

А. А. Цапко, В. В. Шаповалов

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{CoSO}_4\text{--NaO}_2$ 

Донецкий национальный технический университет

Экспериментально и теоретически проанализировано взаимодействие  $\text{NaO}_2$  с безводным сульфатом кобальта. Установлено, что безводный сульфат кобальта в твердофазных реакциях следует рассматривать как  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ . Определены кинетические параметры процесса.

Самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) — высокоэнергетическое экзотермическое взаимодействие в твердофазных системах протекающее после инициирования системы тепловым высокотемпературным источником и распространяющееся по образцу в виде тепловой волны. Вследствие высоких температур, больших градиентов температуры и концентраций реагирующих веществ в зоне реакции происходит интенсивное смешение компонентов и их диспергация, значительно сокращается время взаимодействия между твердофазными компонентами и увеличивается степень превращения веществ. С технологической точки зрения это позволяет увеличить производительность при уменьшении энергозатрат и упрощении технологического оборудования.

Особый интерес представляет СРВ с участием пероксидных и супероксидных соединений щелочных металлов и различных солей. Так например, на основе СРВ в системе  $\text{NaO}_2\text{--NaClO}_4$  было разработано [1] и налажено производство твердофазных генераторов медицинского кислорода, которые не уступают по своим характеристикам системам хранения жидкого кислорода. При взаимодействии  $\text{NaO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с сульфатами меди, железа и марганца [2–4] установлено образование соединений с необычными степенями окисления металлов:  $\text{Cu}^{+3}$  ( $\text{NaCuO}_2$ ),  $\text{Fe}^{+4}$  ( $\text{Na}_2\text{FeO}_3$ ),  $\text{Mn}^{+5}$  ( $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ ). Соли двухвалентного свинца в результате СРВ с пероксидами натрия легко образуют соединения  $\text{Pb}^{+4}$ :  $\alpha\text{-Na}_2\text{PbO}_3$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{PbO}_3$ . Установлено [5,6], что в системах  $\text{NaO}_2\text{--ZnSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NaO}_2\text{--NiSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в результате СРВ образуются ферриты  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Как показали наши последующие эксперименты, полученные образцы проявляют свойства суперпарамагнетиков, которые в настоящее время представляют большой интерес в качестве носителей информации, компонентов магнитных жидкостей, радиопоглощающих покрытий и т. д. Проявление супермагнетизма в полученных образцах позволяет высказать предположение о том, что в результате СРВ были получены порошки с наноразмерными частицами для которых, как изве-

стно [7,8], может быть свойственно однодоменное состояние. С этой точки зрения значительный интерес представляет и система  $\text{NaO}_2\text{--CoSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Вместе с тем, взаимодействие  $\text{NaO}_2\text{--CoSO}_4$ , в отличие от взаимодействия  $\text{NaO}_2\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NaO}_2\text{--NiSO}_4$  изучено не было, что затрудняет корректную интерпретацию данных при СРВ в тройной системе.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики и механизма экзотермического взаимодействия пероксидных соединений натрия с безводным сульфатом кобальта (II).

В работе использовался супероксид натрия с содержанием активного кислорода 41,5% (при содержании  $\text{NaO}_2$  — 93,6%,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  — 4,7% и сумме  $\text{NaOH}$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ~1,7%) и пероксид натрия квалификации “ч.”.  $\text{CoSO}_4$  получали обезвоживанием  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при  $t=250^\circ\text{C}$ . Качество сушки контролировалось при помощи ТГА и ИК-спектроскопии.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  синтезировали путем нагрева стехиометрической смеси  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ . За полнотой синтеза следили методом ДТА по уменьшению теплового эффекта фазового перехода  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $241^\circ\text{C}$  (рис. 1). Смеси с пероксидными соединениями натрия готовились из фракций  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  со средними микроскопным диаметром частиц ~0,075 мм. Термический анализ проводился на установке с автоматической записью кривых ДТА и ТГ при скорости нагрева 15 град/мин и чувствительностью по массе  $\pm 1,5$  мг. Образцы для измерения скорости СРВ имели диаметр 20 мм и высоту 30–35 мм и изготавливались путем прессования порошкообразной смеси  $\text{CoSO}_4$  с  $\text{NaO}_2$  при удельном давлении 1000–1500 кг/см<sup>2</sup>. Скорость СРВ определялась, исходя из высоты образца и времени распространения фронта реакции, после инициирования процесса СРВ высокотемпературным источником. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном  $\text{Cu}\text{--K}_\alpha$  излучении ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ), в качестве монохроматора был использован изогнутый монокристалл  $\text{LiF}$ .

Независимо от соотношения компонентов при

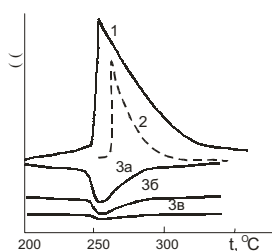


Рис. 1. Кривые ДТА систем:  $\text{NaO}_2\text{-CoSO}_4$  (1);  $\text{NaO}_2\text{-Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  (2);  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$  (3а – первый нагрев, 3б – второй нагрев, 3в – третий нагрев)

нагревании смесей  $\text{CoSO}_4$  с  $\text{NaO}_2$  на кривой ДТА наблюдается сильный экзотермический эффект при  $t=253\pm 3^\circ\text{C}$  с резко выраженным максимумом (рис. 1, кривая 1), который сопровождается скачкообразной убылью массы на кривой ТГ, зависящей от содержания в смеси  $\text{NaO}_2$ . Экзотермическому эффекту предшествует растянутый эндотермический эффект в интервале  $140\text{--}250^\circ\text{C}$ , который относится к разложению  $\text{NaO}_2$  до  $\text{Na}_2\text{O}_2$  [9] по схеме:



Кинетические характеристики реакции (1) приведены в [9] и равны:  $E=128,8\pm 16,6$  кДж/моль,  $\ln k_0=23,0\pm 3,0$ .

Совпадение температур разложения супероксида натрия до пероксида и взаимодействия пероксидных соединений с  $\text{CoSO}_4$  позволяет сделать предположение, что взаимодействие определяется образованием пероксида натрия, то есть с сульфатом кобальта взаимодействует пероксид натрия.

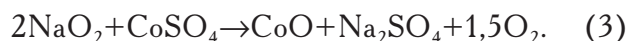
В отличие от одинаковой температуры экзотермических эффектов, состав продуктов взаимодействия в системе  $\text{CoSO}_4\text{-NaO}_2$  зависит от соотношения супероксида и сульфата кобальта. Так, например, при мольном соотношении  $\text{NaO}_2:\text{CoSO}_4$  равном 1:1,25 (табл. 1) наряду с образовавшимися твердофазными продуктами взаимодействия  $\text{CoO}$  и  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  в системе остается некоторое количество непрореагировавшего  $\text{CoSO}_4$ . При мольном соотношении  $\text{NaO}_2:\text{CoSO}_4$  равном 1:1 образуется в основном  $\text{CoO}$  и  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ . Обращает на себя внимание тот факт, что межплоскостные расстояния продуктов взаимодействия несколько отличаются от приведенных в таблицах ASTM. Это, вероятно, связано со значительной дисперсией продуктов реакции в результате взаимодействия и некоторым изменением параметров кристаллических решеток вследствие большого количества дефектов и внедрением примесных ионов. С увеличением содержания в исходных смесях супероксида натрия наряду с  $\text{CoO}$  и  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  образуется  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При мольном соотношении  $\text{NaO}_2:\text{CoSO}_4$  равном 2:1 основными твердофазными продуктами являются  $\text{CoO}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Присутствие сульфата натрия подтверждается также

Таблица 1  
Данные РФА продукта взаимодействия  $\text{CoSO}_4\text{-NaO}_2$  при мольном соотношении 1:1,25

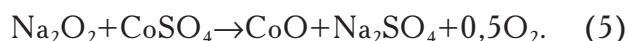
Продукт СРВ	Данные ASTM			
	CoO	$\alpha\text{-CoSO}_4$	$\beta\text{-CoSO}_4$	$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$
d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)
4,291(49)				4,2300(10)
3,493(26)				
3,164(45)				3,1700(20)
3,069(34)				3,0900(60)
2,771(100)				2,7700(100)
2,571(47)				2,5950(10)
2,166(45)				2,1690(10)
2,122(47)				2,1200(25)
1,859(34)				1,8520(16)
1,791(10)				1,7740(16)
1,759(10)				1,7460(16)
1,675(18)		1,6760(20)		
1,595(5)			1,5938(7)	
1,551(10)		1,5540(25)		
1,503(10)	1,5062(50)			
1,412(20)			1,4140(20)	
1,368(20)			1,3680(10)	
1,310(28)				
1,280(13)	1,2846(20)			
1,228(10)	1,2298(15)			

результатами ИК-спектроскопии продукта взаимодействия системы  $\text{NaO}_2\text{-CoSO}_4$  в соотношении 2:1. С увеличением содержания  $\text{NaO}_2$ , в продуктах взаимодействия остаются непрореагировавшие пероксидные соединения, что подтверждается выделением кислорода при их растворении в воде и образованием сильно щелочного раствора.

Исходя из полученных данных, а также учитывая потери массы на кривых ТГ вследствие выделения кислорода, формальную суммарную схему взаимодействия в зависимости от соотношения компонентов можно представить следующим образом:



Учитывая уравнение (1), данная схема может быть представлена следующим образом:



Ряд кристаллогидратов солей кобальта, на-

пример  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , имеющие октаэдрическую конфигурацию, при потере воды изменяют ее на тетраэдрическую, о чем свидетельствует изменение цвета солей от красных к фиолетовым [10]. Изменение состояния  $\text{SO}_4$ -группы при обезвоживании сульфата кобальта подтверждают изменения в его ИК-спектрах (рис. 2). Свободный  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион, относящийся к группе симметрии  $T_d$ , по правилам отбора имеет в ИК-области две разрешенные полосы поглощения при  $1140\text{ см}^{-1}$  и  $613\text{ см}^{-1}$  [11]. На спектрах кристаллогидрата  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  полоса валентных колебаний  $\text{S=O}$  сульфат-иона проявляется при  $1120\text{ см}^{-1}$  и является не расщепленной, но также имеется полоса поглощения при  $1010\text{ см}^{-1}$ . Это свойственно для внешнесферного координированного  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона, если он приближенно сохраняет симметрию  $T_d$ . Характерную полосу поглощения  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона в области  $600\text{ см}^{-1}$  выделить трудно, так как в кристаллогидратах при волновых числах  $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$  проявляются либрационные и маятниковые колебания координационно связанных молекул воды. Понижение симметрии  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $C_{3v}$  или  $C_{2v}$  в результате его внутрисферной координации приводит к расщеплению полосы при  $1140\text{ см}^{-1}$  на две (монодентатная координация) или три (бидентатная координация) сильные полосы поглощения, а также появлению сильных полос поглощения в области  $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$  [11]. Это хорошо иллюстрируется ИК-спектром безводного  $\text{CoSO}_4$  (рис. 2). Учитывая значительное расщепление полосы поглощения свободного  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона в области  $1100\text{ см}^{-1}$  при его координации с  $\text{Co}^{2+}$ , а также принимая во внимание изменение цвета соли кобальта при потере воды от красного до фиолетового, характерного для тетраэдрического строения комплексов кобальта, следует рассматривать безводный сульфат кобальта в твердофазных реакциях как  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ .

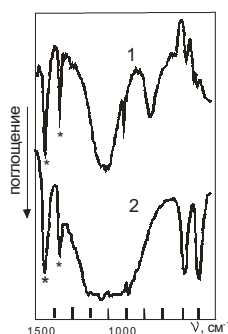
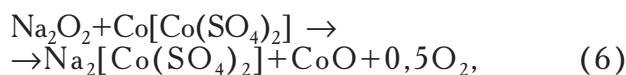
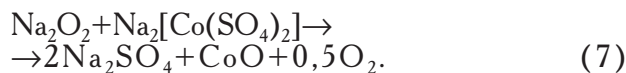


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{CoSO}_4$  (2).  
\* — полосы вазелинового масла

Тогда механизм взаимодействия сульфата кобальта и  $\text{NaO}_2$ , с учетом его разложения до  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , можно представить как результат поэтапного замещения ионов кобальта на ионы натрия сначала во внешней координационной сфере комплекса  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ :



а затем во внутренней:



Как и следовало ожидать, разрушение внутренней координационной сферы протекает более затрудненно, чем внешней, о чем свидетельствует более высокая температура начала взаимодействия  $\text{NaO}_2$  с  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  по сравнению с таковой в системе  $\text{NaO}_2\text{--Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  (рис. 1).

Установлено, что реакция в системах  $\text{NaO}_2\text{--CoSO}_4$  и  $\text{NaO}_2\text{--Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  протекает в режиме самораспространяющегося взаимодействия. Линейная скорость перемещения фронта (при исходных температурах образцов  $20^\circ\text{C}$ ) в первом случае составляет  $37 \pm 5$  мм/мин, во втором —  $11 \pm 3$  мм/мин.

Для схемы реакций (1), (6)–(7) кинетические уравнения имеют вид:

$$\text{для } \text{NaO}_2: \frac{dm_1}{dt} = -m_{01} \cdot k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot f_1(\alpha); \quad (8)$$

для  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ :

$$\frac{dm_2}{dt} = -m_{02} \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot f_2(\alpha); \quad (9)$$

для  $\text{Na}_2\text{O}_2$ :

$$\frac{dm_3}{dt} = -v_{\text{Na}_2\text{O}_2} \cdot \frac{dm_1}{dt} + \frac{1}{v_{\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]}} \cdot \frac{dm_2}{dt} + \frac{1}{v_{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]}} \cdot \frac{dm_4}{dt}; \quad (10)$$

для  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ :

$$\frac{dm_4}{dt} = k_{03} \cdot \exp(-E_3/RT) \cdot f_3(\alpha); \quad (11)$$

для  $\text{CoO}$ :

$$\frac{dm_5}{dt} = -\frac{v_{\text{CoO}}}{v_{\text{CoSO}_4}} \cdot \frac{dm_2}{dt} - \frac{v_{\text{CoO}}}{v_{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]}} \cdot \frac{dm_4}{dt}; \quad (12)$$

$$\text{для } \text{Na}_2\text{SO}_4: \frac{dm_6}{dt} = -\frac{v_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{v_{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]}} \cdot \frac{dm_4}{dt}; \quad (13)$$

для  $\text{O}_2$ :

$$\frac{dm_7}{d\tau} = -v_{O_2} \cdot \frac{dm_1}{d\tau} - \frac{v_{O_2}}{v_{Co[Co(SO_4)_2]}} \cdot \frac{dm_2}{d\tau} - \frac{v_{O_2}}{v_{Na_2[Co(SO_4)_2]}} \cdot \frac{dm_4}{d\tau}, \quad (14)$$

где  $m_1$ – $m_7$  – текущие массовые доли  $NaO_2$ ,  $Co[Co(SO_4)_2]$ ,  $Na_2O_2$ ,  $CoO$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $O_2$ ,  $Na_2[Co(SO_4)_2]$ ;  $m_{0i}$  – исходная масса компонента;  $\alpha$  – степень превращения компонента,  $\alpha_i = 1 - m_i / m_{0i}$ ;  $k_{01}$ ,  $E_1$ ,  $k_{02}$ ,  $E_2$ ,  $k_{03}$ ,  $E_3$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакций (1), (4) – (5), соответственно;  $\tau$  – время;  $f(a)$  – кинетическая функция зависящая от механизма процесса (принята по механизму сжимающейся сферы  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$ ).

Так как процесс проходит неизотермично, анализ вышеприведенной системы кинетических уравнений проведен с участием уравнения теплового баланса, которое учитывает условия СРВ [12]:

$$U \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{1}{C} \sum_{i=1}^n \left( Q_i \frac{dm_i}{d\tau} \right) - \frac{4}{C\rho D} \cdot [\beta(T - T_0) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_0^4)], \quad (15)$$

$$U = \frac{dx}{d\tau},$$

1)  $T \leq T_{адб}$ ; 2)  $t = 0$ ,  $x = 0$ ;

3)  $x = 0$ ,  $a_i = 0$ ,  $T = T_{нач}$ ;

а также уравнение ДТА:

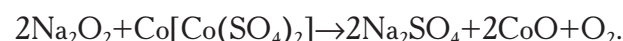
$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1-h}{C} \sum \frac{Q_i \cdot dm_i}{d\tau} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4)], \quad (16)$$

$$T_n = b \cdot \tau + T_{нач},$$

где  $U$  – линейная скорость распространения фронта СРВ, м/с;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $T_{адб}$ ,  $T_{нач}$ ,  $T$  – адиабатическая, начальная и текущая температуры, К;  $x$  – линейная координата, м;  $Q_i$  – тепловой эффект реакций (1), (6)–(7), Дж/кг;  $\beta = 5$  Вт/(м·К) – коэффициент конвективного теплообмена между образцом и окружающей средой;  $\varepsilon = 0,75$  – средняя степень черноты образцов; средняя теплоемкость образца и тигля  $C = 0,9$  кДж/(кг·К);  $\rho$  – средняя плотность образца,  $1500$  кг/м<sup>3</sup>;  $a$  – коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;  $T_n$  – температура печи, К; скорость нагрева  $b = 0,216$  град/с (13 град/мин);

$\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>) – постоянная Стефана-Больцмана;  $D$  – диаметр образца:  $D = 0,01$  м для ДТА и  $0,02$  м для СРВ;  $h = 0,4$  – массовая доля вещества в системе тигель-вещество.

Из-за отсутствующего значения  $\Delta H_{298}^0$  для  $Na_2[Co(SO_4)_2]$ , тепловые эффекты реакций (6) и (7) оценивали исходя из соотношения площадей под кривыми ДТА взаимодействия пероксида натрия и  $Na_2[Co(SO_4)_2]$ , взятых в соотношении соответствующем реакции (7), и в соотношении соответствующем суммарной реакции:



Для данной реакции тепловой эффект может быть рассчитан с использованием известных стандартных теплот образования участников реакции, если принять, что  $\Delta H_{298}^0$  для  $Co[Co(SO_4)_2]$  равна удвоенному значению приведенной в литературе теплоте образования  $CoSO_4$ .

Определение неизвестных кинетических параметров реакций (6) и (7) проводилось из условия [12], что выбранной схеме реакций соответствует лишь один набор значений энергий активации ( $E_i$ ) и предэкспоненциальных множителей ( $k_{0i}$ ), который бы позволил обеспечить совпадение экспериментальных данных по СРВ и ДТА с расчетными. В соответствие с этим, определение неизвестных кинетических параметров реакций (6) и (7) осуществлялось итерационным методом путем совместного решения уравнений (8–14) с уравнением (15) в случае СРВ и (8–14) с уравнением (16) в случае ДТА. При этом расчет производился до тех пор, пока задаваемые значения кинетических параметров одновременно бы обеспечивали совпадение расчетной скорости движения фронта СРВ ( $U$ ) с экспериментальной и расчетное положение максимума кривой ДТА ( $t_{max}$ ) с экспериментальным.

На первом этапе определялись кинетические параметры реакции (7). Использовалось совместное решение уравнений (8,10–12,14–16) Результаты расчета скорости СРВ ( $U$ ) и температуры максимума кривой ДТА ( $t_{max}$ ) при задаваемых значениях кинетических параметров сравнивались экспериментальными данными взаимодействия в системе  $NaO_2$ – $Na_2[Co(SO_4)_2]$  (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, значения  $E_3/R = 8650$  и  $k_{03} = 5 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup> позволяют получить расчетные значения скорости распространения фронта СРВ и температуры максимума кривой ДТА в системе  $NaO_2$ – $Na_2[Co(SO_4)_2]$  практически совпадающие с экспериментальными значениями.

На втором этапе расчета использованы уравнения (8–16), описывающие взаимодействие в системе  $NaO_2$ – $Co[Co(SO_4)_2]$  с образованием в качестве конечных продуктов  $Na_2SO_4$ ,  $CoO$  и  $O_2$ . Сравнение расчетных значений скорости СРВ ( $U$ ) и температуры максимума кривой ДТА ( $t_{max}$ ), полученных при известных значениях  $E_1$  и  $k_{01}$  и

Результаты расчета кинетических параметров для уравнения (7)

Задаваемые кинетические параметры		U, мм/мин	$t_{\max}$ , °C
$E_3/R=10600$ К	$k_{03}=2 \cdot 10^6$ с <sup>-1</sup>	70,06	265,5
$E_3/R=9850$ К	$k_{03}=5 \cdot 10^5$ с <sup>-1</sup>	38,73	264,3
$E_3/R=8650$ К	$k_{03}=5 \cdot 10^{4,5}$ с <sup>-1</sup>	22,09	263,8
$E_3/R=8650$ К	$k_{03}=5 \cdot 10^3$ с <sup>-1</sup>	11,66	263,5
Эксперимент для взаимодействия $2\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$		11±3	263
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] \xrightarrow{k_{03}, E_3} 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CoO} + 0,5\text{O}_2$			

Таблица 3

Результаты расчета кинетических параметров для уравнения (4)

Задаваемые кинетические параметры		U, мм/мин	$t_{\max}$ , °C
$E_2/R=10000$ К	$k_{02}=3 \cdot 10^4$ с <sup>-1</sup>	42,63	255,3
$E_2/R=4800$ К	$k_{02}=30$ с <sup>-1</sup>	50,82	260,5
$E_2/R=4800$ К	$k_{02}=20$ с <sup>-1</sup>	42,45	252,6
$E_2/R=4550$ К	$k_{02}=20$ с <sup>-1</sup>	36,82	252,5
Эксперимент для взаимодействия $2\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$		37±5	253
$2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] \xrightarrow{k_{02}, E_2} 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CoO} + \text{O}_2$			

найденных значениях  $E_3/R$  и  $k_{03}$ , с экспериментальными данными позволил оценить кинетические параметры образования  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  в реакции (6) (табл. 3).

Как видно, экспериментальным данным соответствуют расчетные значения  $U$  и  $t_{\max}$  полученные при кинетических параметрах  $E_2/R=4550$  К и  $k_{02}=20$  с<sup>-1</sup>. Энергия активации замещения ионов кобальта внешней координационной сферы  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$  на ионы натрия ( $E_2$ ) примерно в два раза меньше, чем энергия активации ( $E_3$ ) разрушения внутренней координационной сферы.

Таким образом, установлено, что реакция в системе  $\text{CoSO}_4\text{--NaO}_2$  проходит в режиме самораспространяющегося взаимодействия. Она протекает путем поэтапного замещения катионов  $\text{Co}^{2+}$  в его сульфате на ионы  $\text{Na}^+$  с образованием в качестве промежуточного продукта  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ , что характерно для сульфатов и ряда других d-металлов. Определены кинетические параметры для каждой стадии процесса.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику кафедры ТНВ УГХТУ канд. ф-м. наук А.С. Баскевичу за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2149136 РФ, МКИ С 01 В 13/02, А 62 В 21/00. Термохимический генератор кислорода, состав твердого кислородовыделяющего элемента и устройство для снабжения кислородом // И.А. Смирнов (РФ), А.Т. Логунов (РФ), В.В. Шаповалов (Украина), В.И. Ванин (Украина). – № 98116786/12; Заявл. 11.09.1998; Опубл. 20.05.2000. Бюл. № 14. – 6 с.

2. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с  $\text{NaO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  // Укр. хим. журн. – 2000. – Т.66. – № 4. – С.77-81.

3. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В. Взаимодействие пероксида и надпероксида натрия с сульфатом меди // Укр. хим. журн. – 2000. – Т.66. – № 3. – С.12-16.

4. Гороховский А.Н. Экзотермическое превращение в системах  $\text{MnSO}_4\text{--Na}_2\text{O}_2$  ( $\text{NaO}_2$ ) // Укр. хим. журн. – 2003. – Т.69. – № 2. – С.80-85.

5. Берестовая А.А., Шаповалов В.В., Прилипко Ю.С. Самораспространяющееся взаимодействие в системах  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--ZnO--NaO}_2$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--ZnSO}_4\text{--NaO}_2$  // ДонНТУ, Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – № 14(162). – С.52-57

6. Берестовая А.А., Шаповалов В.В. Самораспространяющееся взаимодействие в системах  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiO--NaO}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiSO}_4\text{--NaO}_2$  // ДонНТУ, Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – № 15(163). – С.81-86

7. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т.74. – С.539-574.

8. Звездин А.К., Звездин К.А. Супермагнетизм сегодня: Магниты-карлики на пути в мир квантов // Природа. – 2001. – № 9. – С.9-18

9. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2002. – № 2. – С.23-29.

10. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Из-во Сов. энцикл. – М., 1990. – Т.2: Даффа-Меди. – 671 с.

11. Накомто К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991 – 536 с.

12. Шаповалов В.В. Определение кинетических параметров интенсивных экзотермических твердофазных реакций // Укр. хим. журн. – 2000. – Т.66. – № 7. – С.31-36.

Поступила в редакцию 12.03.2012