金属内發生的过程。

A. M' 与 M'' 的反应

1. (a) M' 与 M'' 形成具有无限溶解度的固溶体，这时發生扩散过程。(σ) M' 与 M'' 虽也形成固溶体，但一个組元扩散到另一个組元的速度，例如 M'' 向 M' 的扩散速度非常小时，則最終产物为固溶体(M' , M'')和純的原始組元 M' 。

2. M' 与 M'' 只形成具有有限溶解度的固溶体，这时，反应的最終产物内，有两种固溶体形成。

3. 两个組元形成互不溶解的完整固相 $M'_m M''_n$ 。这时的反应进行到一个原始組元消失为止。在金属体系这种类型的反应特别多。

5. $M'X'$ 与 $M''X'$ (以及 $M'X'$ 与 $M'X''$) 的反应 这时可能發生 A 所述类型的反应。圖 4 列示了属于这种反应的最簡單类型。圖中的 M 均应加上 X ，在圖中是为了写法簡便起見將其省略，正确的說，也就是發生 $M'X'$ 与 $M'X''$ 类型的反应。

B. $M'X'$ 与 $M''X''$ 的反应

1. 所有的組元 ($M'X'$; $M''X''$; $M'X''$; $M''X'$) 形成具有无限溶解度的固溶体，这时应分为下面两个过程：(a) 陽离子与陰离子的活动性沒有很大区别；(b) 陽离子与陰离子的活动性有很大区别，而多半是陰离子比陽离子的活动性小，这时形成 X' -相与 X'' -相， M' 和 M'' 分布在这两个相之間。

2. $M'X'$ 与 $M''X''$, $M'X'$ 与 $M'X''$ 及 $M'X''$ 与 $M''X''$ 均不形成固溶体，这时的反应与上述的 B 相似。