

водневих зв'язків. При титруванні лугами утворюється спряжена основа — аніон кислоти з високою спорідненістю до протона, який комплексує з молекулою кислоти. Комплекси кислота–аніон є стабільнішими, ніж димери кислот, але кислотність їх значно нижче, тому відтітровується спочатку вільний NHPI, а потім комплексозв'язаний. При потенціометричному титруванні в розчинниках, які самі дають водневі зв'язки, не утворюються міжмолекулярні асоціати, що викривляють форму потенціометричних кривих: достатньо додати 1% спирту, щоб запобігти утворенню комплексу кислоти з її власним аніоном. Але в нашому випадку при проведенні титрування NHPI в етиловому спирті форма кривої не змінюється, тобто комплекс, що утворюється між NHPI і аніоном є сильнішим, ніж комплекс NHPI з молекулою спирту. Аналогічно відбувається титрування бензгідроксамової кислоти.

Таким чином, розроблено спектрофотометричну методику для кількісного аналізу *N*-гідроксифталіміду у розчинах з концентрацією гідроксидіміду $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Методика заснована на властивості *N*-гідроксифталіміду утворювати забарвлений комплекс з йонами двовалентного кобальту і може використовуватись для кінетичних вимірювань розходу або накопичення *N*-гідроксифталіміду. λ_{\max} смуги поглинання комплексу в видимій області спектру дорівнює 415 нм.

Встановлено, що методом кислотно-лужного титрування можна вимірювати концентрацію *N*-гідроксифталіміду, як слабкої кислоти, в межах (1,0–0,1) моль/л.

Запропоновано експрес-метод, який дозволяє розрізнити гідроксамові кислоти різної структури. Однозаміщені алкільні гідроксамові кислоти з метаванадатом амонію утворюють комплекси темно-фіолетового кольору; комплекси циклічних гідроксамових кислот, у тому числі комплекс *N*-гідроксифталіміду з метаванадатом амонію, забарвлені у жовтогарячий колір.

Література

1. F. Recupero. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide / Francesco Recupero, Carlo Punta // Chem. Rev., 2007. — Vol. 107. — P. 3800–3842.
2. R. A. Sheldon. Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals / Roger A. Sheldon, Isabel W. C. E. Arends // Adv. Synth. Catal., 2004. — Vol. 346. — P. 1051–1071.
3. S. A. Abbasi. A Method for the Detection of Microgram Amounts of Hydroxamic Acids // Analyst, March, 1976. — Vol. 101. — P. 209–211.
4. D. E. Ames. *N*-hydroxy-imides. Part II. Derivatives of homophthalic and phthalic acids / D.E. Ames, T.F. Grey // J. Chem. Soc., October, 1955. — P. 3518–3521.
5. J.B. Vapat. *Cyclic Hydroxamic Acids* / J.B. Vapat, D.S.T.C. Black, R.F.C. Brown // Adv. Heter. Chem., 1969. — Vol. 10. — P. 199–240.
6. И. Денеш Титрование в неводных средах. — М.: Мир, 1971. — 215 с.

© Куц О.В., Компанець М.О., Літвінов Ю.Є., Плехов О.Л., 2009
Поступила в редакцію 10.12.2008 г.

УДК 546:661.49:543.22:662.661

Шаповалов В.В., Мнускина Ю.В., Кулик Т.А. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II) С СУПЕРОКСИДОМ НАТРИЯ

Методами термического (ТА), рентгенофазового (РФА) анализ и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие хлорида кобальта с супероксидом натрия. Установлено, что процесс может протекать в режиме самораспространения (СРВ) и существует возможность получения газовой смеси кислорода и хлора, состав которой будет определяться

соотношением исходных веществ. Определены кинетические параметры реакции взаимодействия между CoCl_2 и Na_2O .

Ключевые слова: пероксид натрия, хлорид кобальта, самораспространяющееся взаимодействие.

В настоящее время наиболее распространенным обеззараживающим агентом является хлор. Известно, что существует возможность получения газообразного хлора в ходе самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) в системах безводные хлорсодержащие соли — пероксидные соединения натрия, таких как, например, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}_2$, $\text{CuCl}_2\text{--NaO}_2$ [1,2]. Целью данной работы является изучение взаимодействия компонентов системы $\text{CoCl}_2\text{--NaO}_2$, в частности, количества и состава газообразных продуктов в зависимости от состава исходной смеси.

Для проведения анализа предварительно хлорид кобальта высушивался при температуре 130°C . Для приготовления образцов использовалась фракция CoCl_2 с диаметром частиц $0,05\text{--}0,1$ мм. Супероксид натрия с содержанием активного кислорода 41% использовался без дополнительной обработки. Смесь хлорида кобальта с супероксидом натрия готовилась в шаровой мельнице.

В данной работе был использован дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГ) смеси твердых веществ. При этом смесь нагревалась от комнатной температуры до 500°C со скоростью 14 град/мин. Для определения скорости СРВ методом глухого прессования прессовалась таблетка, имеющая диаметр 30 мм. Инициирование процесса СРВ осуществлялось путем подвода к таблетке высокотемпературного источника тепла. Также для анализа твердых продуктов взаимодействия хлорида кобальта с супероксидом натрия применялся метод ИК-спектроскопии, методика с вазелиновым маслом. Анализ газообразных продуктов, в частности, определение наличия газообразного хлора и его количества, осуществлялся йодометрическим методом, для чего образовавшуюся после взаимодействия газовую смесь собирали, а затем прокачивали через подкисленный раствор йодида калия.

Для проведения термического анализа готовилась смесь хлорида кобальта с супероксидом натрия с мольным соотношением компонентов соответственно $1:2$. Установлено, что в условиях ДТА взаимодействие хлорида кобальта с супероксидом натрия при данном мольном соотношении начинается при температуре 258°C . При данной температуре на кривой ДТА (рис. 1) фиксируется сильный экзотермический эффект. Ему на кривой ТГ соответствует скачкообразная потеря массы, которая составила $14,79\%$.

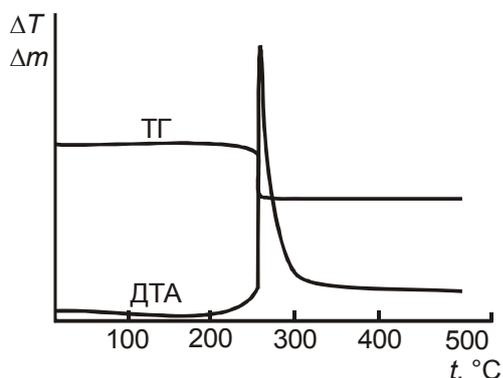


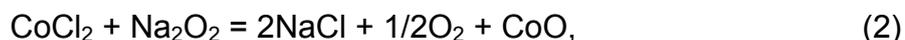
Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ для системы $\text{CoCl}_2\text{:NaO}_2$ при мольном соотношении компонентов $1:2$

Также установлено, что скорость СРВ в системе $\text{CoCl}_2\text{--NaO}_2$ при мольном соотношении исходных компонентов $1:2$ составила 30 ± 3 мм/мин.

Продукты взаимодействия компонентов системы $\text{CoCl}_2\text{:NaO}_2 = 1:2$ были проанализированы методом ИК-спектроскопии. Анализ показал наличие хлорида натрия и оксидов кобальта. Однако данный метод не позволил более конкретно определить, какой именно

из оксидов кобальта присутствует в продуктах взаимодействия исходных веществ, поэтому был проведен также рентгенофазовый анализ. Он показал, что в состав продуктов взаимодействия входит смесь оксидов Co^{+2} и Co^{+3} .

Таким образом, полученный эффект соответствует взаимодействию компонентов системы в соответствии со следующим уравнением реакции:



Разложение NaO_2 до Na_2O_2 происходит при температуре $140\div 250^\circ\text{C}$.

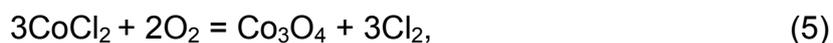
По литературным данным [3] образовавшийся в ходе реакции (2) оксид кобальта CoO при нагревании на воздухе выше 390°C может переходить в Co_3O_4 , то есть может протекать реакция (3), которая объясняет наличие в продуктах взаимодействия хлорида кобальта с супероксидом натрия смеси оксидов кобальта.



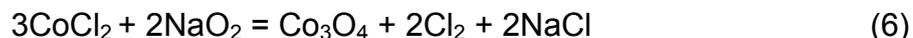
Действительно, уже при стандартных условиях этот процесс является термодинамически возможным, т.к. $\Delta G^\circ = -288,973$ кДж/моль. С учетом реакции (3) суммарный процесс взаимодействия хлорида кобальта с супероксидом натрия имеет следующий вид:



При избыточном содержании хлорида кобальта в смеси $\text{CoCl}_2\text{--NaO}_2$ возможно протекание побочных реакций, в частности, взаимодействие непрореагировавшего хлорида кобальта с кислородом. Процесс может быть выражен следующим образом:



При комнатной температуре этот процесс невозможен ($\Delta G^\circ = 24,473$ кДж/моль), но при температуре выше 304°C такой процесс становится термодинамически возможным. С учетом побочной реакции суммарное уравнение процесса взаимодействия хлорида кобальта с супероксидом натрия имеет следующий вид:



Исходя из уравнений (2), (4) и (6) существует возможность получения газовой смеси кислорода и хлора, состав которой будет определяться соотношением исходных веществ. При этом мольное соотношение $\text{CoCl}_2:\text{NaO}_2=1:2$ оптимально для получения газообразного кислорода, а соответственно 3:2 — для получения газообразного хлора. Именно в таких соотношениях были взяты исходные вещества для получения смесей, газообразные продукты взаимодействия в которых были проанализированы.

Объем образовавшейся в ходе взаимодействия газовой смеси составил 600 мл. Анализ газообразных продуктов взаимодействия хлорида кобальта с супероксидом натрия при мольном соотношении 1:2 показал отсутствие хлора. При взаимодействии указанных веществ при мольном соотношении 3:2 хлор выделяется, однако количество его невелико и составляет $7,1 \cdot 10^{-3}$ г на 5 г смеси, что соответствует 0,3% от количества

хлора, содержащегося в первоначальной смеси в виде хлорид-ионов. Содержание хлора в газообразных продуктах составляет 0,4%. Исходя из полученных результатов, определено, что на образование хлора пошло только 0,5% хлорида кобальта.

Теоретический процент потери массы при взаимодействии хлорида кобальта с супероксидом натрия в соответствии с уравнениями реакции (1)–(2) составляет 20%, а в соответствии с уравнением реакции (4) — 17,78%. Так как практический процент потери массы при взаимодействии компонентов системы $\text{CoCl}_2:\text{NaO}_2 = 1:2$ составил 14,79% и в продуктах взаимодействия обнаружена смесь оксидов Co^{+2} и Co^{+3} , то по-видимому протекают все процессы ((1)–(4)), но основным является процесс, соответствующий уравнению реакции (4). При взаимодействии же исходных компонентов системы $\text{CoCl}_2:\text{NaO}_2 = 3:2$ (уравнение реакции (6)) теоретический процент потери массы составляет 28,4%, а практический — 25,05%. В данном случае, так как в газообразных продуктах присутствует хлор, то вероятнее всего протекание процесса в соответствии с уравнениями реакций (4) и (6).

Данные факты подтверждают, что взаимодействие хлорида кобальта с супероксидом натрия может протекать в соответствии с уравнениями реакций (2), (4) и (6) в зависимости от соотношения исходных компонентов, что, в свою очередь, и будет определять состав газообразных продуктов.

Корректное описание процесса СРВ и трактовка экспериментальных данных невозможны без кинетических параметров экзотермических стадий, определяющих температуру процесса и, соответственно, скорость СРВ.

Скорость СРВ, как и кривая ДТА, является функцией кинетических, термодинамических и теплофизических характеристик системы [4].

Дифференциальное уравнение теплового баланса для цилиндрического образца малого диаметра имеет вид

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{(1-H)}{C} \sum Q_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4)] \quad (7)$$

где b — скорость нагрева, град/с; H — массовая доля тигля в системе тигель–вещество; C — удельная теплоемкость, кДж/кг·К; Q_i — тепловой эффект, кДж/кг; $\frac{dm_i}{d\tau}$ — скорость i -го химического превращения; ρ — плотность образца кг/м³; T — текущая температура образца, К; $T_n = b_\tau$ — температура печи, К; β — коэффициент конвективного теплообмена, Вт/(м²·К); σ_0 — постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²·К⁴); ε — степень черноты образца.

Уравнение (7) совместно с уравнением (8) описывает кривую ТГ.

$$\frac{dm_i}{d\tau} = -m_{0i} k_{0i} \exp \frac{-E_i}{RT} F(\alpha_i) \quad (8)$$

где m_{0i} — исходная массовая доля i -го компонента; α_i — степень превращения i -го компонента; $F(\alpha_i)$ — кинетическая функция, характеризующая особенность протекания твердофазного процесса.

Из уравнения (7) следует, что изменение температуры, а также максимальное ее превышение над температурой печи зависят как от скорости химического превращения, так и от теплоотвода от образца. Решающее

влияние на чувствительность скорости химической реакции к изменению температуры оказывает величина энергии активации.

Для распространения фронта СРВ вдоль цилиндрического стержня уравнение сохранения энергии имеет вид:

$$U \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} a \frac{dT}{dx} + \frac{U}{C} Q_A \frac{dm_A}{dx} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_0) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_0^4)] \quad (9)$$

При определенных кинетических характеристиках ($f(\alpha)$, E/R и K_0) решения уравнений (7)–(8) и (9) должны соответствовать экспериментальным характеристикам кривой ДТА и значениям скорости СРВ.

Для определения кинетических параметров быстропротекающих экзотермических реакций по полученной экспериментальной кривой ДТА при контролируемой скорости нагрева и известном соотношении массы вещества и тигля был принят ряд значений E/R . Затем путем решения системы уравнений (7)–(8) для функции $f(\alpha) = \alpha^{2/3}(1 - \alpha)^{1/3}$ найдены значения K_0 , которые обеспечивают совпадение расчетного положения максимума кривой ДТА с экспериментальным. Для выбранных пар значений E/R и K_0 с помощью уравнения (9) рассчитана скорость СРВ.

В табл. 1 приведен результат определения кинетических параметров экзотермической самораспространяющейся реакции между $\text{CoCl}_2\text{--Na}_2\text{O}_2$ в соответствии с уравнением (2).

Таблица 1. Зависимость расчетной скорости СРВ от кинетических параметров.

$$f(\alpha) = \alpha^{2/3}(1 - \alpha)^{1/3}$$

Энергия активации, E/R , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, K_0 , с ⁻¹	Температура взаимодействия, t°С	Скорость СРВ, U мм/мин
3000	28,12	258,0072	28,66
3100	33,74	258,0056	30,34
4000	174,37	258,0137	48,72
5000	1082	258,0303	83,78
6000	6684	258,0017	>100
7000	41665	258,0140	>100
8000	260094	258,0190	>100
9000	1610200	258,0089	>100
10000	10063000	258,0084	>100

Таким образом, экспериментальным значениям скорости СРВ ($U=30 \pm 3$ мм/мин) и положению максимума кривой ДТА ($T=258^\circ\text{C}$) соответствуют значения $E/R = 3100$ кДж/моль и $K_0 = 33,74$ с⁻¹.

Литература

1. Шаповалов В.В. Самораспространяющееся взаимодействие перхлората магния с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. Журнал, 2000. — Т. 66. — № 6. — С. 96–101.
2. Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В., Шибико М.М. Взаимодействие хлорида меди(II) с супероксидом натрия // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Вип.95. — С. 36–41.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М.Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
4. Шаповалов В.В. Определение кинетических параметров интенсивных экзотермических твердофазных реакций // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 7. — С. 31–36.

© Шаповалов В.В., Мнускина Ю.В., Кулик Т.А., 2009
Поступила в редакцию 23.02.2009 г.