

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, А. Б. ШЕХТЕР,
А. И. ЕЧЕИСТОВА, Н. Н. КАВТАРАДЗЕ и М. Я. КУШНЕРЕВ

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА
ОБЕЗВОЖИВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ**

В вопросе о глубоком механизме реакций, протекающих в твердой фазе, до настоящего времени нет ясности. Предлагаемые гипотезы основываются на косвенных кинетических данных, затрудняющих однозначный выбор правильной концепции.

Для выяснения характера первичных стадий топохимических реакций было предпринято электронно-микроскопическое исследование структурных изменений, происходящих при таких реакциях. В качестве объекта для исследования были выбраны реакции обезвоживания кристаллогидратов, являющиеся классическим примером топохимических процессов.

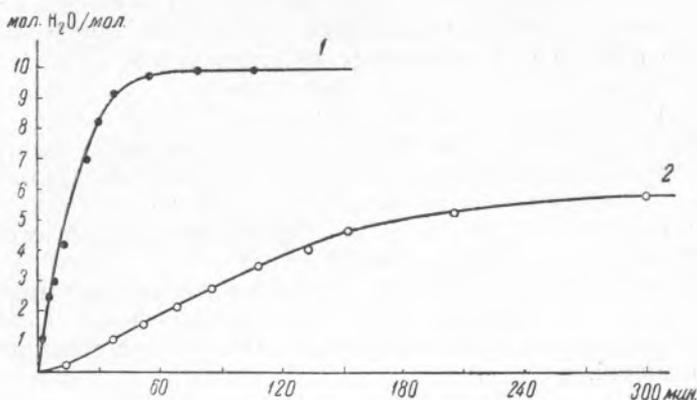


Рис. 1. Количество уходящей кристаллизационной воды в молях H₂O на 1 моль исходного кристаллогидрата. 1 — кинетика дегидратации монокристалла Na₂SO₄·10H₂O (весом 80 мг), 2 — кинетика дегидратации монокристалла MgSO₄·7H₂O (весом 80 мг)

Из ряда обследованных систем наиболее приспособленными для электронно-микроскопического исследования оказались: декагидрат сернокислого натрия, гептагидрат сернокислого магния, гипс и гексагидрат иодата стронция. Эти кристаллогидраты легко могут быть получены в виде пластинчатых кристаллов, имеющих характерную форму и достаточно тонких для прохождения электронного луча.

Измерение потери веса на кварцевых пружинных весах показало, что эти кристаллогидраты сравнительно быстро теряют основную часть своей воды при откачке до высокого вакуума при комнатной температуре (рис. 1).

Следовательно, при откачке электронного микроскопа до 10^{-4} мм рт. ст. перед облучением можно ожидать удаления большей части кристаллогидратной воды.

Электронно-микроскопические снимки кристаллов этих веществ, помещенных на коллодиевую пленку или налипших на нити сеточки держателя, непосредственно после начала облучения электронами имеют при значительно меньших размерах ту же форму, что и на микрофотографиях, снятых в световом микроскопе. При этом в кристалле не наблюдается ни полостей, ни просветов, ни измененных краев.

Следовательно, несмотря на удаление большей части воды, внешняя форма кристалла и его ультрамикроскопическая структура остаются неизменными. При разрешающей способности нашего прибора это наблюдение исключает образование просветов и выступов, превышающих 30—50 Å.

Картина изменяется при длительном облучении кристалла электронным пучком. На сплошном теневом контуре кристаллов сернокислого натрия (рис. 2а), сернокислого магния, иодата стронция (рис. 3а) и гипса (рис. 4а) постепенно появляются округлые просветы, представляющие полости субмикроскопических размеров. Эти полости растут и укрупняются (рис. 2б). Одновременно увеличивается и их число. Наблюдается тенденция к локализации новых полостей вблизи ранее возникших.

Через некоторое время весь кристалл представляет тонкую сетку твердого материала, окружающую возникшие пустоты, т. е. появляются характерные «скелетные» структуры. Примеры такого рода структур для иодата стронция и гипса приведены на фотографиях (рис. 3б и 4б).

Электронный пучок не является единственным фактором, способным вызвать появление указанных образований. После нагревания обезвоженных кристалликов в термостате при достаточно высоких температурах в ряде случаев удается обнаружить сходные структурные изменения. Однако обычно они выражены не столь четко.

Параллельные рентгеновские снимки показывают, что кристаллы сернокислого магния, обезвоженные откачкой в высоком вакууме без нагревания, представляют аморфные или скрыто кристаллические образования с рентгеновски неразрешимыми размерами кристаллов.

На рентгенограмме кристаллов, обезвоженных путем откачки с одновременным нагреванием до 100—200°, появляются линии, соответствующие решетке обезвоженных солей.

Совокупность изложенных здесь кратко электронно-микроскопических наблюдений в сочетании с рентгенографическими данными дает основание для пересмотра общепринятых взглядов на механизм топохимических реакций.

Поступило
16 VIII 1949

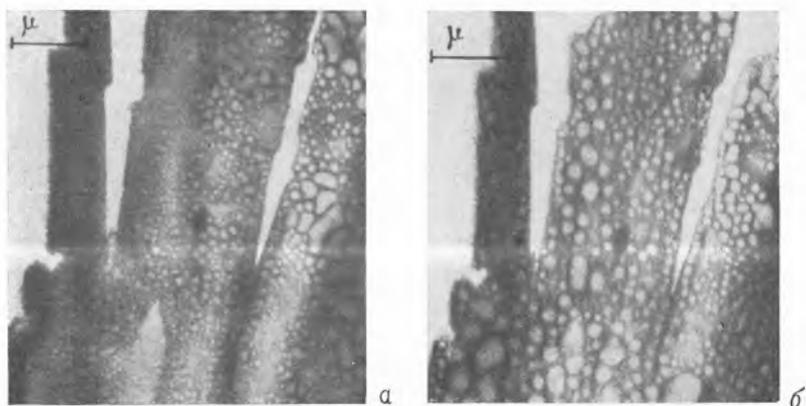


Рис. 2. Кристаллы серноокислого натрия: *а* — ранняя стадия образования полостей, *б* — крупные полости

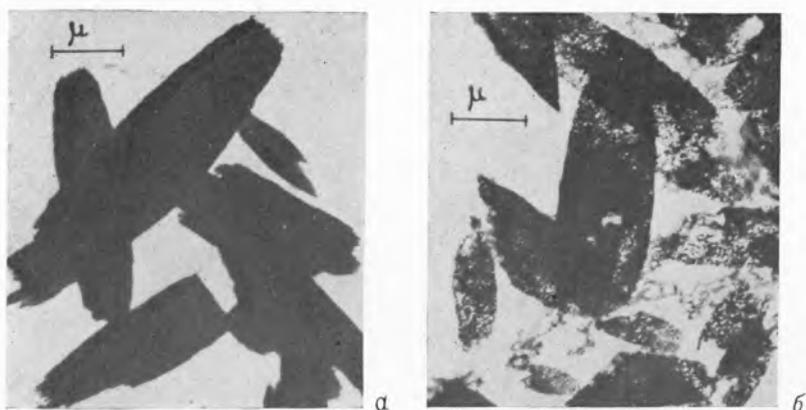


Рис. 3. Кристаллы иодата стронция: *а* — обезвоженный, без образования полостей, *б* — с развитой скелетной структурой

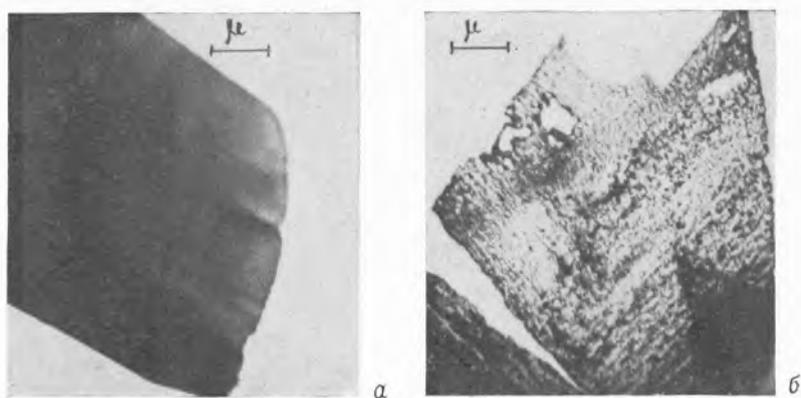


Рис. 4. Кристаллы гипса: *а* — обезвоженный без образования полостей, *б* — с развитой скелетной структурой