

Розріз $\text{Bi}_{0.2}\text{Se}_{0.8}-\text{Se}_{0.6}\text{I}_{0.4}$ вивчався з метою встановлення границі області розшарування від сторони $\text{Bi}-\text{Se}$ до квазібінарного перетину BiI_3-Se . Діаграма стану (рисунок, з) побудована за даними ДТА (ефекти охолодження) і перетинає чотири поля первинної кристалізації Bi_2Se_3 , BiSeI , BiI_3 та селену. Як показав РФА, максимуми на розрізі відповідають не хімічним сполукам, а перетину даного розрізу з квазібінарними частковими систем.

Ліквідус системи відповідає ламаній лінії 1—2—4—5—15—16. Область первинного виділення сполуки Bi_2Se_3 розділена на дві частини. В межах 1—4 в системі спостерігається розшарування в рідкому стані, яке досягає 8 % (мол.) йоду. Дане явище настає при температурі, яка відповідає кривій 1—2—4. Трьохфазна область, де в рівновазі є дві рідини та кристали Bi_2Se_3 , обмежена кривими 1—2—4 та 1—3—4. Далі по лінії 4—5 проходить виділення Bi_2Se_3 з розплаву.

Первинне виділення BiSeI та BiI_3 з розплаву проходить по лініях 5—15—14 та 14—16. Точки перетину 5 і 14 є температурами вторинної кристалізації евтектик $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI}$ та $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$. Між областями первинної кристалізації існують трьохфазні поля, де в рівновазі з рідиною знаходяться кристали $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI}$, $\text{BiSeI} + \text{Se}$, $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$, $\text{BiI}_3 + \text{Se}$, обмежені відповідно лініями 7—6, 6—5—8, 8—9—10, 10—14—11 та 11—13. Солідусу відповідають горизонталі T_{E1} , T_{E2} та T_{E3} . У твердому стані трьохфазні поля $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI} + \text{Se}$, $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3 + \text{Se}$, $\text{Se} + \text{I} + \text{BiI}_3$, розділені бінарними евтектиками $\text{BiSeI} + \text{Se}$ та $\text{BiI}_3 + \text{Se}$. Від перетину BiI_3-Se зліва по лінії досліджуваного розрізу проведені теоретично.

На основі проведених досліджень встановлено, що область розшарування в потрійній системі $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ проходить з боку $\text{Bi}-\text{I}$ в глибину концентраційного трикутника до 10 % (мол.) селену.

Чернівецький державний університет

МОН
УКРАЇНИ

УДК 541.135.2

В. Л. Чумак, И. А. Ренский

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ

Проведено кондуктометрическое исследование равновесий в растворах несимметричных электролитов в бинарных растворах растворителей. Предложен метод расчета констант ионной ассоциации различных ионных равновесий.

Л. Чумак, И. А. Ренский, 2000

ну, а з боку $\text{Bi}-\text{Se}$ — до 8 % (мол.) йоду. Крім розрізу $\text{Bi}-\text{BiSeI}$ [4], подібно по характеру фізико-хімічної взаємодії відносяться $\text{BiSeI}-\text{Se}$, BiI_3-Se .

Згідно з даними фізико-хімічного аналізу встановлено, що область розшарування в потрійній системі $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ проходить з боку $\text{Bi}-\text{I}$ в глибину концентраційного трикутника до 10 % (мол.) селену, а зі сторони $\text{Bi}-\text{Se}$ — до 8 % (мол.) йоду. Крім квазібінарного розрізу $\text{Bi}-\text{BiSeI}$ та $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$, існує ще два — $\text{BiSeI}-\text{Se}$ та BiI_3-Se , які розбивають дану систему на 5 часткових систем.

РЕЗЮМЕ. Исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$. Изучены разрезы BiI_3-Se , $\text{BiSeI}-\text{Se}$ и перерезы, перпендикулярные сторонам концентрационного треугольника $\text{Bi}-\text{I}$ та $\text{Bi}-\text{Se}$, в области расслоения. Взаимная нерастворимость компонентов системы наблюдается в жидком состоянии и занимает площадь со стороны $\text{Bi}-\text{I}$ до 10 % (мол.) селена, а со стороны $\text{Bi}-\text{S}$ — до 8 % (мол.) йода. Все исследованные перерезы системы политермические, кроме BiI_3-Se , $\text{BiSeI}-\text{Se}$, $\text{Bi}-\text{BiSeI}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$. Исследования проводили на основе физико-химического анализа (ФХА), дифференциально-термическим, микроструктурным, рентгенофазовым методами и измерениями микротвердости. Построена зависимость $T = f(x)$ разрезов данной системы.

SUMMARY. According to finding of physical and chemical analysis the limit of non-mixing in liquid state for $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ system is formed on $\text{Bi}-\text{I}$ side 10 % (mol.) selenium attain and on $\text{Bi}-\text{Se}$ — 8 % (mol.) iodine. Besides $\text{Bi}-\text{BiSeI}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$ sections, also there are $\text{BiSeI}-\text{Se}$ and BiI_3-Se sections, which apply to pseudobinary type. These sections divide $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ system into five particular systems. Wide fields of mutual inter solubility on the basis of the components in system are not found.

1. Ролстен Р. Йодидные металлы и йодиды металлов. -М.: Металлургия, 1969.
2. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Харитонович К. Ф. // Журн. неорганической химии. -1960. -5, № 8. -С. 2011—2016.
3. Кузьмин Р. И., Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. // Там же. -1963. -8, № 8. -С. 1906—1915.
4. Червенок Г. И., Бабюк П. Ф., Белоцкий Д. П., Червенок Т. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1982. -18, № 11. -С. 1827—1829.

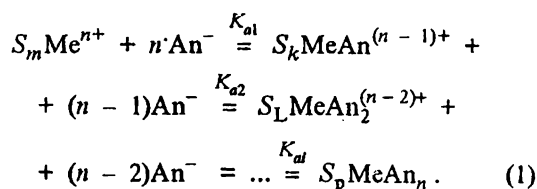
Надійшла 27.11.98

Успехи теории растворов электролитов в основном связаны с симметричными электролитами, у которых оба иона имеют одинаковые по абсолютной величине заряды и растворы которых содержат только два типа ионов. Для таких систем предложено значительное число теорий и уравнений электропроводности [1—15]. Однако ни одно из этих уравнений не может быть непосредственно использовано для систем, содержащих несимметричные электролиты.

Интерпретация кондуктометрических данных для электролитов несимметричного типа, например, 2—1 или 3—1, является очень сложной и неоднозначной даже для случая неассоциированных электролитов. Но в большинстве случаев необходимо учитывать и ионную ассоциацию. В отличие от 1—1 электролитов, ионный ассоциат, образующийся на первой стадии ассоциации, заряжен и вносит вклад в электропроводность раствора, влияя на межионные взаимодействия в растворе. Это обстоятельство значительно усложняет разработку теории электропроводности несимметричных электролитов, особенно, содержащих большое число разнозарядных ионов.

Из рассмотренного материала следует, что процесс ионной ассоциации в растворах несимметричных электролитов нуждается в дополнительном исследовании, тем более, что все литературные данные по свойствам несимметричных электролитов, за редким исключением [16—19], относятся к растворам в индивидуальных растворителях.

В растворах несимметричных электролитов устанавливаются следующие равновесия:



Отсюда следует, что электропроводность растворов несимметричных электролитов зависит от ряда параметров:

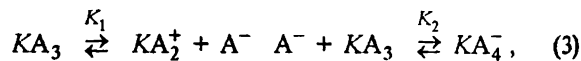
$$\lambda_j = F(C_{ij}, \lambda_{0j}, K_{a,i}, C_j), \quad (2)$$

где C_{ij} — концентрация i -того иона, λ_{0j} — предельная электропроводность i -того иона, $K_{a,i}$ — константа ассоциации i -той стадии ступенчатого процесса ионной ассоциации, C_j — концентрация электролита MeAn_n . Используя даже чисто химическую модель (1), описать экспериментальные данные ($\lambda = F(C_j)$) по электропровод-

ности несимметричных электролитов затруднительно, так как уравнение (2) для конкретных случаев (например, 2—1 или 3—1 электролитов) в общем виде решить невозможно. Это обусловлено тем, что в уравнении электропроводности (2) величины C_{ij} зависят от $K_{a,i}$ и для их определения нужно решить систему уравнений, состоящих из уравнений электронейтральности, сохранения массы, выражений для $K_{a,i}$ и коэффициентов активности. Система этих уравнений в общем виде не решается и в комбинации с уравнением электропроводности (2), а трансформируется в уравнения, нелинейные относительно определяемых параметров $\lambda_{0,i}$ и $K_{a,i}$. Только используя современные методы нелинейного программирования и численные методы решения систем уравнений, можно преодолеть эти затруднения.

Поэтому для интерпретации кондуктометрических данных несимметричных электролитов предлагались различные теоретические модели, основанные либо на слишком упрощенных предположениях, либо содержащие множество подгоночных параметров. Так, одной из первых попыток количественно интерпретировать данные по электропроводности ассоциированных несимметричных электролитов явился метод Девиса [1]. Многие авторы [2—15] фактически отказываются от решения этой задачи, пренебрегая второй ступенью ассоциации, считая ее константу незначительной.

В случае достаточно сильных L-кислот схема электролитической диссоциации отличается от обычной схемы (1) и имеет вид:

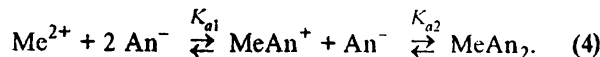


где K_1, K_2 — константы соответствующих равновесий.

Справедливость схемы (3) подтверждена авторами работы [20] при изучении растворов FeCl_3 в нитрометане.

В настоящей работе предлагается и обосновывается новый подход для расчета констант ионной ассоциации несимметричных электролитов, ассоциирующих по схемам (1) или (3).

На примере раствора электролита типа 2—1 согласно схеме (1) рассмотрим равновесия:



Уравнение молярной электропроводности для такого равновесия можно записать в виде:

$$\lambda = \Sigma [\lambda_{0i} - (A_i \lambda_{0i} + B_i) I^{1/2}] C_i / C_0. \quad (5)$$

где λ — молярная электропроводность, C_0 — молярная концентрация электролита, $\lambda_{0i} = \lambda_{0i+} + \lambda_{0i-}$, λ_{0-i} — предельная молярная электропроводность аниона, λ_{0+i} — предельная молярная электропроводность i -го катиона, A_i, B_i — коэффициенты Онзагера, C_i — молярная концентрация катионов i -го вида, I — ионная сила.

В соответствии со схемой (1), $\lambda = f(\lambda_{01}, \lambda_{02}, K_{a1}, K_{a2}, C_0)$, и, следовательно, определение неизвестных величин $\lambda_{01}, \lambda_{02}, K_{a1}, K_{a2}$ на основании уравнения (5) можно провести путем нахождения минимума целевой функции:

$$\sigma = \sum (\lambda_{i_{\text{экср}}} - \lambda_{i_{\text{расч}}})^2 \quad (6)$$

которая в данном случае представляет собой зависимость

$$\sigma = F(K_{a1}, K_{a2}, \lambda_{01}, \lambda_{02}, C_0). \quad (7)$$

Для 2—1 электролита уравнение (5) приобретает вид:

$$\lambda = (\lambda_{01} - (A_1\lambda_{01} + B_1)I^{1/2})C_1/C_0 + (\lambda_{02} - (A_2\lambda_{02} + B_2)I^{1/2})C_2/C_0, \quad (8)$$

где C_1, C_2 — молярные концентрации ионов MeAn^+ , Me^{2+} , которые находятся решением системы нелинейных уравнений:

$$K_{a1} = C_1 f_1 / C_2 C_4 f_2 f_4, \quad (9)$$

$$K_{a2} = C_5 / C_1 C_4 f_1 f_4, \quad (10)$$

причем,

$$C_4 = C_1 + 2C_2 \quad (11)$$

$$C_5 = C_0 - C_1 - C_2, \quad (12)$$

где C_4 — молярная концентрация аниона, C_5 — молярная концентрация MeAn_2 , f_i — коэффициент активности соответствующего иона, рассчитываемый по уравнению Дебая.

Применение методов нелинейного программирования в задачах оптимизации предусматривает в нашем случае задание интервала поиска значений констант ассоциации. Ввод начальных величин K_{a1}, K_{a2} дает возможность расчета молярных концентраций ионов — C_1, C_2 для массива данных экспериментальных концентраций электролита C_0 путем решения системы нелинейных уравнений численным методом с применением используемой нами подпрограммы "Zeroin" [16]. Наличие величин C_1, C_2 и использование метода МНК для определения величин $\lambda_{01}, \lambda_{02}$

дает возможность расчета величин $\lambda_{i_{\text{расч}}}$ по уравнению (8) и дальнейшего нахождения значения целевой функции (6). Поиск ее минимума проводился в интервале величин констант $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{+10}$ с использованием подпрограммы "Uminz" [21] в методе покоординатного спуска [22].

Для ионных равновесий, описываемых схемой (3), можно, используя принцип электронейтральности, закон сохранения масс и выражения для констант равновесий, получить следующую систему уравнений:

$$K_1 = C_4 C_1 f_{\pm}^2 / C_5; \quad (13)$$

$$K_2 = C_2 C_5 / C_4; \quad (14)$$

$$C_0 = C_1 + C_5 + C_2; \quad (15)$$

$$C_1 = C_4 + C_2, \quad (16)$$

где C_0 — начальная концентрация электролита, C_1 — равновесная концентрация катиона (FeCl_2^+), C_2 — комплексного аниона (FeCl_4^-), C_4 — аниона (Cl^-), C_5 — равновесная концентрация электролита, f_{\pm} — средний коэффициент активности ионов.

Для таких электролитов уравнение (5) приобретает вид:

$$\lambda = (\lambda_{01} - (A_1\lambda_{01} + B_1)I^{1/2})(C_1 - C_2)/C_0 + (\lambda_{02} - (A_2\lambda_{02} + B_2)I^{1/2})C_2/C_0. \quad (17)$$

Использование методов нелинейного программирования позволяет определить неизвестные величины уравнения (17) на основании экспериментальных кондуктометрических данных для разбавленных растворов электролитов.

Нами разработана и апробирована программа с использованием литературных данных более чем для 30 систем. Результаты расчетов подтвердили справедливость разработанного метода.

В таблице для примера сопоставляются наиболее достоверные литературные данные [23] по константам ионной ассоциации и предельным молярным электропроводностям для растворов CuCl_2 в диметилсульфоксиде с найденными предложенным нами методом. Помимо значений λ_{0i} и K_{ai} , приведенных в работе [23], в таблице сведены также значения этих свойств, рассчитанные предлагаемым методом по кондуктометрическим данным, содержащимся в [23], а также по величинам электропроводности, полученными нами [24, 25] (интервал температур 298.15 — 323.15 К, концентраций — $3 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Как видно из таблицы, все величины хорошо согласуются друг с другом.

Предельные молярные электропроводности и константы ионной ассоциации растворов хлорида меди (II) в диметилсульфоксиде (298.15 К)

$\lambda_{01} \cdot 10$	$\lambda_{02} \cdot 10$	$\ln K_{a1}$	$\ln K_{a2}$
См·м ² /кмоль			
40.10	88.80	12.01	6.68
37.50	87.18	11.68	6.51
36.98	87.18	11.52	6.44

Экспериментальные кондуктометрические исследования ионной ассоциации электролитов, ассоциирующих по схеме (1), проводились на примере CuCl_2 в смешанных растворителях на основе диметилсульфоксида (ДМСО), характеризующегося достаточно большим донорным числом — 29.8 [20] и довольно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 46.6$) в смесях с хлорбензолом [24].

Зависимости констант ионной ассоциации по обеим ступеням от обратной диэлектрической проницаемости, рассчитанные по предлагаемому методу, хорошо описываются линейными уравнениями (298.15 К): $\ln K_{a1} = 235.7/\epsilon + 1.0411$; $\ln K_{a2} = 467.34/\epsilon + 0.38$ с коэффициентом корреляции не менее 0.998.

Наличие линейных зависимостей $\ln K_a = f(1/\epsilon)$ свидетельствует о том, что влияние физических и химических свойств растворителя на ионную ассоциацию несимметричных электролитов аналогично их влиянию на ионную ассоциацию 1—1 электролитов [26] и, соответственно, сложные ионные равновесия в условно-универсальных растворителях [26] в общем случае определяются влиянием диэлектрической проницаемости растворителя.

Экспериментальные кондуктометрические исследования ионной ассоциации электролитов, ассоциирующих по схеме (3), проводили, изучая свойства растворов FeCl_3 в смешанном растворителе нитрометан-*o*-дихлорбензоле для нахождения констант равновесия обеих стадий и соответствующих величин предельных молярных электропроводностей.

Зависимости констант ионной ассоциации по обеим ступеням от обратной диэлектрической проницаемости, рассчитанные по предлагаемому методу, хорошо описываются линейными урав-

нениями (298.15 К): $\ln K_2 = -8.587/\epsilon + 7.222$; $\ln K_1 = -51.102/\epsilon - 2.265$ с коэффициентом корреляции не хуже 0.998.

Зависимости $\ln K_1$ и $\ln K_2$ от $1/\epsilon$ линейны, что подтверждает отсутствие процессов пересольватации ионов компонентами смешанного растворителя [26]. Следует отметить, что $\partial(\ln K_2)/\partial(1/\epsilon)$ значительно меньше величины $\partial(\ln K_1)/\partial(1/\epsilon)$. Этого в принципе и следовало ожидать, так как кулоновская энергия ион-ионного взаимодействия, определяющая величину K_1 , должна быть больше, чем энергия ион-дипольного взаимодействия, определяющая величину K_2 .

Зависимости вальденовского произведения по обеим ступеням от обратной диэлектрической проницаемости, рассчитанные по предлагаемому методу, хорошо описываются линейными уравнениями (298.15 К): $-\ln \lambda_{01} \eta_0 = 5.826/\epsilon + 0.348$, $\ln \lambda_{02} \eta_0 = 14.64/\epsilon + 0.246$ с коэффициентом корреляции не менее 0.997.

Весьма интересным оказалось сравнение величин λ_{01} и λ_{02} . Величины λ_{02} на всем интервале концентраций смешанного растворителя оказались больше, чем λ_{01} . То, что подвижности иона Cl^- меньше подвижности иона FeCl_4^- , естественно объясняется значительной сольватацией аниона Cl^- молекулами нитрометана и подтверждается небольшими значениями величин вальденовского произведения ($\lambda_{01} \eta_0$) в нитрометане по сравнению с водой и другими донорными растворителями, в которых обычно ион Cl^- сольватирован незначительно.

Таким образом, обработку и интерпретацию экспериментальных кондуктометрических данных в системах со сложными ионными равновесиями можно проводить, основываясь на конкретных ионных равновесиях, протекающих в растворе электролита с использованием предлагаемого метода.

РЕЗЮМЕ. У роботі розглянуто аналіз даних кондуктометричного дослідження рівноваг у розчинах несиметричних електролітів у бінарних розчинниках. Виявлено, що складні рівноваги в умовно-универсальних розчинниках у загальному випадку визначаються впливом діелектричної проникності. Описано метод розрахунку констант іонної асоціації різних іонних рівноваг. Показано, що метод може бути застосованим для обробки та інтерпретації експериментальних кондуктометричних даних для систем зі складними іонними рівновагами.

SUMMARY. Analysis of conductivity data of the study of equilibria are reported for solutions non-symmetrical electrolytes in binary solvents. Complex ionic equilibria in conditionally-universal solvents are caused by dielectric permeability influence.

Method of association constants calculation of different ionic equilibrium are developed. The method may be used for treatment and interpretation of experimental conductivity data for systems with complex ionic equilibria.

1. Davies C.W. Ion Association. London: Butterworths, 1962.
2. Kaneko H., Wada N. // J. Solution Chem. -1978. -7, № 1. -P. 19—25.
3. Lemire R. J., Lister M. W. // Ibid. -1976. -5, № 3. -P. 171—181.
4. Grzybowski W., Pastewski R. // Electrochim. Acta. -1980. -25, № 3. -P. 279—285.
5. Libus W., Chachulski B., Fraczyk L., Strzelecki H. // Roczniki Chem. -1975. -49, № 1. -P. 19—28.
6. Murphy T. L., Cohen E. G. // J. Chem. Phys. -1970. -53, № 6. -P. 2173—2186.
7. Quint J., Viillard A. // J. Solution Chem. -1978. -7, № 3. -P. 137—153.
8. Quint J., Viillard A. // Ibid. -1978. -7, № 7. -P. 525—531.
9. Quint J., Viillard A. // Ibid. -1978. -7, № 7. -P. 533—548.
10. Chen M. S., Onsager L. // J. Phys. Chem. -1977. -81, № 21. -P. 2018—2021.
11. Chen M.-S. // J. Solution Chem. -1978. -7, № 9. -P. 675—688.
12. Chen M.-S. // Ibid. -1979. -8, № 2. -P. 165—173.
13. Chen M.-S. // Ibid. -1979. -8, № 7. -P. 509—517.
14. Lee W. H., Wheaton P. J. // J. Phys. Chem. -1978. -82, № 5. -P. 605—608.
15. Lee W., Wheaton R. // J. Chim. phys. et phys. chim. biol. -1977. -74, № 6. -P. 689—692.
16. Libus W., Grzybowski W., Pastewski R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. -1981. -77, № 1. -P. 147—156.
17. Iwamoto E., Monya S., Yumamoto G. // Ibid. -1983. -79, № 3. -P. 625—635.
18. Pilarczyk M., Klinszporn L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1988. № 2. -P. 369—372.
19. Libus W., Pilarczyk M., Szuchnicka T. // Electrochim. Acta. -1975. -20, № 2. -P. 831—838.
20. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. -М.: Мир, 1971.
21. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. -М. Мир, 1980.
22. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир, 1975.
23. Libus W., Pilarczyk M., Szuchnicka T. // Electrochim. Acta. -1980. -25, № 8. -P. 1033—1039.
24. Чумак В. Л., Кофанова Е. В. // Деп. в УкрНИИНТИ 13.06.90, № 1026.
25. Чумак В. Л., Фиалков Ю. Я., Кофанова Е. В. // Электрохимия. -1989. -XXV, № 12. -С. 1595—1597.
26. Фиалков Ю. Я., Грищенко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. -Киев: Наук. думка, 1985.

Национальный технический университет Украины "КПИ"

Поступила 15.12.98

УДК 546+543.22:66.011.001.57

В. В. Шаповалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Проведен анализ методов определения кинетических параметров экзотермических реакций. Численным решением уравнений, описывающих ДТА, показано, что, в общем случае, ни положение максимума кривой ДТА, ни его величина не могут быть использованы для определения кинетических характеристик быстро протекающих экзотермических процессов. Вследствие компенсационного эффекта существует множество пар значений энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (k_0), соответствующих определенному положению максимума кривой ДТА. Совместное использование данных ДТА и значений скорости самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) в экзотермических системах позволяет определить наиболее вероятные величины кинетических параметров, а также сделать вывод о механизме реакции.

Экзотермические реакции в конденсированных системах при отсутствии значительных теплопотерь из реакционной зоны могут протекать в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) после теплового инициирования образцов. На основе таких реакций реализованы перспективные методы синтеза боридов, карбидов, нитридов некоторых элементов, основанные на взаимодействии их с элементарным бором, углеродом или азотом [1]. Взаимодействие сложных неорганических соединений в режиме СРВ практически не исследовано, хотя они представляют значительный интерес при создании, например, тепловых источников тока или химических источников кислорода [2]. Корректное описание процесса СРВ и трактовка экспе-

риментальных данных невозможны без кинетических параметров экзотермических стадий, определяющих температуру процесса и, соответственно, скорость СРВ. Для эндотермических твердофазных реакций, скорость которых определяется подводом тепла к системе, как правило, всегда удастся найти такой температурный интервал и создать такие экспериментальные условия, при которых их можно исследовать обычными изотермическими методами.

Принципиально другая ситуация складывается в случае интенсивных экзотермических реакций. До некоторой температуры они практически не протекают, а при ее достижении, вследствие саморазогрева, идут чрезвычайно быстро, вплоть до вспышки, как, например, разложение перок-

© В. В. Шаповалов, 2000