

И. И. ВОЛЬНОВ

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов.
М.: Наука, 1980. 160 с.

В монографии излагаются способы получения, свойства, реакционная способность и области применения перекисей, надперекисей и озонидов щелочных металлов, используемых в различных химических процессах, где необходимо иметь источник химически связанного кислорода в легко выделяющейся форме.

Книга предназначена для специалистов в области неорганической химии и технологии химической промышленности, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Табл. 11. Ил. 44. Библиогр. 1132 назв.

Ответственный редактор

доктор химических наук профессор

В. Я. Росоловский

До недавнего времени для определения понятия «неорганическое перекисное соединение» считалось достаточным указать на наличие пероксогруппы так называемого «кислородного мостика» —O—O—. Более подробное изучение строения и свойств ряда соединений, отвечающих этому понятию, начатое в 1930-х годах при деятельном участии советских ученых, показало, что термин «неорганическое перекисное соединение» применим к весьма обширному классу химических соединений. Они различаются по характеру связи не только между «кислородным мостиком» и атомами элементов, их образующих, но также и по характеру связи между атомами кислорода в самом мостике и могут быть разделены по этим признакам на 20 групп. Пероксогруппа не всегда служит мостиком между атомами элементов, образующих перекисное соединение, чаще всего она представлена молекулярными анионами кислорода (для щелочных и щелочноземельных металлов, например) или треугольным бидентатным лигандом для большинства переходных металлов.

В настоящей книге представлен обзор литературных данных о способах получения, свойствах, реакционной способности и областях применения группы перекисных соединений щелочных металлов, характеризующихся наличием в кристаллической решетке катионов Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ и анионов O_2^{2-} (перекисей), O_2^- (надперекисей), O_3^- (озонидов). В этих соединениях кислород находится в легко выделяющейся и активной форме, что обусловлено своеобразием характера его связи в их молекулах. Это и определяет возможность практического использования данных соединений в качестве источников химически связанного кислорода. Например, перекись натрия применяется за рубежом для отбеливания древесной массы, хлопчатобумажных, льняных и джутовых материалов, а также для получения надперекиси натрия и некоторых других перекисных соединений. Способность перекиси натрия образовывать при сплавлении растворимые в воде соединения широко используется в аналитической химии и в некоторых случаях для извлечения ряда металлов из руд.

Надперекиси примечательны тем, что реагируют с влагой и углекислым газом с выделением кислорода и поглощением эквивалентного количества CO_2 и поэтому представляют интерес как возможные регенераторы кислорода воздуха в условиях замкнутого цикла. Практическое использование неорганических пере-

кисных соединений особенно возросло в настоящее время в связи с развитием космических исследований и выполнением программ подводных и подземных работ, а также в связи с решением ряда задач по улучшению условий труда работников некоторых отраслей народного хозяйства, например шахтеров, по очистке окружающей среды от выбросов в атмосферу вредных веществ некоторыми химическими предприятиями, а также по обеззараживанию водоемов от болезнетворных бактерий и очистке сточных вод ряда производств.

Реакционная способность щелочных металлов по отношению к кислороду настолько велика, что большинство из них способно в определенных условиях образовывать не только кислородные соединения, в которых атомное соотношение кислорода к металлу равно единице, т. е. перекиси, или двум — надперекиси, но также высшие кислородные соединения, в которых это соотношение равняется трем, т. е. озониды. Озониды щелочных металлов не нашли пока практического применения, но являются весьма перспективными источниками кислорода и радикалов ОН при реакции с водой и некоторыми органическими соединениями.

Химия перекисных соединений имеет славные традиции в отечественной науке. Мировое признание получили идеи и работы по перекисям Д. И. Менделеева, П. Г. Меликишвили, Н. А. Баха, Л. В. Писаржевского, С. М. Танатара, И. А. Казарновского и других. В области химии перекисных соединений натрия, калия и редких щелочных элементов сотрудниками лабораторий НИФХИ им. Л. Я. Карпова и ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР, ранее руководимыми И. А. Казарновским и автором этой книги, были, например, впервые синтезированы надперекись натрия и озониды всех щелочных металлов, подробно изучены их физико-химические свойства, а также исследована реакционная способность надперекисей натрия, калия.

В настоящей книге материал расположен следующим образом: в начале идет описание способов получения и свойств перекисных соединений натрия и калия как более важных в прикладном отношении, а затем следует описание способов получения и свойств перекисных соединений редких щелочных элементов — лития, рубидия и цезия, практическое использование которых ограничено. Небольшая глава посвящена перекисным соединениям аммония.

Автор надеется, что ознакомление более широкого круга исследователей и практиков с фактическим материалом, изложенным в настоящей книге, будет способствовать дальнейшему развитию одного из разделов неорганической химии, который имеет теоретическую и прикладную значимость. Автор благодарит младших научных сотрудников Е. И. Латышеву, Г. П. Пилипенко и А. И. Вольнову за помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати.

Часть первая

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НАТРИЯ

Глава I

ПЕРЕКИСЬ НАТРИЯ Na_2O_2

Способы получения

В начале прошлого века Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар [1] заметили, что при сжигании металлического натрия в атмосфере кислорода образуется окисел, в котором содержание кислорода больше, чем в соединении Na_2O . Е. Миллон [2] тридцать лет спустя установил, что новому окислу отвечает формула Na_2O_2 . А. В. Гаркур [3] с особой тщательностью воспроизвел опыты упомянутых выше исследователей и получил чистую перекись натрия. В. Голт и В. Симс [4] обнаружили, что для успешного протекания окисления натрия кислородом необходимо наличие следов влаги, ибо совершенно сухой кислород с натрием не реагирует. В лабораторных условиях при дозированной подаче кислорода и небольших навесках металлического натрия при $240\text{--}360^\circ\text{C}$ можно получить 100%-ную Na_2O_2 [5].

Промышленный способ получения перекиси натрия был осуществлен Г. Кастнером [6] в конце прошлого века. Перекись натрия получают окислением расплавленного металлического натрия (т. пл. $97,5^\circ\text{C}$) в противотоке свободного от углекислого газа и избытка влаги воздуха. Применяют также смесь воздуха и кислорода. Температура в зоне реакции должна быть порядка $300\text{--}400^\circ\text{C}$. При действии кислорода на жидкий натрий при более низкой температуре образуется окись, а не перекись [7]. Последующие усовершенствования не изменили основы способа Кастнера, но было предложено много типов аппаратов, среди которых наиболее распространенными являются некоторые типы трубчатых или ретортных печей [8—14] и разминально-месильных машин [15]. Окисление натрия проводится в две стадии: в первой натрий окисляется при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ до окиси, во второй окись окисляется до перекиси при 350°C [16, 17].

Из рисунка 1 видно, что состав Na_2O_2 достигается в интервале температур $265\text{--}370^\circ\text{C}$ [18]. Реакция между окисью натрия и кислородом начинается при температуре около 200°C , и с повышением температуры скорость реакции резко увеличивается [19]. Значение ΔG_{298}° этой реакции оценено в $-30,9\text{ ккал/моль}$ [20]. При давлении кислорода меньше 10 мм рт. ст. и в интервале температур $200\text{--}250^\circ\text{C}$ скорость реакции мала, но резко увеличивается при 12 атм и 200°C [21].

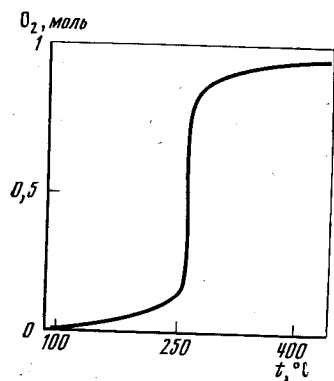


Рис. 1. Зависимость количества прореагировавшего кислорода от температуры реакции $2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}_2$ [18]

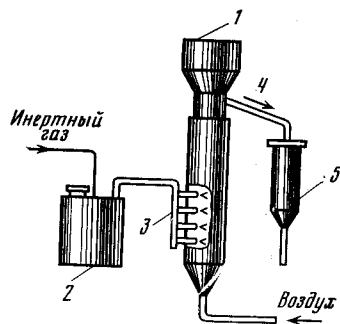


Рис. 2. Схема промышленной установки для получения перекиси натрия по способу кипящего слоя [25]

1 — реактор; 2 — бак с натрием; 3 — форсунка для подачи натрия; 4 — трубопровод для перекиси натрия; 5 — сборник перекиси натрия

В ряду щелочных металлов получение окисей M_2O из металла и кислорода характерно только для лития и натрия. В отличие от окиси натрия, окись лития не способна доокисляться до перекиси M_2O_2 . Реакция кислорода с металлическими калием, рубидием и цезием проходит, минуя стадии образования окиси. Образуются последовательно перекиси и надперекиси MO_2 . Получение окисей этих металлов осуществляется, как правило, восстановлением ими нитратов калия, рубидия и цезия.

Процесс окисления металлического натрия в указанных выше аппаратах протекает непрерывно и не требует отделения окиси натрия, полученной в первой стадии реакции. Поэтому для синтеза перекиси натрия в последние годы стали применять форсуночные аппараты [8, 22], с помощью которых распыленный металл окисляется непосредственно до перекиси. Форсуночным способом получают и надперекись калия KO_2 , однако при получении перекиси натрия степень распыления металла должна быть больше, так как натрий менее реакционноспособен по отношению к кислороду, нежели калий [17]. Чем больше степень распыления натрия, тем активнее он реагирует с кислородом. Например, было замечено [23], что при аварии ядерных реакторов, где жидкий натрий используется в качестве теплоносителя, в окружающей среде обнаруживаются, как следствие реакции натрия с кислородом воздуха, аэрозоли перекиси с величиной частиц около $1,6 \text{ мкм}$.

Согласно патенту [24], перекись натрия получают также окислением окиси натрия под давлением 5 атм смесью кислорода и инертного газа или воздуха в соотношении 2 : 3 при $350\text{—}490^\circ\text{C}$ с периодическим возобновлением газовой фазы до достижения

полноты реакции. Можно получить перекись натрия и по способу кипящего слоя. При этом расплавленный натрий вводится в кипящий слой окиси натрия, созданный током воздуха, очищенного от углекислого газа [8]. На рис. 2 представлена схема промышленной установки для проведения этого процесса [25].

Для получения высококачественной перекиси натрия американские фирмы [26—33] восстанавливают низкопроцентную перекись натрия, полученную окислением металлического натрия до окиси по реакции $2\text{Na} + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$. Смешение перекиси натрия с небольшими порциями металлического натрия (в количестве 1—10% от веса натрия) осуществляется в инертной атмосфере, увлажненной водяным паром, при $130\text{—}200^\circ\text{C}$. На воздухе смесь натрия и перекиси воспламеняется при температуре, близкой к температуре плавления металла, но это может произойти и в атмосфере аргона [34]. Количество водяного пара порядка 0,03—1,3% от веса натрия.

По советскому патенту [35] добавку металлического натрия к перекиси можно доводить до 30 вес. % и в качестве катализирующей добавки применять небольшие количества минерального масла. При повышении температуры до $260\text{—}350^\circ\text{C}$ компоненты смеси вступают в реакцию с образованием окиси натрия, которую окисляют кислородом до перекиси во вращающихся печах при $350\text{—}425^\circ\text{C}$. На рис. 3 представлена схема этого процесса. Перекись натрия просеивают, и продукт с частицами размером $-20 \pm \pm 40$ меш выводят из цикла. Фракцию $+20$ измельчают и вместе с фракцией -40 возвращают в цикл. Полученный продукт содержит 96—98% Na_2O_2 . Применением вращающихся печей достигается значительная экономия в производственной площади и затрате труда. Например, во вращающейся печи длиной 5 м и диаметром 2,5 м можно получить за сутки 9 т перекиси [36]. Восстановление перекиси натрия металлическим натрием используется также как самостоятельный способ получения чистой окиси натрия [18].

Предложен способ получения перекиси натрия путем нанесения пленки расплавленного натрия толщиной 1 мм на внешнюю поверхность стального цилиндра. Цилиндр нагрет до $450\text{—}575^\circ\text{C}$ и вращается с такой скоростью, чтобы пленка натрия находилась примерно в течение 15 мин в токе направленного на нее воздуха. Образующаяся перекись натрия снимается с цилиндра скребком [37]. Для получения окиси или перекиси натрия предложено также [38] окислять кислородом или воздухом, свободным от углекислого газа и подогретым до 250°C , парообразный натрий, получаемый в электролизере с применением свинцового катода и хлористого натрия в качестве электролита.

Получение окиси или перекиси достигается регулированием количества подаваемого пара натрия при постоянной подаче воздуха. Например, при подаче 164 кг/час воздуха и $122,4 \text{ кг/час}$ металлического натрия (в виде пара) образуются $207,5 \text{ кг/час}$ перекиси [39]. Перекись натрия может быть получена и в порах

твердой основы окислением в токе чистого кислорода металла, нанесенного, например, на окись магния [40].

Перекись натрия весьма агрессивна по отношению к металлам и загрязнение ее окислами железа нежелательно, поэтому при ее получении пользуются обычно реакторами из никелевых сплавов [41], покрытых графитом [8]. Последний инертен по отношению даже к расплавленной перекиси натрия [42]. Пользуются

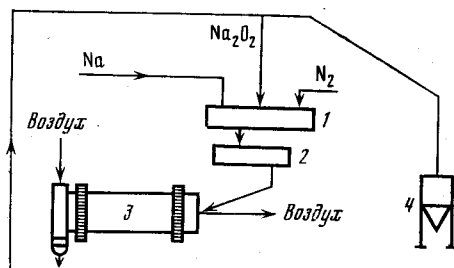


Рис. 3. Схема процесса получения перекиси натрия окислением окиси

- 1 — смеситель;
2 — зона восстановления;
3 — вращающаяся печь;
4 — сборник перекиси натрия

также вращающимися барабанами из листового железа, покрытого тонким слоем никеля [36]. Никель при красном калении довольно устойчив к действию перекиси натрия, а железо образует феррат Na_2FeO_4 [43]. Феррат натрия образуется даже при комнатной температуре, если действовать на железо перекисью натрия в токе углекислого газа [44]. Чугун также дает феррат при $500\text{--}550^\circ\text{C}$, а со смесью Na_2O_2 и NaOH — соединение красного цвета состава $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [45].

Никель со смесью перекиси и гидроокиси натрия образует при 750°C соединение состава $\text{Na}_2\text{Ni}_5\text{O}_{13}$ [45]. Следует отметить, что добавки перекиси натрия к гидроокиси натрия увеличивают коррозионную способность последней. В атмосфере кислорода коррозионная способность гидроокиси натрия больше, нежели в атмосфере азота, что обусловлено частичным образованием перекиси. Смеси гидроокиси и перекиси натрия корродируют металлы и в атмосфере азота [46], при $560\text{--}700^\circ\text{C}$ ими можно травить даже алмаз [47]. Расплавленная перекись натрия разрушает железные, никелевые, платиновые, серебряные и фарфоровые тигли. Разложение некоторых руд перекисью натрия в платиновой посуде допустимо лишь при температуре ниже 500°C [48, 49]. Это наглядно видно из рис. 4, где дана относительная потеря веса (в мг) стандартных тиглей из различного материала при нагревании в течение 10 мин в интервале температур $400\text{--}650^\circ\text{C}$ со стандартной навеской перекиси натрия 5 г. Разрушение платиновых тиглей, по-видимому, связано с образованием платината натрия [50].

Для реакторов, используемых для получения перекиси натрия, предложены мешалки из циркония [51], а в некоторых аналитических работах, проводимых с применением перекиси натрия при температуре выше 500°C , рекомендуют пользоваться циркониевыми тиглями [52, 53], хотя установлено, что цирконий взаи-

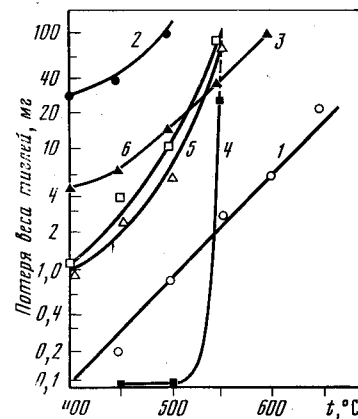


Рис. 4. Относительная потеря веса тиглей из различного материала при взаимодействии с расплавленной перекисью натрия до 650°C [50]

- 1 — цирконий; 2 — фарфор; 3 — серебро; 4 — платина; 5 — никель; 6 — железо

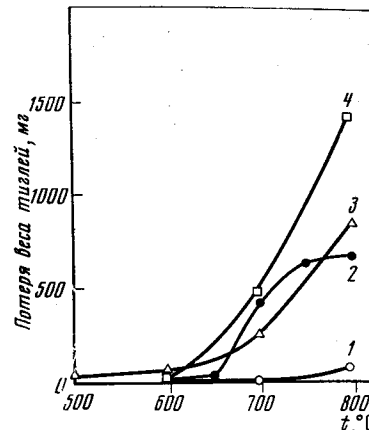


Рис. 5. Относительная потеря веса тиглей из различного материала при взаимодействии с расплавленной перекисью натрия до 800°C [56]

- 1 — цирконий; 2 — железо; 3 — фарфор; 4 — никель

модействует с перекисью натрия при температуре газовой горелки, если отношение металла к перекиси равно 1:30. При этом изделие из циркония теряет 4% своего веса в течение 2 час [54]. Металлический ванадий в тех же соотношениях и при той же температуре в течение 2 час полностью растворяется, а титан — в течение 10 мин [54].

Потеря веса германия при взаимодействии с расплавленной перекисью натрия составляет $54,2\text{ мг/см}^2$ [55]. На рис. 5 показана относительная потеря веса тиглей из различного материала при взаимодействии с расплавленной перекисью натрия при температуре выше 500°C в условиях, сопоставимых с данными рис. 4 [56]. Для получения монокристаллов перекиси натрия для рентгеноструктурного анализа путем закалки при температуре, близкой к точке плавления, были использованы тигли из окиси магния [57].

Согласно патенту [58], 98,7%-ную перекись натрия можно получить при окислении жидкой амальгамы натрия кислородом при 20°C . Наилучший выход достигается с амальгамой, содержащей 0,1% натрия [59], или с амальгамой, содержащей 0,4—1,5 мол.% натрия, при 40°C ; окисление ведут в течение 2 мин [60]. При этом образуется также около 10% надперекиси натрия NaO_2 . Если окисление амальгамы, содержащей 0,05—0,5 вес.% натрия, вести быстро и при температуре $0\text{--}35^\circ\text{C}$, то около 20% натрия превратится в надперекись, остальное — в перекись [61, 62]. При окислении амальгам, содержащих меньше 0,05% натрия,

перекисные соединения не образуются [63]. Использовать амальгамы, содержащие больше 5,4% натрия, невыгодно из-за их высокой точки плавления.

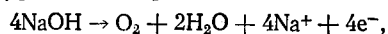
По мнению специалистов [64], способ получения перекиси натрия через его амальгамы сопряжен с большими расходами. Отделение перекиси натрия от ртути представляет огромные трудности. Кроме того, при достижении концентрации перекиси натрия около 50 вес.% начинается образовываться надперекись натрия, которая, распадаясь на перекись и кислород, катализирует окисление ртути до Hg_2O [65—67]. Только при ведении процесса окисления около 450°C и 50 мм рт. ст. или прекращении его, когда образуется примерно 50 вес.% перекиси, можно избежать образования закиси ртути [68]. Авторы патентов [59, 69] для извлечения перекиси натрия предлагают обрабатывать окисленную амальгаму 10%-ным водным раствором натриевой щелочи. При охлаждении получаемого раствора до 6°C выпадает октагидрат перекиси натрия $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

По данным патентов [70], из окисленных амальгам натрия можно получить растворы перекиси водорода, обрабатывая их смесью равных объемов 3%-ного раствора минеральной (преимущественно серной) кислоты и такого же раствора трибутилфосфата. В патентах [71] описана конструкция высокопроизводительных аппаратов для осуществления этой операции и возвращения ртути в цикл. По-видимому, получение перекиси натрия и в конечном итоге растворов перекиси водорода через амальгамы натрия будет экономически выгодно лишь тогда, когда спрос на хлор превысит спрос на каустик. Тогда можно будет использовать электролитические ячейки с катодом из ртутной амальгамы [67].

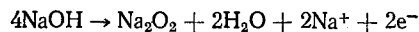
Предложено получать перекись натрия и анодным окислением амальгам натрия в жидком аммиаке [72]. О том, что перекись натрия образуется при окислении кислородом растворов металлического натрия в жидком аммиаке, сообщалось и ранее [73, 74].

Известны и другие реакции, по которым возможно получение перекиси натрия. По реакции $2\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na}$ перекись натрия образуется при 600°C [19]. Значение ΔG_{298}° этой реакции оценено в $+78,1 \text{ ккал/моль}$ [20]. При действии кислорода на NaOH при избыточном давлении в одну атмосферу и при 410°C получен препарат, содержащий лишь 5 вес.% перекиси натрия [75], а при действии кислорода, подвергнутого тлеющему разряду — препарат, содержащий 31 вес.% Na_2O_2 [76].

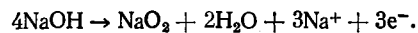
В зависимости от pH среды электрохимическое окисление расплавленной NaOH при 350°C протекает [77] в кислой среде по уравнению реакции



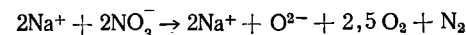
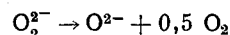
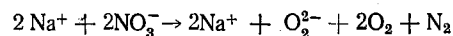
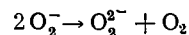
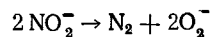
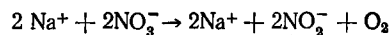
в щелочной среде — по уравнению



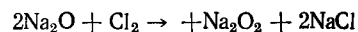
и в нейтральной среде — по уравнению



Наличие перекиси натрия, наблюдаемое [78] в продуктах разложения нитрата натрия при $750\text{—}800^\circ\text{C}$, может быть объяснено [79] протеканием следующих реакций:

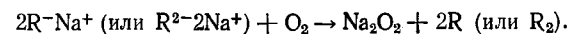


Предполагается [80], что и нитрит при термическом разложении дает перекись по уравнению реакции $2\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{NO}$. Перекись натрия образуется при действии хлора на окись натрия



через промежуточное образование гипохлорита натрия [20]. Она образуется также при термическом распаде перхсената Na_4XeO_6 при $200\text{—}400^\circ\text{C}$ [81].

Интерес представляет способ получения перекиси натрия, основанный на окислении производных органических соединений. Металлокетины были первыми веществами [82, 83], для которых наблюдалось образование перекиси натрия при действии кислорода по схеме



Бензофеноннатрий или бензофенондинатрий, а также подобные производные оксантрона, антрагидрохинона, бензгидрола, флуоренола и других соединений, растворенных в этиловом эфире, адсорбируют 0,5—1 моль кислорода с образованием перекиси натрия [84, 85]. Перекись натрия образуется также при окислении кислородом комплексов органических оснований с натрием типа $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Na}$ [86] и при окислении растворов ксантогидроля в смесях окиси сернистого диметила и третичного бутилового спирта, содержащих третичный бутилат натрия [87]. При самоокислении металларилов не образуются перекиси, а лишь фенолы и диарины [83, 88].

Среди способов, основанных на применении легко окисляющихся органических соединений, способ получения перекиси натрия окислением гидразобензола в присутствии алкоголята натрия уже вошел в производственную практику ряда зарубежных стран. Согласно патентам [89—91], азобензол в среде, например, этило-

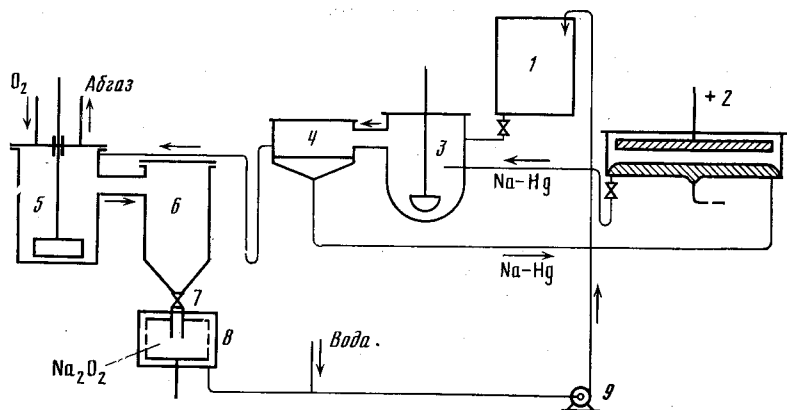


Рис. 6. Схема процесса промышленного получения перекиси натрия окислением кислородом раствора гидразобензола и алкоголята натрия [89]

1 — бак со спиртовым раствором азобензола; 2 — электролизер для получения амальгамы натрия; 3 — реактор для восстановления азобензола до гидразобензола амальгамой натрия и одновременного получения алкоголята натрия; 4 — отстойник для амальгамы натрия; 5 — реактор для окисления раствора гидразобензола и алкоголята натрия; 6 — промежуточная емкость для приема суспензии перекиси натрия в спиртовом растворе азобензола; 7 — кран; 8 — центрифуга; 9 — насос

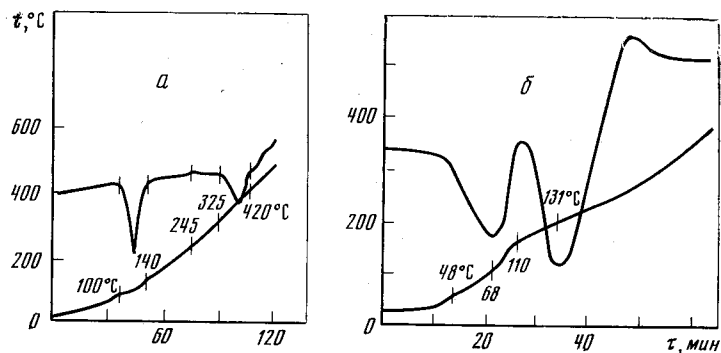
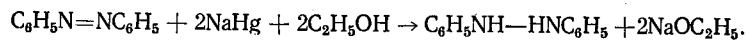


Рис. 7. Термограммы $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) [4] и $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б) [92]

вого спирта восстанавливается до гидразобензола амальгамой натрия с одновременным образованием этилата натрия по уравнению реакции



При последующем окислении смеси гидразобензола и этилата натрия молекулярным кислородом образуется перекись натрия, отделяемая фильтрованием. При этом регенерирующиеся азобензол и спирт возвращают в цикл:

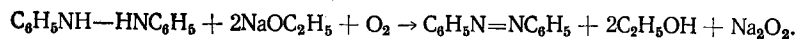


Схема промышленной установки получения перекиси натрия по этому способу представлена на рис. 6.

Получить перекись натрия подобно перекиси лития путем обезвоживания соединений $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, твердых фаз, возникающих в системе $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, не представляется возможным. Как видно из рис. 7, октагидрат перекиси натрия, плавясь при температуре около 50 и разлагаясь при 110°C в кристаллизационной воде, полностью теряет свой активный кислород, в то время как $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обезвоживается без разложения при 140°C. Соединение $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ теряет свой активный кислород при 60—65°C как из кристаллизационной перекиси водорода, так и из перекиси натрия [92, 93]. Однако следует отметить, что в патенте [94] утверждается возможность получения перекиси натрия из октагидрата, если осаждение последнего проводить высаливанием изобутиловым спиртом из водных растворов натриевой щелочи и перекиси водорода, охлажденных до 15°C, и его сушку проводить в течение 20 час при 85—90°C и остаточном давлении 30—50 мм рт. ст.

Приведенные выше сведения говорят о том, что вопрос о получении перекиси натрия непосредственно из его соединений с целью избежания этим путем дорогостоящего и сложного процесса выделения металлического натрия из гидроокиси не нашел еще удовлетворительного решения и является актуальным.

Меры предосторожности при работе с перекисью натрия и другими перекисными соединениями щелочных металлов

Перекись натрия и другие перекисные соединения щелочных металлов должны храниться как в лабораториях, так и на складах в заводской упаковке. На складах емкости с перекисными соединениями должны храниться в пожаробезопасном и вентилируемом помещении. В том же помещении нельзя хранить кислоты и горючие вещества. В помещении, где хранятся перекисные соединения щелочных металлов, должны находиться ящики с сухим песком или безводным углекислым натрием или натронной известью для использования их как средств тушения в случае пожара. Другими средствами тушения, такими, как вода или углекислый газ, пользоваться нельзя. В сухом виде перекисные соединения щелочных металлов не воспламеняются, но при соприкосновении с восстановителями — металлическими порошками, растворителями, органическими веществами, такими, как бумага, дерево, ветошь, особенно в присутствии влаги, скорость их разложения может быть настолько интенсивной, что может привести к взрыву емкостей или пожару.

На открытом воздухе перекисные соединения щелочных металлов жадно поглощают влагу и углекислый газ, поэтому после отбора нужного их количества необходимо проверить, чтобы емкости были снова тщательно закрыты. Для отбора проб как из больших, так и из малых емкостей следует пользоваться совком

из нержавеющей стали и обращать внимание на то, чтобы сосуд, в который отбирают пробу, был совершенно чистым и сухим, а также на то, чтобы при транспортировке и обращении тара не подвергалась ударам и при отборе из емкостей перекись не рассыпалась на лабораторный стол или на пол. В случае, если перекись рассыпалась, следует убрать основную ее массу совком и растворить в обильном количестве воды, а не вытирать сразу стол или пол влажной тряпкой.

При обращении с перекисями щелочных металлов необходимо одевать резиновые перчатки или перчатки из полихлорвинила и защитные очки, а при обращении с большими их количествами — полихлорвиниловый фартук. Если перекись пылевидная, а не гранулированная, то следует защитить дыхательные пути респиратором или многослойной марлевой повязкой. Те же предосторожности личной защиты следует соблюдать при обращении с водными растворами перекисей щелочных металлов. Как для сухих перекисей, так и для их растворов следует избегать применения сосудов и переходных трубок из меди, бронзы, алюминия и его сплавов, а пользоваться сосудами и переходными трубками из нержавеющей стали, керамики, эмалированного железа, стекла.

Методика химического анализа

Перекись натрия содержит 20,5 вес. % активного кислорода. Его определение проводится обычно перманганатометрически. Поскольку растворение перекиси натрия в воде сопровождается значительным тепловым эффектом ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + 34 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ [95]) и, кроме того, образующаяся при этом перекись водорода в щелочной среде разлагается на воду и кислород, то наилучшие результаты анализа достигаются при титровании охлажденного раствора в кислой среде (H_2SO_4) и в присутствии сернистого магния. По рекомендуемой автором статьи [96] методике, 0,15—0,20 г перекиси натрия растворяют в 50 мл воды, в которых предварительно был растворен 1 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Раствор до титрования 0,1N раствором перманганата калия подкисляют 2N раствором серной кислоты. Натрий можно определять любым из способов, рекомендованных руководствами по аналитической химии, но обычно достаточно определить его в виде окиси ацидометрически.

Следует учесть, что основными примесями перекиси натрия являются гидроокись и карбонат. Последний определяют весовым путем по Фрезениусу [97]. Простыми расчетами устанавливают долю окиси натрия, связанной с активным кислородом, с ионом CO_3^{2-} и окись, присутствующую в виде гидроокиси. Ацидометрическое определение общей щелочности производят после полного разложения перекиси водорода, образующейся по приведенной выше реакции, кипячением раствора, так как перекись может разрушать индикатор. Примеси хлоридов, фосфатов, суль-

фатов и азотсодержащих соединений определяют по методикам, рекомендованными В. Коллинсом [98] и Е. Уйчерсом [99].

Определение воды в перекиси натрия можно осуществить, по мнению автора статьи [100], с помощью реактива Фишера, однако, по наблюдениям автора данной книги, количество SO_2 , рекомендованное Фишером, не обеспечивает полное связывание воды. Перекись может содержать и примесь металлического натрия, что весьма нежелательно, и примесь надперекиси натрия NaO_2 . Надперекись определяют по Сейбу [101], о чем подробнее будет изложено в главе, посвященной анализу надперекисей, или обработкой навески этиловым спиртом, содержащим 10 г воды на 100 мл спирта [102]. Последним способом можно определить и наличие металлического натрия, если примесь надперекиси отсутствует [103].

Физико-химические свойства и реакционная способность

Перекись натрия бесцветна. Техническая перекись натрия имеет слабо-желтую окраску, что обусловлено наличием примеси надперекиси [104, 105]. Перекись натрия существует в трех модификациях: $\text{Q-Na}_2\text{O}_2$ устойчива при температуре жидкого воздуха, Na_2O_2 (I) устойчива до 512°C и Na_2O_2 (II) устойчива в интервале от 512°C до точки плавления (596°C) [106—108].

Плотность Na_2O_2 (I) равна $2,60 \text{ г/см}^3$ [109]. Элементарная ячейка гексагональная (искаженная), с периодами $a=6,207 \pm 0,004$, $c=4,471 \pm 0,003 \text{ Å}$; $Z=3$ [106]. Расстояние O—O $1,495 \text{ Å}$ [109]; рентгеновская плотность $2,62 \text{ г/см}^3$; молекулярный объем $30,0 \text{ см}^3$; пространственная группа D_{3h} [109]. На рис. 8 представлено схематическое изображение кристаллической решетки перекиси натрия. Значение энергии решетки оценено в $551,8 \text{ ккал/моль}$ [110]. ИК-спектр перекиси натрия не дал особых указаний относительно ее строения [111, 112], но применение лазерной Раман-спектроскопии [113, 114] позволило определить характеристические частоты валентных колебаний O—O , равные 737 ± 1 и 794 см^{-1} . УФ-спектр технической перекиси натрия показал наличие примеси надперекиси натрия [115].

Для реакции $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ $\Delta Z_{298}^\circ = -112 \text{ ккал/моль}$ [116]; $\Delta H_{298}^\circ = -122 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$ [95], $\Delta S_{298}^\circ = -25,4 \text{ э. е.}$ [116]. В справочнике [117] приведены значения ΔH и ΔZ для интервала температур $298—1500^\circ\text{K}$. Удельная теплоемкость перекиси натрия $C_{p, 298} = 21,35 \text{ ккал/град} \cdot \text{моль}$ [118]. Значения теплоемкости при более высоких температурах приведены в статье [119]. Изменение теплоемкости с температурой подчиняется уравнению $C_p = 16,7 \pm 15,6 \cdot 10^{-3}/T$ [120]. Энтропия перекиси натрия $S_{298}^\circ = 22,6 \pm 0,3 \text{ э. е.}$ [118]. Перекись натрия диамагнитна, $\chi_m \cdot 10^{-6} = -28,1$ [121].

Перекись натрия, по данным [119], плавится при температуре выше 596°C . По данным авторов работы [122], ее температура

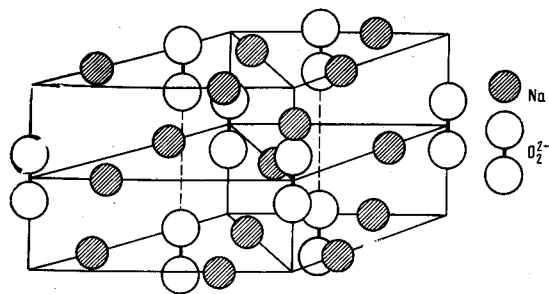
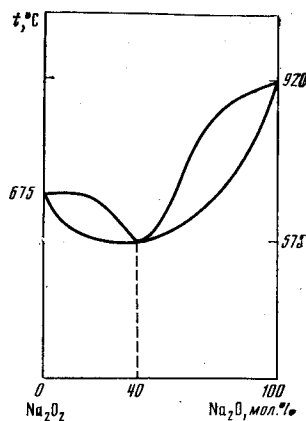


Рис. 8. Схематическое изображение кристаллической решетки Na_2O_2 [109]

Рис. 9. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [123]



плавления 675°C . При нагревании диссоциация наступает до плавления. Она начинает терять кислород уже при $311-400^\circ\text{C}$. При 514°C упругость диссоциации перекиси натрия составляет 9 мм рт. ст. [123]. Она начинает бурно разлагаться при 540°C и полностью отдает свой активный кислород, по данным [116], при $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ и 636°C . Однако авторы [122] наблюдали, что расплавленная при 920°C окись натрия, получаемая из перекиси, содержала еще 7 вес. % перекиси.

Эффект на кривой нагревания перекиси натрия, наблюдаемый при 510°C , был приписан плавлению [124, 125], но, по данным [106, 119], его следует отнести к превращению гексагональной модификации Na_2O_2 (I) в модификацию Na_2O_2 (II). Поскольку перекись натрия при нагревании выделяет кислород, должно было бы иметь место равновесие $\text{Na}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, которое, однако, не наблюдается. Тем не менее на основе термического исследования системы $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ авторы [123] пытались построить приближенную диаграмму состояния, изображенную на рис. 9. Из этой диаграммы следует, что перекись натрия образует, по-видимому, с продуктом ее диссоциации — окисью натрия — непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 575°C при достижении 40 мол. % Na_2O .

Коэффициент термического расширения перекиси натрия равен $(2,84 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ в интервале температур $15-450^\circ\text{C}$ [111, 112]. Расплав перекиси натрия проводит электричество [126]. Перекись натрия растворяется при 600°C в смеси $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$, содержащей соответственно 46,5, 11,5 и 42 мол. % этих солей [127]. В табл. 1 приведены физические свойства Na_2O_2 и для сопоставления — свойства других перекисей щелочных металлов.

Таблица 1. Физико-химические свойства перекисей щелочных металлов

Свойство	Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2
Содержание активного кислорода, вес. %	34,8	20,5	14,5	7,9	5,4
Плотность, г/см^3	2,363	2,60	2,40	3,65	4,74
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	—	596	—	570	594
Температура полного разложения на окись и кислород, $^\circ\text{C}$	340	636	—	—	640
ΔH_{298}° , ккал/моль	-152 ± 4	$-122 \pm 1,2$	$-118,5 \pm 1$	$-101,5 \pm 10$	-96 ± 15
ΔZ_{298}° , ккал/моль	$-136,5 \pm 4,5$	—112	-102 ± 11	$-86,5 \pm 11$	$-79,5 \pm 17$
ΔS_{298}° , э.е.	—26	—25,4	(—27)	(—27,5)	(—28,2)
Энергия решетки, ккал/моль	619,4	551,8	505,3	484,0	465,5
Заряд на M^+	—	0,70	—	—	—
Заряд на O^-	—	—0,70	—	—	—
Сингония	Гексагональная	Гексагональная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Расстояние $\text{M}-\text{O}$, Å	—	2,31	2,66	2,84	2,95
Параметры кристаллической решетки, Å	—	2,46	2,74	2,85	3,09
a	$3,142 \pm 0,005$	$6,207 \pm 0,004$	6,736	4,201	4,322
b	—	—	7,001	7,075	7,517
c	$7,650 \pm 0,005$	$4,471 \pm 0,003$	6,479	5,983	6,430
$\nu (\text{O}-\text{O})$, см^{-1}	790	736 и 794	762	782	—

Примечание. Цифры в скобках — оценочные данные.

Перекись натрия, реагируя с жидкой водой, выделяет кислород и образует раствор натриевой щелочи, но в определенных условиях она может образовывать с водой соединение состава $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которое было впервые получено А. Гаркуром [3]. Октагидрат в настоящее время производят в промышленном масштабе. В лабораторных условиях октагидрат перекиси натрия получают взаимодействием растворов гидроокиси натрия и перекиси водорода при 0°C с последующим высаливанием этиловым спиртом [92, 128], окислением кислородом раствора гидроксил-аммина в 3%-ном спиртовом растворе гидрата окиси натрия [129, 130], гидратацией перекиси натрия в мягких условиях, смешением перекиси натрия с расчетным количеством воды в инертном растворителе (керосине, четыреххлористом углероде) [131—133].

Область существования $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ прослежена авторами [92, 134—137] в температурных пределах от $+40^\circ\text{C}$ [135] и до -67°C [136, 137]. Образование октагидрата наблюдается при незначительном содержании перекиси водорода в растворе и до 15 вес. % при 0 и 10°C . При 40°C верхний предел его существования 6,7 вес. % H_2O_2 (рис. 10) [135]. При $18,2^\circ\text{C}$ растворимость октагидрата в воде составляет 30,3 вес. % [134]. Эвтектической точке лед — октагидрат отвечает температура $-4,8^\circ\text{C}$ и содержание 19,2 вес. % $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Конгруэнтность растворения октагидрата в воде сохраняется до температуры $51,2^\circ\text{C}$. Растворимость Na_2O_2 в воде с повышением температуры увеличивается [135]:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40
Na_2O_2 , вес. %	8,039	9,938	12,098	14,596	17,377

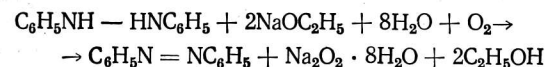
Данные автора [135] были использованы [138] для установления максимально допустимой концентрации NaOH в процессе электролитического получения перекиси водорода катодным восстановлением кислорода с целью избежать образования перекиси натрия, окклюдирющей поры угольного катода.

Октагидрат перекиси натрия плавится при 42°C [139]. При плавлении в кристаллизационной воде происходит гидролиз с образованием перекиси водорода и разложением ее в щелочной среде. Выделяющийся кислород при этом сохраняет перекисную связь, что было доказано изотопным методом [140].

Октагидрат перекиси натрия кристаллизуется в виде гексагональных пластинок моноклинной системы (рис. 11). Параметры решетки $a=13,52$, $b=6,46$, $c=11,51$ Å. Плотность $1,61 \text{ г/см}^3$. Рентгеновская плотность $1,57 \text{ г/см}^3$, $\beta=110^\circ 31'$. Пространственная группа $C2/c$ № 15 [141, 142]. Методом лазерной Раман-спектроскопии установлено, что характеристическая частота валентных колебаний связей $\text{O}-\text{O}$ в $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ равна 842 см^{-1} . В самом ионе O_2^{2-} она равна около 800 см^{-1} [114]. Приведенное в статье [113] значение $\nu=870 \text{ см}^{-1}$ отнесено к соединению $\text{NaOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

способ получения которого, однако, вообще не описан в литературе, в том числе и в статье [113].

Промышленный способ получения октагидрата перекиси натрия основан на реакции окисления кислородом смеси гидразобензола и алкоголята натрия в присутствии необходимого количества воды [143, 144] по реакции



с возвращением в цикл азобензола и спирта, так же как и при получении безводной перекиси натрия [91]. По этому способу в Куусанкоски (Финляндия) работал завод с суточной производи-

Рис. 10. Изотермы растворимости системы $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ по данным [134] (пунктирная линия) и [135] (кривые 1—5)

$t, ^\circ\text{C}$: 1—0; 2—10; 3—20; 4—30; 5—40

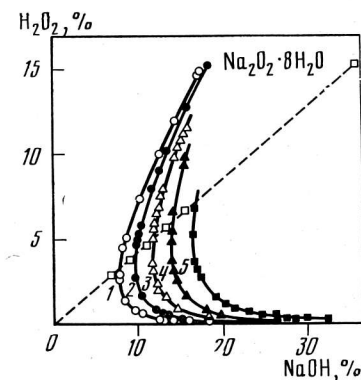
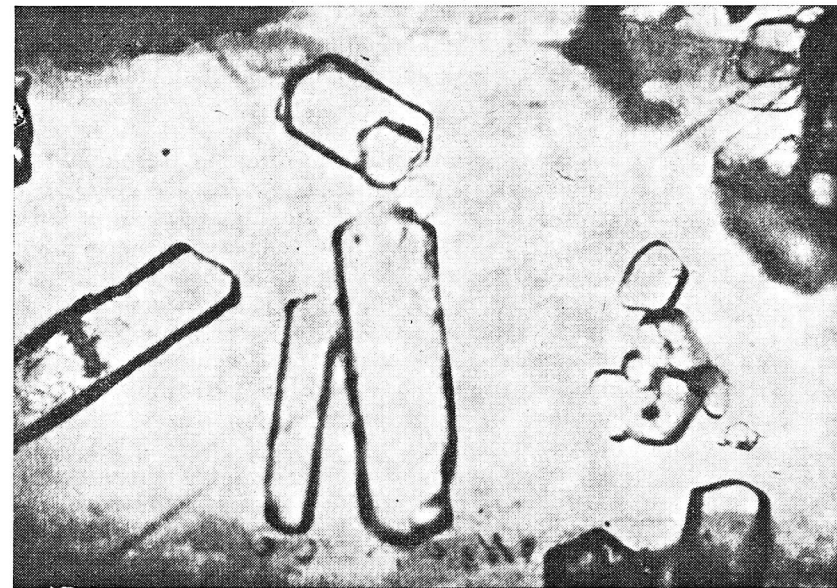
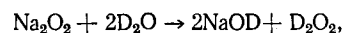


Рис. 11. Кристаллы $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\times 475$)

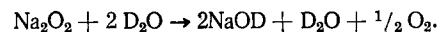


тельностью 14 т. Так как октагидрат перекиси натрия заметно разлагается при хранении, для его стабилизации предложено промывать его после отделения от маточного раствора фильтрованием одной из следующих жидкостей: серным эфиром, диоксаном, тетрагидрофураном, ацетонитрилом, изопропиловым эфиром, хлороформом [145], или смешивать его с 0,05—5% по весу сульфата, нитрата, пирогосфата, окиси магния или станната натрия, или опрыскивать его водными растворами этих веществ, до того как подвергать его осушке. Например, кристаллы октагидрата перекиси натрия, опрысканные 0,1%-ным раствором сернокислого магния, после месячного хранения потеряли 2,98% активного кислорода, тогда как не обработанные раствором магниевых солей кристаллы потеряли 26,9% активного кислорода [146]. Предложено также покрывать кристаллы октагидрата смесью гидроксипропилцеллюлозы и шеллака [147].

Известно также соединение $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$ [111]. Реакцию перекиси натрия с D_2O используют и для получения NaOD [148]. При температуре ниже 10°C реакция перекиси натрия с D_2O подчиняется уравнению



а при температуре выше 80°C [149] — уравнению



По первому уравнению практически из 15,5 г перекиси натрия и 100 г окиси дейтерия можно получить раствор, содержащий 16,4 г NaOD и 7,2 г перекиси дейтерия [150].

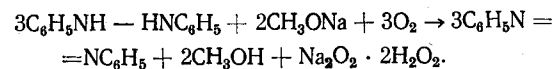
Октагидрат перекиси натрия реагирует при $0\text{—}30^\circ\text{C}$ с углекислым газом при дозированной подаче его и одновременном удалении воды с образованием пероксокарбоната натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, а выше этой температуры — с образованием карбоната натрия и выделением кислорода [151].

При длительном хранении над серной кислотой в вакуум-эксикаторе восьмиводный кристаллогидрат теряет 6 молекул воды и переходит в двуводный кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [152]. Дегидратация $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проходит при 20°C и остаточном давлении 0,3—1,5 мм рт. ст. [142]. Кристаллическая решетка $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тетрагональная с параметрами $a=8,75$ и $c=3,73$ Å. Пространственная группа $P4/m$ [142]. Плотность равна $1,98 \text{ г/см}^3$. Дигидрат перекиси натрия плавится при 65°C и разлагается с полным выделением активного кислорода при $70\text{—}85^\circ\text{C}$ [153]. Изотопным методом показано [154], что при нагревании октагидрата выделение кислорода начинается только при достижении состава $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

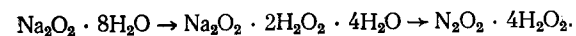
Перекись натрия, реагируя с растворами перекиси водорода концентрации выше 30 вес. % при 0°C и выше, образует тетрагидрат дипероксигидрата перекиси натрия $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [92, 136, 137]. Сообщалось [155] и о возможности получения гидрата пероксигидрата состава $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, однако он не был

обнаружен при изучении системы $\text{NaOH—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ [136, 137]. Это соединение при взаимодействии с углекислым газом образует пероксигидрат углекислого натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Известно соединение $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, которое можно получить либо обезвоживанием тетрагидрата дипероксигидрата [92], либо взаимодействием метилата натрия с перекисью водорода [156—158]. Дипероксигидрат перекиси натрия получают так же, как и перекись натрия, окислением смеси гидразобензола и метилата натрия, но в этом случае соотношение гидразобензол : метилат : кислород равно 3 : 2 : 3, а не 1 : 2 : 1 [158, 159]. Реакция протекает по схеме



При нагревании $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ его кристаллизационная перекись водорода разлагается при 157°C [157]. При нагревании в вакууме 10 мм рт. ст. при $70\text{—}120^\circ\text{C}$ образуется смесь перекиси, надперекиси и гидроокиси натрия [157, 158]. Кристаллографические константы $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$: $a=10,74 \pm 0,03$, $c=8,43 \pm 0,05$ Å, $\beta=71^\circ 12' \pm 24'$; плотность $2,18 \text{ г/см}^3$; пространственная группа $C2/c$ № 15 [142]. В системе $\text{NaOH—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ в области высоких концентраций перекиси водорода обнаружен [137] новый пероксигидрат состава $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ с плотностью $1,40 \text{ г/см}^3$. Интересно отметить, что при переходе к этому соединению от предшествующих ему в системе фаз, по мере увеличения концентрации перекиси водорода, наблюдается определенная закономерность: две молекулы кристаллизационной воды замещаются на одну молекулу перекиси водорода [137]:



В тройном соединении $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ перекись водорода и вода присутствуют в том же соотношении, в котором они находятся в двойном соединении $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [137]. В тройном соединении $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и в пероксигидратах некоторых солей [160, 161] подобная закономерность сохраняется. Интересно также отметить, что при возрастании числа присоединенных молекул кристаллизационной воды или кристаллизационной перекиси водорода к молекуле перекиси натрия ее плотность ($2,60$) уменьшается (г/см^3): $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $1,98$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $1,61$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ $2,18$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ $1,40$.

По данным патента [162], перекись натрия способна образовывать молекулярные соединения не только с водой, но и с некоторыми неорганическими и органическими кислотами, например $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Эти соединения якобы образуются при смешении исходных веществ в четыреххлористом углероде с последующим упариванием растворителя. Достоверность этих данных семидесятилетней давности никем не проверялась. Также недостаточно надежно идентифицированы молекулярные соединения гидроокиси натрия с

перекисью водорода, образующиеся, по [163, 164], при окислении молекулярным кислородом суспензии гидрата окиси натрия в этил-2-антрагидрохиноне, растворенном в смеси ксилола и ацетата метилциклогексила.

Реакции перекиси натрия с водяным паром и углекислым газом

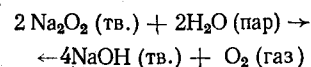
С совершенно сухой двуокисью углерода сухая перекись натрия не реагирует. Реагируя с влагой и углекислым газом воздуха, она образует гидроокись и карбонат натрия и выделяет кислород. По этой причине она являлась одним из наиболее распространенных компонентов смесей, употребляемых для регенерации воздуха в изолированных от внешней среды помещениях и в дыхательных аппаратах изолирующего типа [165].

Скорость реакции перекиси натрия с углекислым газом в присутствии водяного пара зависит от мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_2$. В присутствии катализатора MnO_2 максимальная скорость реакции с CO_2 наблюдается при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_2=2:1$ [166]. Влагой и CO_2 перекись натрия адсорбирует при комнатной температуре и до $140\pm 10^\circ\text{C}$. Выше этой температуры и вплоть до 850°C смесь перекиси и продуктов ее реакций, продолжая взаимодействовать с CO_2 , теряет влагу. Выше 850°C образующийся углекислый натрий начинает разлагаться [139, 167, 168].

Гидрат окиси натрия и углекислый натрий являются почти всегда примесями перекиси натрия. Изучением процессов, протекающих при взаимодействии перекиси с этими веществами, показано, что она не реагирует при нагревании с совершенно сухим углекислым натрием [169]. Диаграмма плавкости (рис. 12) $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ [170] характеризуется наличием двух эвтектик при 560°C и 30 вес. % Na_2CO_3 и при 580°C и 45 вес. % Na_2CO_3 . Последняя эвтектика, возможно, обусловлена диссоциацией Na_2O_2 на 2Na^+ и O_2^{2-} . Взаимодействие с безводным гидратом окиси натрия начинается при температуре плавления гидроокиси (300— 310°C).

Перекись, взаимодействуя с расплавленной гидроокисью, выделяет кислород, при этом расплавленная гидроокись растворяет до 15 мол. % окиси, образующейся при распаде перекиси натрия [171]. Гомогенная фаза, образующаяся в результате указанного выше процесса, отвечает твердому раствору окиси в гидроокиси. Избыточное количество перекиси натрия разлагается при дальнейшем повышении температуры. При наличии в смеси $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaOH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а также при недостаточной изоляции от влаги наблюдается разложение перекиси натрия с выделением кислорода соответственно при 60 и 170°C [171]. С бикарбонатом натрия перекись натрия не реагирует. Взаимодействие начинается при 100°C с продуктами разложения NaHCO_3 , т. е. H_2O и CO_2 [172].

Кинетика реакции перекиси натрия с водяным паром



изучена [173] в интервале температур $125\text{—}200^\circ\text{C}$ и при начальном давлении водяного пара $10\text{—}70$ см рт. ст. В интервале $10\text{—}30$ см рт. ст. конечное давление в системе равно точно половине начального давления водяного пара. При давлении $50\text{—}70$ см рт. ст. и 125°C конечное давление больше половины начального давления водяного пара. Из этого авторы [173] заключают, что приведенная выше реакция проходит через стадию образования промежуточного соединения — гидроперекиси натрия — по уравнению $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOON} + \text{NaOH}$. При этом при избытке перекиси натрия и 150°C при соотношении Na_2O_2 (эксп.) : Na_2O_2 (стех.) = 1,89 образуется до 11 мол. % гидроперекиси.

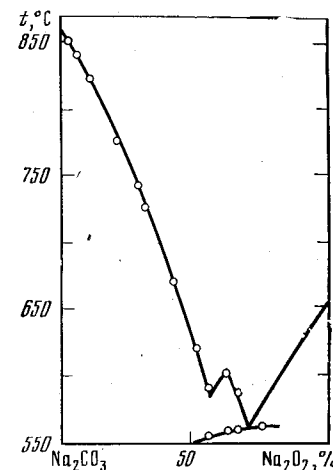


Рис. 12. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{O}_2$ [170]

Гидроперекись натрия

О существовании гидроперекиси натрия сообщалось не только на основании изучения приведенной выше реакции перекиси натрия с водяным паром [173], но и других реакций. Например, при окислении бензгидролята натрия кислородом в среде бензола или петролейного эфира, по данным [174, 175], гидроперекись натрия образуется по реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONaC}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{NaOON}$ с выходом гидроперекиси 95% и фенола 98%. Соединение NaOON устойчиво до 70°C , выше этой температуры оно разлагается по схеме $2\text{NaOON} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{O}_2$. Другие алколяты ароматического ряда в сопоставимых условиях тоже образуют, по [176], гидроперекись натрия, но с меньшим выходом.

При взаимодействии этилата натрия с перекисью водорода образуется соединение, которому на основании того, что оно, реагируя с углекислым газом, образует кислую соль пероксомоноугольной кислоты NaHCO_4 [156], была приписана формула NaOON . Следует, однако, отметить, что, несмотря на то что в литературе пишут о возможности существования гидроперекиси натрия в твердом виде с 1894 г. [177], достоверных сведений об истинной природе этого соединения, которое можно рассматривать и как пероксигидрат $\text{Na}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$, нигде не приводилось. В частности, совершенно отсутствуют данные об его структуре.

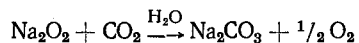
Структура подобных соединений известна только для NH_4OON [178].

И. Тафел [177] сообщил, что при действии абсолютированного спирта на перекись натрия образуется соединение эмпирического состава NaOON . И. Д'Анс и В. Фридрих [179] подтвердили, что в полученном таким образом соединении соотношение $\text{Na} : \text{O}_{\text{акт}}$ действительно близко к единице. Однако такое же соотношение характерно и для соединения $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. С другой стороны, при взаимодействии алкоголята натрия с 98%-ной перекисью водорода в среде эфира, где следовало ожидать образования того же соединения, было получено соединение валового состава $\text{NaOON} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, где соотношение $\text{Na} : \text{O}_{\text{акт}} = 1,5$. Поэтому авторы [179] предположили, что NaOON является метастабильной формой полученного ими соединения. Следует также отметить, что, как мы видели в предыдущем разделе [92], к такому же составу привела [180] осушка тройного соединения $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, синтезированного [181] при испарении раствора перекиси водорода, содержащего натриевую щелочь.

Наличие гидропероксильного иона OON^- и, следовательно, NaOON в водных растворах перекиси водорода, содержащих NaOH , было достаточно убедительно показано электрохимическими измерениями [182, 183] и снятием спектров комбинационного рассеяния растворов, в которых соотношение $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1$ [184, 185]. Следовательно, в растворе устойчивой является гидроперекисная форма, а в твердом состоянии, по данным [184, 185], пероксигидратная. Остается все же неясным вопрос о возможности выделения NaOON из неводных растворов или об ее образовании при действии водяного пара на перекись натрия.

Использование перекиси натрия как генератора кислорода и для регенерации состава воздуха в замкнутом цикле

Как упоминалось выше, перекись натрия являлась одним из наиболее распространенных компонентов смесей, употребляемых для регенерации воздуха в изолированных от внешней среды помещениях и в дыхательных аппаратах изолирующего типа [165, 186], так как она реагирует по уравнению



с влагой и углекислым газом с выделением 143 л/кг кислорода и поглощением 287 л/кг CO_2 . Под названием оксилит S она применялась в Англии для дыхательных аппаратов изолирующего типа с 1906 г. [187]. Кроме оксилита S, применяли и оксилиты PS и PPS состава $\text{KO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}_2$ и $2\text{KO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}_2$, получаемые окислением кислородом жидких сплавов натрия и калия [188]. Применение как перекиси натрия, так и ее сплавов с KO_2 было предложено в 1898 г. французским ученым Ж. Жобером [189]. Опи-

сание первых дыхательных аппаратов — пневматогенов, используемых для горноспасательных работ — можно найти в книге [190].

В настоящее время применение перекиси натрия для этой цели ограничено, так как она вытесняется более мощными по выделению кислорода и емкости по CO_2 препаратами на основании надперекиси калия KO_2 и натрия NaO_2 , но в отдельных случаях ее применение как генератора кислорода может оказаться более выгодно, чем надперекисей, из экономических соображений.

Для использования перекиси натрия в дыхательных аппаратах изолирующего типа необходимо иметь ее в виде гранул, обладающих повышенной пористостью. Гранулирование перекиси натрия можно осуществить при ее получении во вращающихся печах. Величина зерен определяется скоростью вращения печи [191, 192]. Гранулирование можно осуществить и другими способами, подвергая, например, перекись натрия прессованию с последующим дроблением в шаровой мельнице и просеиванием с отбором нужной фракции. В патенте [193] рекомендуют использовать гранулы диаметром 6—12 мм, полученные дроблением прессованной под давлением 180 кг/см² смеси 80 ч. перекиси натрия и 20 ч. надперекиси калия.

Для облегчения процесса выделения кислорода и поглощения углекислого газа перекисью натрия при ее взаимодействии с выдыхаемым человеком воздухом к перекиси натрия добавляют небольшие количества катализаторов и воды (в виде кристаллогидратов). Весьма активную по отношению к влаге и углекислому газу перекись натрия получают окислением кислородом металлического натрия, содержащего около 0,1 вес.% никеля или ванадия, хрома, кобальта, марганца, меди, редких металлов [194]. В качестве активаторов к перекиси натрия можно также добавить окиси указанных выше элементов, полученные при дегидратации их коллоидальных гидроокисей [195].

В патенте [196] рекомендуют смешивать пылевидную перекись натрия с сульфатом марганца в количестве 3% от веса перекиси, прокаливать эту смесь в течение полутора часов при 300—400°С и подвергать полученный сплав гранулированию. В патенте [197] рекомендуют нагреть смесь пылевидной перекиси натрия и гидрата гидроокиси натрия при температуре несколько выше точки плавления последнего (~64°С) и гранулировать полученный таким образом сплав.

Фирма Дегусса [198] рекомендует смешивать 100 ч. пылевидной перекиси натрия с 10—15 ч. воды при низких температурах. Получаемый гидрат перекиси натрия, содержащий от 1/3 до 1 моля воды, нагревают, формуют и гранулируют. По патентам [199, 200] в суспензию пылевидной перекиси натрия в четыреххлористом углероде (100 ч. перекиси на 4—8 ч. четыреххлористого углерода) добавляют при 30—40°С необходимое количество воды, в виде октагидрата перекиси натрия (4—8 ч. послед-

него на 100 ч. Na_2O_2) с расчетом на образование дигидрата перекиси натрия. Четыреххлористый углерод удаляют затем испарением в вакууме. В этих же патентах рекомендуют добавлять к перекиси натрия в качестве катализатора оксихлорид меди $\text{CuCl} \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,5—2 вес. ч. на 100 вес. ч. перекиси натрия. По данным патента [201], целесообразно добавлять к перекиси натрия борную кислоту или бораты. В патентах [202, 203] приведен ряд составов регенеративных средств на основе перекиси натрия:

- 1) Na_2O_2 130 ч., NaOH 7 ч., CaO 45 ч.;
- 2) Na_2O_2 60 ч., $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 9 ч., $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,5 ч.;
- 3) Na_2O_2 30 ч., $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 ч., LiOH 2 ч., Ca(OH)_2 0,5 ч., CuO 0,4 ч.;
- 4) Na_2O_2 60 ч., $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,5 ч., Ca(OH)_2 1 ч., MnO_2 0,7 ч.;
- 5) Na_2O_2 65 ч., $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 6,5 ч., $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 3,2 ч., $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,7 ч.;
- 6) Na_2O_2 65 ч., $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 9,5 ч., Ca(OH)_2 1 ч., NiO 0,7 ч.

Соли и окислы тяжелых металлов играют при этом роль катализаторов выделения кислорода, а гидроокиси улучшают значение коэффициента регенерации (отношение выделяемого кислорода к поглощаемой CO_2) и структуру регенеративного средства. Описание некоторых дыхательных аппаратов, в которых использовалась перекись натрия, приведено в статьях [204, 205]. В работе [206] рекомендован состав гранул, применяемых в респираторах для защиты органов дыхания на некоторых производственных объектах (в %): MgO 60, Na_2O_2 20, KO_2 20. На рис. 13 приведена схема аппаратуры для определения так называемой «функциональной активности» перекисей щелочных металлов, т. е. способности выделять кислород при поглощении углекислого газа [207]. Описаны [208, 209] и более современные варианты подобной аппаратуры, снабженной автоматическими анализаторами кислорода и CO_2 .

Перекись натрия не утратила своего значения в качестве источника кислорода при действии на нее воды или при нагревании в смеси с другими генераторами кислорода, такими, например, как хлораты и перхлораты. Описание приборов для использования перекиси натрия или ее смесей для получения кислорода при действии воды можно найти в патенте [210], где используется чистая Na_2O_2 , или в патенте [211], где используется смесь, содержащая 20 вес. % Na_2O_2 и 80 вес. % KO_2 в виде таблеток весом 2,5 г каждая, диаметром 1,2 см и с насыпным весом 1,2 г/см³. В последнем случае получаемый раствор щелочи можно использовать для поглощения углекислого газа, осуществляя так называемый процесс раздельной регенерации воздуха. Указанная смесь обладает хорошим коэффициентом регенерации, близким к единице.

В патенте [212] приведен один из многочисленных примеров смесей перекиси натрия и других компонентов для получения кислорода при нагревании (в вес. %): Na_2O_2 50, BaO_2 25, BaFeO_4

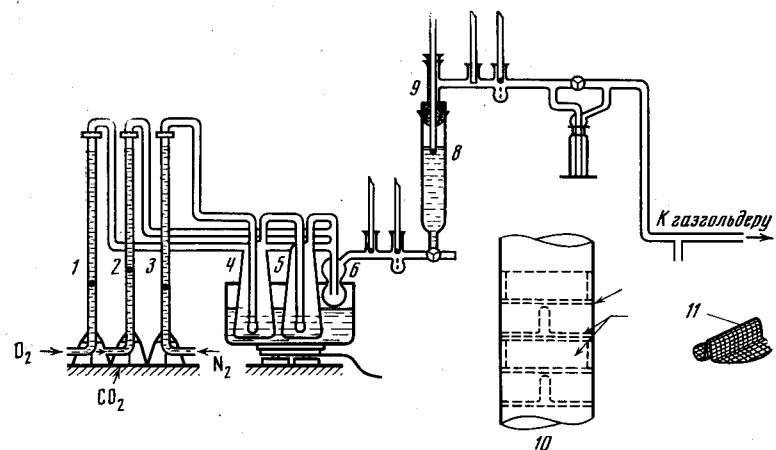


Рис. 13. Схема аппаратуры для определения «функциональной активности» перекисей щелочных металлов [207]

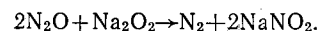
1—3 — реометры; 4, 5 — увлажнители; 6 — смеситель; 7 — психрометр; 8 — реактор; 9 — термометр; 10 — разрез реактора; 11 — сетка

5, BaMnO_4 10, асбест 10. В смеси с хлоратами перекись натрия используется как добавка (от 0,5 до 20 вес. %), и ее основная функция — препятствовать возможному выделению свободного хлора [213]. Такую же функцию она выполняет в смеси с перхлоратами [214]. Следует, однако, отметить, что при других соотношениях смеси хлората и перекиси натрия могут являться иницирующими взрывчатыми веществами большой разрывной силы [215].

Интересный пример изготовления так называемой «кислородной свечи» на основе хлората и перекиси натрия приведен в патенте [213]. Смешивают 156,4 ч. хлората натрия, 13,6 ч. перекиси натрия и 25 ч. фреона-113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$). Смесь загружают в цилиндрическую полую форму и прессуют. С одного конца цилиндра вставляют конический поршень, состоящий из смеси 38% (по весу) хлората натрия, 32% железного порошка, 2% кремния, 7% BaO_2 , 14% асбеста, 7% стальной шерсти. Смесь увлажняют фреоном-113. Поршень формуется в конической металлической полости. Затем прессуют вместе цилиндрическую и коническую части свечи до достижения плотности 2 г/см³, вынимают из формы и сушат в течение 15 мин для удаления всего фреона.

Реакции перекиси натрия с оксидами азота и нитратами

Перекись натрия реагирует с закисью азота с образованием нитрита и выделением азота по уравнению



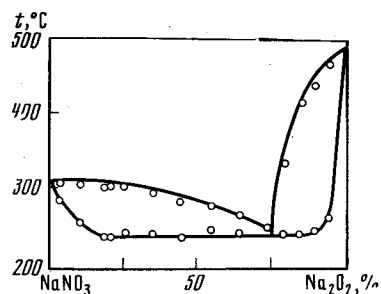


Рис. 14. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{NaNO}_3$ [18]

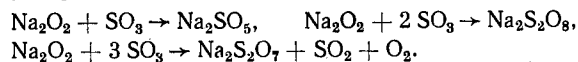
С окисью азота перекись натрия реагирует с образованием нитрита $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NaNO}_2$ [3], с тетраокисью азота и двуокисью азота при температуре до 140°C — с образованием нитрата, а при температуре выше 140°C — с образованием нитрита [216]. На этом основании предложено [217] использовать перекись натрия для очистки выбросных вредных газов, содержащих окислы азота. Нитрит натрия реагирует с перекисью натрия при 300°C с образованием нитрата [18].

Изучена плавкость в системе $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$. Диаграмма (рис. 14) характеризуется наличием твердых растворов в области концентраций перекиси натрия меньше 15 вес. % и больше 90 вес. % и наличием эвтектики при 240°C и 75 вес. % Na_2O_2 [18]. Электроаналитическими методами было показано [218—220], что при добавлении перекиси натрия к плаву из эквимольных количеств нитратов натрия и калия (т. пл. 222°C) при 265°C имеет место окислительно-восстановительный процесс $2\text{NO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{O}_2^-$, приводящий к образованию надперекисного иона. Этот ион, по-видимому, ответствен за окислительную способность нитратов. В определенных условиях при реакции перекиси натрия с нитратом натрия образуются ортонитрат Na_3NO_4 [18] или пиронитрат Na_4NO_7 [221—224].

Растворимость перекиси натрия в эвтектической смеси нитратов лития и калия при 160°C составляет $0,07 \pm 0,02$ мол. % [225]. Перекись натрия и нитрат аммония в жидком аммиаке реагируют с образованием перекиси водорода и нитрата натрия [226]. При реакции перекиси натрия с аммиаком могут образовываться нитрит, нитрат, гидроокись натрия и элементный азот [227].

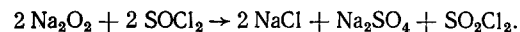
Реакции перекиси натрия с производными серы

С сернистым ангидридом перекись натрия реагирует с образованием сульфата натрия. Реакция протекает с заметной скоростью уже при обычной температуре [1]. С жидким серным ангидридом перекись натрия реагирует слабо даже при 100°C [228]. Продуктами реакции являются пероксомоносульфат, пероксодисульфат или пиросульфат:



По данным [229], при введении перекиси натрия в SO_3 , растворенной в SO_2 , смесь взрывается даже при температуре около -10°C , но при -15°C образуется $\text{Na}_4\text{S}_4\text{O}_{14}$. С хлористым тиони-

лом перекись натрия образует хлористый сульфурил по уравнению [230]



Перекись натрия при сплавлении с нерастворимыми в воде сульфатами образует растворимые соединения. В водном растворе тиосульфаты, тритионаты и тетратионаты при добавлении перекиси натрия окисляются до сульфатов [231]. С пероксосульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ перекись натрия реагирует при увлажнении смеси с образованием сульфата и выделением элементных азота и кислорода [232]. Смеси перекиси натрия с бисульфатами [233] и тиосульфатами [234] при увлажнении взрываются. Взаимодействие перекиси натрия с сероводородом сопровождается воспламенением [235]. С сульфидами мышьяка, сурьмы и олова перекись натрия реагирует с образованием сульфата натрия и соответствующих арсената, антимоната и станната [236]. Перекись натрия можно использовать и для удаления серы из мышьяковистых руд, содержащих NiS [237].

Уместно здесь напомнить и о некоторых других веществах, которые при соприкосновении с перекисью натрия в присутствии влаги реагируют со взрывом. Это парообразная сера [233], тонко измельченная сера [238], пентасульфид сурьмы, роданид аммония, мышьяковистый ангидрид [239], карбид кальция [238] треххлористая сурьма [239], треххлористый фосфор [240] и другие соединения, обладающие восстановительными свойствами, как, например, железные опилки, порошкообразный алюминий [238], измельченный древесный уголь, металлический магний [241], хлористый алюминий [238], нитрид алюминия [242].

Реакции перекиси натрия с окислами металлов

На кривых нагревания смесей окислов металлов III—VIII групп и перекиси натрия обнаруживается ряд эффектов, расшифровка которых с применением химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии позволила судить о характере протекающего взаимодействия. М. Хармелен [243] считает, что характер взаимодействия указанных выше окислов металлов с перекисью натрия может быть сведен к четырем видам реакций.

1. Перекись натрия может реагировать как окись с образованием соли, выделяя кислород, который в реакции не участвует, по схеме



при этом валентность металла не меняется. Этот случай наиболее распространен. Например, при взаимодействии перекиси натрия с окисью алюминия [244, 245] в интервале температур $326-600^\circ\text{C}$ образуются алюминаты состава $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)$, где $n=2$ или 3. В связи с этим можно предполагать, что сведения, приведенные в статье [107] о существовании модификации Na_2O_2

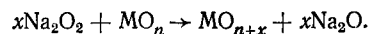
(II), полученные на основании записи кривых нагревания перекиси натрия в тигле из окиси алюминия, могут быть не совсем точными.

Указанный выше случай характерен также для взаимодействия перекиси натрия с Ga_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 и UO_3 . При нагревании этих окислов с перекисью натрия наблюдается следующее. Ga_2O_3 при 350°C и выше образует галлаты [246], двуокись кремния при соотношении 1 : 6 снижает температуру разложения перекиси натрия до 260°C [111, 112, 244, 245] и образует ортосиликат. Двуокись титана при соотношении 1 : 1 снижает температуру разложения перекиси натрия до 250°C [247], а при соотношении 1 : 6—до 286°C . При этом образуется Na_4TiO_4 [245]. Двуокись германия в соотношении 1 : 1 образует германат [248]. Пятиокись ванадия в интервале температур $165\text{—}400^\circ\text{C}$ образует $2\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ и ортованадат Na_3VO_4 . Ортованадат является единственной твердой фазой при соотношении $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 3 : 1$ и 600°C [249].

Пятиокись ниобия образует ортониобат при 470°C , а Ta_2O_5 —ортотанталат в интервале температур $310\text{—}400^\circ\text{C}$ [167]. CrO_3 в соотношении 1 : 6 и в интервале температур $100\text{—}660^\circ\text{C}$ образует Na_2CrO_4 с примесью $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ [247, 248]. MoO_3 при соотношении 1 : 1 реагирует с образованием $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$ в интервале температур $80\text{—}320^\circ\text{C}$, Na_2MoO_4 в интервале $320\text{—}505^\circ\text{C}$ и Na_2MoO_7 в интервале температур $505\text{—}750^\circ\text{C}$ [167, 168, 250]. WO_3 реагирует с образованием $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3$ в интервале температур $70\text{—}330^\circ$ и Na_2WO_4 в интервале температур $330\text{—}510^\circ\text{C}$ [167, 251].

Окислы урана U_3O_8 , UO_3 и U_3O_7 снижают соответственно температуру разложения перекиси натрия до 182 , 239 и 300°C [248]. UO_3 при этом образует в интервале температур $70\text{—}330^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$, а в интервале температур $450\text{—}500^\circ\text{C}$ — Na_2UO_4 [252]. С окисью ртути перекись натрия образует при 140°C меркурат коричневого цвета состава Na_2HgO_2 , а при $240\text{—}270^\circ\text{C}$ —меркурат белого цвета, состав которого не удалось точно установить [253]. С окисью бериллия перекись натрия образует, по-видимому, бериллат, в котором соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{BeO} = 1 : 1$ [254]. С RuO_2 при 450°C перекись натрия образует Na_3RuO_4 [255].

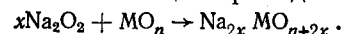
2. Перекись натрия может реагировать с окисью металла, переводя ее в другую окись, где металл находится в более высоком валентном состоянии. При этом кислород не выделяется и перекись восстанавливается до окиси. Реакция проходит по схеме



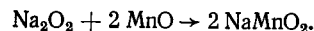
Это, например, имеет место с Bi_2O_3 , которая переходит в Bi_2O_5 при $305\text{—}430^\circ\text{C}$ [245].

3. Перекись натрия может реагировать с окисью металла, переводя ее в более высокое валентное состояние и образуя с ней соединение. В этом случае, как и в предыдущем, кислород не вы-

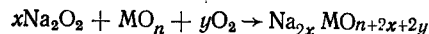
деляется. Реакция проходит по уравнению



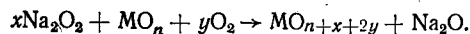
Это наблюдается с окисью трехвалентного хрома CrO_3 , которая при 200°C реагирует с перекисью натрия с образованием хромата натрия, а также с окисью никеля NiO , которая при $400\text{—}500^\circ\text{C}$ образует никеляты состава $\text{NaNi}^{\text{III}}\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{V}}\text{O}_3$ [256]. Ниже 400°C образуется нестойкое соединение, по-видимому, четырехвалентного никеля [257]. Этот случай наблюдается и с MnO , реагирующей по уравнению [258]



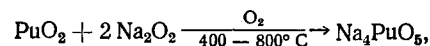
4. Реакция между окисью металла и перекисью натрия проходит при участии кислорода воздуха по уравнениям



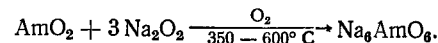
или



При этом металл переходит в более высокое валентное состояние. Этот случай наблюдается с Sb_2O_3 , которая образует NaSbO_3 , пройдя через стадию образования при 300°C соединения NaSbO_2 . Если Sb_2O_3 взята в избытке по отношению к перекиси натрия, после протекания реакции с отщеплением кислорода она переходит в Sb_2O_4 по второму типу реакций [248, 167]. При действии перекиси натрия на различные окислы трансурановых элементов в атмосфере кислорода выделен ряд соединений шестивалентных элементов [259]:



или



Применение перекиси натрия в аналитической химии. Способность перекиси натрия образовывать при сплавлении с тугоплавкими окислами, силикатами, сульфатами и некоторыми сплавами растворимые в воде соединения широко используется в аналитической химии [213, 260] и в некоторых случаях для извлечения ряда металлов из руд [261—263]. В частности, перекись натрия применяют для сплавления хромита и других хромовых руд [49, 264], талька, родонита, рутила, гарниерита [245], берилла [245, 265, 266], платиновых руд [267], керамики на основе BeO и U_2O_3 [268], огнеупоров, песков [269]. Применяют ее для определения ванадия в рудах, силикатах, горных породах, шлаках, сплавах [270], железа в феррохроме и в сплавах железо—кремний [49], для анализа окисных пленок на железе и стали [271], для микроопределения фосфора [272] и определения этого элемента в органических веществах [273], хлора в полимерах [274], для определения перхлоратов [275], для колориметрического определения меди [276], для удаления примесей железа из растворов солей [165].

Для подготовки к анализу образцы материалов, содержащих рутений, подвергаются сплавлению с перекисью натрия в течение 30—60 мин при 300—400° С. На 1 г Ru берут 3—4 г перекиси натрия [277]. Можно пользоваться и смесью перекиси и гидроокиси натрия, но тогда на 1 г Ru берут 2 г Na_2O_2 и 2 г NaOH [278]. Интересное применение нашла перекись натрия для осново-но-кислотного титрования в расплавленных солях [279—281]. Смесь перекиси натрия и гидроокиси натрия (4 : 1) применяют для разложения колумбита с целью получения солей тантала и ниобия [261], а также для разложения титано-магние-вых руд и титановых концентратов [262, 263].

Смесь перекиси натрия и гидроокиси натрия (1 : 1) применяют для приведения в растворимое в воде состояние PuO_2 нагреванием последней в течение 15 мин при 1600° С с указанной выше смесью в соотношении 1 вес. ч. PuO_2 на 10 вес. ч. смеси. Сплавление ведут в тиглях из окиси алюминия. В растворе, полученном выщелачиванием сплава водой, определяют плутоний кулонометрически [282]. Добавки перекиси натрия и перекиси водорода, перекиси натрия и фтористого лития к водной суспензии размолотой фосфатной руды облегчают ее обогащение методом пенной флотации, способствуя достижению необходимого рН 8—9 и удалению примесей, обладающих восстановительными свойствами [283]. Реактив Грозбека (Grosbeck), используемый в металлографии, готовится растворением 4 г MnO_4 и 4 г Na_2O_2 в 100 мл воды [284].

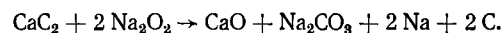
Другие реакции перекиси натрия с неорганическими соединениями

Выше были рассмотрены реакции с водяным паром и углекислым газом, а также с окислами азота и серы из тех соображений, что перекись натрия является одним из веществ, пригодных для регенерации состава воздуха и очистки его от посторонних примесей в замкнутом цикле. Здесь можно напомнить еще о реакции с окисью углерода, протекающей при 100—150° С с образованием карбоната [3] и выделением 123,3 ккал/моль, т. е. с тепловым эффектом, гораздо более значительным, чем тепловой эффект при реакции с двуокисью углерода (55,2 ккал/моль) [44, 205]. Были рассмотрены также отдельно реакции перекиси натрия с некоторыми металлами и окислами металлов ввиду возможного их применения для выбора материала аппаратуры при получении перекиси натрия или проведения каких-либо реакций с ее участием в анализе или синтезе. В этом разделе приводятся краткие сведения о других реакциях перекиси натрия для составления более полной картины об ее реакционной способности.

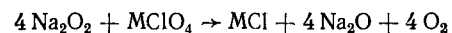
С молекулярным водородом в обычных условиях перекись натрия, по-видимому, не реагирует, а с атомным водородом образует гидроокись [285]. С молекулярным кислородом при тем-

пературе не ниже 200° С и давлении не ниже 105 атм перекись натрия Na_2O_2 образует надперекись NaO_2 [286]. Озон в обычных условиях не реагирует с перекисью натрия [287], но, по наблюдениям автора настоящей книги, при отрицательной температуре при действии озона, растворенного во фреоне-12, на перекись натрия, суспендированную в той же среде, наблюдается образование небольшой примеси надперекиси.

С углеродом (измельченным древесным углем) при 300—400° С перекись натрия реагирует с интенсивным сгоранием по реакции $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}$ [288, 289]. Это обусловлено высвобождением металлического натрия. По той же причине карбид кальция реагирует с перекисью натрия в присутствии влаги со взрывом, ибо реакция протекает по уравнению $2\text{CaC}_2 + 7\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{Na}$ [288]. Но не все карбиды ведут себя подобным образом. Например, карбид урана UC_2 , покрытый пиролитическим углем, при обработке перекиси натрия в смеси с гидроокисью натрия при 550° С превращается в пероксо-уранат, из которого можно потом получить U_3O_8 [290]. Следует также отметить, что при изменении соотношения компонентов 2 : 7 на 2 : 2 или 1 : 2 реакция карбида кальция протекает с образованием не только натрия, но и аморфного углерода [288]:



С фосфором при нагревании перекись натрия реагирует с образованием фосфата и фосфита [291]. Действие хлора на перекись натрия не изучено, а приведенные в литературе данные столетней давности о реакциях Na_2O_2 с иодом [3, 292, 293] требуют уточнения. С двуокисью хлора она образует хлорит [294]. Смесь перхлората и перекиси натрия плавится при 214—233° С и отдает полностью весь активный кислород при 280—310° С [214]. Реакция протекает по уравнению



(где М — щелочной металл) и может быть использована для получения кислорода, а также в качестве аналитического метода определения перхлоратов [275]. С металлическим натрием перекись образует окись натрия [295]. Жидкий натрий в смеси с перекисью натрия воспламеняется [296]. На медь [43, 44] и серебро [3] перекись натрия воздействует при высоких температурах с образованием окисей этих металлов. Расплавленная перекись натрия энергично взаимодействует с золотом с образованием NaAuO_2 [43, 297]. В смеси с перекисью натрия кадмий полностью окисляется при 400° С, тогда как на воздухе при этой же температуре окисление кадмия пренебрежимо мало [298]. Алюминий в смеси с перекисью натрия корродирует при 150—350° С [42]. Свинец и олово корродируют при соприкосновении с перекисью натрия даже при комнатной температуре [42], а при повышенной температуре олово образует станнат [289].

Металлический марганец реагирует в расплаве Na_2O_2 при 450°C с образованием синего MnO_4^{2-} [299]. При красном калении перекись натрия действует на металлы платиновой группы [43]: рутений количественно переходит в перрутеноат NaRuO_4 , родий превращается частично в RhO_2 , а частью в Rh_2O_3 , палладий дает палладат [289], $\text{PdO} - \text{Na}_2\text{PdO}_2$ [300], осмий — осмьят Na_2OsO_4 , иридий переходит в основной иридат $4\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{IrO}_2$, а платина дает нерастворимый в воде платинат [289].

Реакции перекиси натрия с органическими соединениями

К этим реакциям можно отнести все те, которые имеют место при действии на органические вещества перекиси водорода в присутствии натриевой щелочи. Например, для получения органических перекисей — перекиси бензоила, лаурила и др. — можно исходить из соответствующего галогенного соединения и сильно-щелочного раствора перекиси водорода. Эти перекиси находят широкое применение в качестве инициаторов полимеризации в производстве пластмасс [165]. Перекись натрия применяется в этих синтезах как наиболее пригодная с технической и экономической точек зрения. В чехословацком патенте [301] для получения перекиси дилаурила рекомендуют исходить из хлористого лаурила и вести реакцию при -5°C с 36%-ным раствором перекиси водорода и 95%-ным водным раствором перекиси натрия. Полимерные перекиси глутаровой, адипиновой и себаценовой кислот могут быть получены поликонденсацией их кислых хлоридов с перекисью натрия [302].

Сведения о других реакциях органических веществ с растворами перекиси водорода и натриевой щелочи можно найти, например, в книге [303]; здесь будут упомянуты лишь некоторые специфические реакции перекиси натрия. О действии перекиси натрия на спирты сказано выше в разделе, посвященном гидроперекиси натрия. С глицерином имеет место воспламенение. Этиловый эфир реагирует с перекисью натрия также с воспламенением [292]. Некоторые органические кислоты взаимодействуют с перекисью натрия с образованием пероксокислот. Ледяная уксусная и молочная кислоты реагируют с воспламенением. Перекись натрия применяют при полимеризации олефинов [304] и получении из них гексадиена, бутадиена [305, 306] и полимеров циклопентена [307].

Перекись натрия является также хорошим катализатором при получении алкидных смол [308], полимеров и сополимеров 2-винилфторида [309] и полиэтилсульфидов при полимеризации сульфидов этилена [310]. Она может быть использована для окисления меркаптанов. При этом образуются бисульфид натрия и флаваноны [311]. Перекись натрия применяют для синтеза бис-ацилоксиизопропил- [312] и бис-(2-β-хлорэтокси)этилпероксидикарбонатов [313]. С тиокарбанилидами перекись натрия об-

разуется производные 1-фенил-2-бензимидазолинона [314]. С помощью перекиси натрия можно получить формальдегид дегидрогенизацией метанола в присутствии серебряного катализатора [315].

Применение перекиси натрия для отбеливания естественных и искусственных волокон и древесной массы

Упомянутые выше области применения перекиси натрия потребляют сравнительно небольшие количества ее, основная масса идет на отбеливание естественных и искусственных волокон и древесной массы. Например, еще в 1962 г. для отбелики древесной массы в США расходовалась половина производимой в этой стране перекиси натрия. В СССР перекись натрия не является товарным продуктом и выпускается только в качестве реактива. Ее производят в ряде стран в значительных масштабах. Например, еще в 1952 г. в США на двух заводах фирм «Дю Пон» и «Юнайтед Стейтс Индастриэл Кемиклс» было выработано не менее 4000 т Na_2O_2 с содержанием не менее 19,7% активного кислорода, что отвечает 96 вес. % Na_2O_2 [17, 165]. Перекись натрия производит также другая крупная американская фирма — «Нашионэл Дистиллерс Продактс Корпорейшн».

По данным [8], в 1958 г. США производили не менее 8000 т перекиси натрия, израсходовав для этой цели 5% общего количества натрия, производимого в стране. В 1967 г. доля перекиси натрия в структуре потребления натрия уменьшилась с 5 до 2%, т. е. расход металлического натрия на получение перекиси составлял 3000 т. Продукт с содержанием 96—98 вес. % Na_2O_2 производит в Англии фирма «Импириал Кемкл Индастрис» [316, 317], а в Федеративной Республике Германии — фирма «Дегусса» [318]. В 1939 г. Германия производила около 3000 т перекиси натрия [319]. В 1977 г. производство Na_2O_2 в США составляло ~5500 т [319а].

По ТУ 1665—50 МХП СССР отечественная перекись натрия содержит не менее 94 вес. % Na_2O_2 [320]. Плотность технической перекиси натрия больше плотности чистой Na_2O_2 (I), 2,805 вместо 2,60 г/см³. Ее насыпной вес колеблется в пределах 1,03—1,35 г/см³ [319], 1,5 г/см³ [321].

Отпускная цена 1 кг перекиси натрия зависит, по-видимому, в основном от цены металлического натрия и колеблется в разных странах, например, в сопоставимых ценах 1959 г. в пределах 2—4 руб. В США она составляла 2 руб., во Франции 2,15 руб., в Италии 2,30 руб., в ФРГ 3,60 руб.

В работах [317, 326] приведены многочисленные рецепты для составления ванн для отбеливания хлопчатобумажных, льняных и шерстяных тканей и джутовых материалов, а также района. Рецептуры составлены в зависимости от материала, подвергаемого отбеливанию с учетом создания определенного рН раствора и сохранения стабильности перекиси водорода, образу-

щейся при гидролизе перекиси натрия. Для этой цели в большинстве случаев при составлении ванн добавляют к водному раствору серной кислоты или бикарбоната натрия рассчитанное количество перекиси натрия и вводят метасиликат или фосфат натрия в качестве стабилизатора. Для создания синергетического эффекта при отбеливании при сравнительно низких температурах в патенте [322] рекомендуют наряду с метасиликатом натрия добавлять к водному раствору перекиси натрия фталевый ангидрид.

Перекись натрия может применяться для отбелики пряжи или тканей при одноступенчатом процессе или после размыва, а также в сочетании с другими отбеливающими средствами, например гипохлоритом и хлоритом натрия. Для отбелики джутовых материалов перекись натрия при одноступенчатом процессе дает лучшую окраску, нежели гипохлорит. Кроме того, этот процесс дешевле, так как джут требует большого количества хлора, и выгоднее тем, что волокно не ослабляется [317].

Сведения о применении перекиси натрия для отбелики древесной массы, механической пульпы (молотой древесины), сульфатной и сульфитной целлюлозы, пульпы из старой бумаги и полухимической пульпы приведены в работах [323—350]. Перекись натрия используют также для отбелики вискозной массы [351], соломы [165, 352], тростника [317] и прочих материалов — губок [352], желатины [317] и т. д. В 1950 г. в США отбелка древесной массы перекисью применялась на 24 заводах с суточной производительностью 1250 т белой продукции. Отбелка механической пульпы перекисью натрия дает гораздо лучшие результаты, чем какой бы то ни было другой процесс [317].

При отбелке сульфатной и сульфитной пульпы при помощи хлора существует предел достигаемой белизны, превышение которого влечет за собой потерю прочности материала. Применение перекиси натрия вместо едкого натра на второй стадии щелочной экстракции улучшает цвет без ущерба прочности [317, 353]. Употребление перекиси натрия для отбелики пульпы из бумажных отходов выгодно для устранения типографских красок [354—357], а для полухимической пульпы выгодно из-за малой потери в весе пульпы [317, 358].

Характер химических реакций, происходящих при отбелке древесной массы, еще мало изучен. От принятой ранее гипотезы, по которой ответственным за этот процесс является атомный кислород, в настоящее время отказались, и принимается, что активным белящим реагентом являются ионы HO_2^- [323]. В процессе отбелики древесной массы перекись натрия и перекись водорода как окислители взаимозаменяемы. При рыночных ценах 1954 г. перекись натрия в США стоила примерно на 25% дешевле, чем перекись водорода, в пересчете на 1 моль перекисных ионов. 1 кг перекиси натрия эквивалентен 1,19 кг 35%-ного раствора перекиси водорода. Но для поддержания требуемой щелочности среды (рН 10—10,5) при приготовлении отбеливаю-

щего раствора из перекиси натрия его щелочность оказывается избыточной и следует его нейтрализовать серной кислотой. К отбеливающему раствору добавляют также примерно 5% метасиликата натрия, играющего роль буфера, и серноокислый магний в качестве стабилизатора.

Другие области применения перекиси натрия

Перекись натрия является исходным веществом для синтеза надперекиси натрия NaO_2 [359], о чем подробнее будет сказано в главе, посвященной этому соединению. Перекись натрия можно использовать и для синтеза пероксидов натрия (действием на раствор метабора) [9], пероксигидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ [55, 317], перекиси кальция действием $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на известковое молоко [360], а также для получения окиси натрия [18].

Среди областей применения перекиси натрия следует упомянуть и об ее использовании для обработки поверхностей металлических изделий. Щелочные растворы, содержащие 50—100 г/л перекиси натрия и 300—400 г/л гидроокиси натрия, применяют для воронения железа и стали [361]. Расплав гидроокиси натрия, содержащий 0,5—3 вес. % перекиси натрия, хорошо удаляет окалину с поверхности нержавеющей стали [362, 363]. Перекись натрия используют для обессеривания чугуна [364]. Обессеривание осуществляется при 1320°С добавлением 10 кг перекиси на 1 т чугуна. Ее можно применять в качестве флюса при резании изделий из нержавеющей стали [365, 366]. Она используется как ускоритель цементации углеродистых сталей [367], для рафинирования кремнеалюминиевых сплавов [368] и для гидрофильного покрытия литографских печатных форм [369].

Перекись натрия является хорошим средством борьбы против образования водорослей в емкостях, предназначенных для длительного хранения воды [370] и может быть использована для ее деминерализации [371] и дезинфекции в присутствии катализаторов Ag^+ , Cu^{2+} и Co^{2+} [372], а также для обеззараживания сточных вод, содержащих цианиды [373].

В патенте [374] указывается на возможность применения перекиси натрия в качестве компонента твердого топлива для ракет в смеси с нитратом аммония, 2,4-динитрофенолом, тринитротолуолом, коллодием и акриловым клеем. В патенте [375] указывается на возможность применения смеси азида и перекиси натрия (1,55 и 1 ч. соответственно) для выталкивания ракетного топлива и окислителя из контейнера в камеру сгорания.

Перекисью натрия заполняются специальные капсулы, употребляемые для обеспечения воздухонепроницаемости затворов ядерных реакторов. Используют таблетки чистой перекиси, полученные прессованием под давлением 3,5—4,5 т/см² в атмосфере с точкой росы около —40°С и свободной от углекислого газа [376].

Для обеззараживания геологической среды (углистых или нефтеносных отложений) при производстве ядерных взрывов вокруг взрывного устройства накладывают слои перекиси натрия. Это обеспечивает такую окисляющую среду, при которой тритий не высвобождается в атмосферу, а превращается в тритиевую воду [377]. Проницаемость некоторых геологических отложений, содержащих органические материалы, может быть увеличена обработкой их водными растворами перекиси натрия [378]. Водные растворы перекиси натрия успешно употребляют для очистки химической аппаратуры от корок фосфора, мышьяка, сурьмы и их соединений [379].

В кожевенной промышленности перекись натрия употребляется для обезволаживания крупных шкур и кожи. Ее действие состоит в окислении кератина волос и в последующем его растворении в щелочи [380, 381]. Перекись натрия используется также для очистки отходов производства хромовой кожи от дубильных веществ [382]. Перекись натрия может быть использована в качестве коагулятора для некоторых лаков [383]. В хлебопекарной и кондитерской промышленности перекись натрия успешно применяется для обработки соевых бобов с целью удаления специфического их запаха и вкуса [384]. Перекись натрия применяется для обесцвечивания оптического стекла [385].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gay-Lussac J., Tenard L. Recherches physico-chimiques. Paris: Deterville, 1811, vol. 2, p. 249, 260.
2. Millon E.—C. r., 1839, vol. 9, p. 111.
3. Harcourt A. V.—J. Chem. Soc., 1862, vol. 14, p. 267.
4. Holt W., Sims W.—Ibid., 1894, vol. 65, p. 432.
5. Мельников А. X., Фурсова Т. П.—Журн. неорг. хим., 1961, т. 6, с. 225.
6. Castner H. J. Pat. 67094 (Ger.) (1891).
7. Malet J.—J. chim. phys., 1972, vol. 69, p. 523, 1315, 1512.
8. Curtus M. Натрий. М.: Госатомиздат, 1961, с. 192.
9. Hardie D. W.—Ind. Chem., 1955, vol. 31, p. 385.
10. Neundorff H. Pat. 95063 (Ger.) (1897).
11. Hulin P. Pat. 224480 (Ger.) (1908).
12. Moltke J. Pat. 376543 (Ger.) (1922).
13. DEGUSSA. Pat. 453751 (Ger.) (1927).
14. Перекись водорода и перекисные соединения/Под ред. М. Позина. М.: Госхимиздат, 1951, с. 286.
15. DEGUSSA. Pat. 557904 (Ger.) (1932).
16. Miller J.—Chem. and Ind., 1953, vol. 2, p. 91.
17. Tennant H. R., Schow R. S.—In: Handling and Use of the Alkali Metals. New York: Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 19, p. 118. (Ser. Advances in Chemistry).
18. Kohlmuller R.—Ann. chim., 1959, vol. 4, p. 1190.
19. Klemenc A.—Z. anorg. Chem., 1951, Bd. 265, S. 220.
20. Thenevin M. Contribution a l'étude expérimentale de l'oxidation du sodium et du potassium: Thèse. Univ. Strasbourg, 1967.
21. Zintl E.—Z. anorg. Chem., 1931, Bd. 198, S. 88.
22. Productos Electroliticos. Pat. 197777 (Spain).
23. Reist P.—Staub, 1971, Bd. 31 (8), S. 326.
24. Natz D. S. Pat. 2633406 (USA).
25. Vining W. H. Pat. 2474021 (USA).

26. Hulse R. F., Natz D. S. Pat. 2685500 (USA); Pat. 952626 (BDR).
27. National Distillers Prod. Corp. Pat. 730130 (Brit.).
28. Chem. Engng News, 1956, vol. 34, N 17, p. 1992.
29. Klabunde W., Young J. Pat. 2752226 (USA).
30. Chem. Trade J., 1956, vol. 138, N 3598, p. 1198.
31. Tadler T., Coleman R. Pat. 762446 (Brit.); Pat. 2789885 (USA); Pat. 1013268 (BDR).
32. Schumacher F., Irvin G. Pat. 2825629 (USA).
33. Rabb W., Andrews J. G. Pat. 3012855 (USA).
34. Newman R. N.—J. Brit. Nucl. Engng Soc., 1973, vol. 12, p. 117.
35. Миткевич Э. М., Шухов В. А. А. с. 154240 (СССР); опубл. в Б. И., 1963, № 9.
36. Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie. Berlin: Urban und Schwarzenberg, 1962, Bd. 13, S. 233.
37. Governale L. J. Pat. 2671010 (USA).
38. Chem. Engng, 1960, vol. 69, N 6, p. 90.
39. Szechman J. Pat. 3119664 (USA); Pat. 1389050 (Franc.).
40. Мельников А. X., Нестеров И. Я.—В кн.: Сборник трудов ВЗПИ, 1967, № 39, с. 85, 89.
41. Krebl A., Herzog E. Pat. 503382 (Brit.); Pat. 2211235 (USA); Pat. 711469 (Ger.) (1941).
42. Rabald E. Corrosion guide. Amsterdam: Elsevier, 1968.
43. Ledié A.—Bull. Soc. chim. France, 1902, vol. 27 (3), p. 179.
44. Zenghelis A.—C. r., 1916, vol. 163, p. 388.
45. Wallace E.—J. Chem. Soc., 1921, vol. 11, p. 1855.
46. Rahmel H.—Werkst. und Korros., 1967, Bd. 18 (3), S. 193.
47. Каркина М. И.—Докл. АН СССР, 1968, т. 183, с. 1311.
48. Seelye F. T., Rafter T. A.—Nature, 1950, vol. 165, p. 316.
49. Belcher C. B.—Talanta, 1963, vol. 10, p. 75.
50. Wirt H., Offner G.—Österr. Chem. Ztg., 1951, Bd. 52, S. 72.
51. Schow R., Coleman R.—C. A., 1951, vol. 51, 13729.
52. Petretic G. J.—Analyt. Chem., 1951, vol. 23, N 8, p. 1183.
53. Anibal R. P.—Ibid., 1960, vol. 32, N 2, p. 293.
54. Young R. S., Strachan K.—Chem. and Ind., 1953, vol. 7, p. 154.
55. Rosner O.—Z. Metallk., 1958, Bd. 48, S. 137.
56. Blake H., Holbrook W.—Chemist-Analyst, 1957, vol. 46, N 2, p. 42.
57. Tallman R. L.—J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2979.
58. Hohn H. Pat. 175237, 183747 (Österr.); Pat. 742258 (Brit.); Pat. 958936 (BDR); Pat. 1157303 (Franc.).
59. Hohn H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1954, Bd. 275, S. 35.
60. Schechter D. L. Pat. 3141736, 3153576 (USA).
61. Schechter D. L. Pat. 631975 (Belg.).
62. Dow Chemicals. Pat. 1410385 (Franc.); Pat. 6408000 (Hol.).
63. Jang G.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1954, Bd. 311, S. 186.
64. Ostertag H., Chassain J.—C. r., 1954, vol. 238, p. 684.
65. Nicolai H. W.—Chim. Ind., 1955, vol. 73, p. 1156.
66. Feldman A.—J. Chim. Ind., Appl., 1927, vol. 9, p. 455.
67. Bon C. K., Neipert M. P., Schechter D. L.—Electrochem. Technol., 1968, vol. 6, p. 287.
68. Cunningham G. L. Pat. 2784061 (USA); Pat. 791385 (Brit.).
69. Moyer J. R., Bon C. K., Schechter D. L. Pat. 3156528 (USA).
70. Long R. S., Nomes A. T. Pat. 3317280 (USA); Pat. 1523373 (Franc.); Pat. 118345 (Brit.).
71. Neipert M. P., Bon C. K. Pat. 3326674 (USA); Pat. 1123847 (Brit.); Pat. 1532469 (Franc.).
72. Кляшторный М. И. А. с. 107267 (СССР); опубл. в Б. И., 1957, № 6.
73. Joannis M.—C. r., 1893, vol. 110, p. 1370.
74. Kraus Ch., White E.—J. Amer. Chem. Soc., 1926, vol. 48, p. 786.
75. Lux H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1959, Bd. 298, S. 298.
76. Вольнов И. И., Латышева Е. И.—Журн. неорг. хим., 1967, т. 12, с. 2253.
77. Doisneau R., Tremillon B.—J. chim. phys., 1974, vol. 71, p. 1445.
78. Leschewski K.—Chem. Ber., 1939, Bd. 72B, S. 1763.

79. Bond B. D., Jacobs P. W.—J. Chem. Soc., 1966, ser. A, p. 1265.
80. Болдырев В. М.—Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 634.
81. Мишин В. Я.—Журн. неорг. хим., 1971, т. 16, с. 51.
82. Beckman P.—Ann. Chem., 1891, Bd. 266, S. 1.
83. Schlenk W.—Chem. Ber., 1914, Bd. 47, S. 473.
84. Etienne A., Fellion Y.—C. r., 1954, vol. 238, p. 1429.
85. Alexander B.—Bull. Soc. chim. France, 1960, p. 661.
86. Emmert B.—Chem. Ber., 1921, Bd. 54B, S. 204.
87. Russel G. A.—Pat. 3260570 (USA).
88. Hock H., Knopf H., Ernst E.—Angew. Chem., 1959, Bd. 71, S. 541; Chem. Ber., 1959, Bd. 92, S. 2732.
89. I. G. Farben Industrie. Pat. 649234, 658767, 681960, 703894 (Ger.) (1937—1941).
90. Mathieson Alkali. Works. Pat. 2083691 (USA).
91. Ornheim R. M. Pat. 202974 (Österr.); Pat. 1054970 (BDR); Pat. 2959468 (USA).
92. Макаров С. З., Григорьева Н. К.—Изв. АН СССР. ОХН, 1955, с. 17.
93. Макаров С. З., Григорьева Н. К.—Там же, с. 208.
94. Klebba E. L. Pat. 3212850 (USA).
95. Gilles P. W., Margrave J. L.—J. Phys. Chem., 1956, vol. 60, p. 1333.
96. Mattner J., Mattner R.—Z. analyt. Chem., 1951, Bd. 134, S. 524.
97. Villange M.—Chim. Analyt., 1960, vol. 42, p. 68.
98. Collins W. D.—Ind. Engng Chem., 1927, vol. 19, p. 1369.
99. Wichers E.—Ibid., Analyt. Ed., 1944, vol. 16, p. 281.
100. Mitchell J.—J. Amer. Chem. Soc., 1941, vol. 63, p. 2929.
101. Seyb E., Kleinberg J.—Analyt. Chem., 1951, vol. 23, p. 115.
102. Meffert A., Meier-Ewert H.—Z. analyt. Chem., 1963, Bd. 198, S. 325.
103. Meffert A., Meier-Ewert H.—Ibid., S. 407.
104. George P.—J. Chem. Soc., 1955, p. 2367.
105. Bennet J.—Phil. Mag., 1955, vol. 46, p. 433.
106. Tallman R. L.—Diss. Abstr., 1960, vol. 20, N 11, 4293.
107. Tallman R. L., Margrave J. L.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, vol. 21, p. 40.
108. Index Powder Diffraction File. New York, ASTM, 1967.
109. Foeppel H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46.
110. Wood R. H., D'Orazio L. A.—J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558.
111. Brame E.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, vol. 4, p. 90.
112. Duval C.—Bull. Soc. chim. France, 1953, vol. 20 (5), p. 205.
113. Eysel H. H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97.
114. Evans J. C.—J. Chem. Soc., Ser. D (Chem. Commun.), 1969, N 12, p. 682.
115. Griffiths T. R.—Analyt. Chem., 1959, vol. 31, p. 1338.
116. Brexler L.—Chem. Rev., 1953, vol. 52, N 1, p. 6.
117. Coughlin J. P.—Bull. Bur. Mines, 1954, N 542.
118. Todd S. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 122.
119. Chandrasekaraiah M. S.—J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, p. 1505.
120. Chandrasekaraiah M. S.—Diss. Abstr., 1959, vol. 19, 2488.
121. Savithri K., Rao S. R.—Proc. Indian Acad. Sci., 1942, vol. 16A, p. 221.
122. Bunzel E. G., Kohlmeyer E. J.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1947, Bd. 254, S. 1—30.
123. Blumenthal M.—Rocn. Chem., 1931, vol. 11, p. 865.
124. Роде Т. В., Гольдер Г. А.—Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 229.
125. Роде Т. В., Гольдер Г. А.—Докл. АН СССР, 1956, т. 110, с. 1001.
126. Drossbach P., Sauermann D.—Electrochim. acta, 1964, vol. 9, p. 1373.
127. Pizzini S., Merlotti R.—Ibid., 1965, vol. 10, p. 1040.
128. Неорганические синтезы. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, сб. 3, с. 7.
129. Nast A.—Angew. Chem., 1953, Bd. 65, S. 266.
130. Nast R.—Österr. Chem., 1953, Bd. 54, S. 152.
131. Jaubert G. Pat. 120136 (Ger.) (1900).
132. Draegerwerk. Pat. 546117 (Ger.) (1932).
133. Draegerwerk. Pat. 310671 (Ger.) (1920).
134. Миронов К. Е.—Журн. неорг. хим., 1965, т. 10, с. 531.
135. Baley J.—Collect. Czech. Chem. Commun., 1970, vol. 36, p. 426.

136. Добрынина Т. А., Чернышова А. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2407.
137. Добрынина Т. А., Чернышова А. М., Ахапкина Н. А.—В кн.: Неорганические перекисные соединения, Под. ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 84.
138. Baley J.—Collect. Czech. Chem. Commun., 1972, vol. 37, p. 2830; Пат. 14876 (ЧССР).
139. Villange M.—Analyt. chim. acta, 1967, vol. 39, p. 491.
140. Куприй В. З. Исследование механизма разложения перекисей металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1970.
141. Structure Reports, 1956, vol. 8, p. 125.
142. Vannenberg N. G.—In: Progress in Inorganic Chemistry. New York: J. Wiley—Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 162.
143. Linderborg S.—Kymi Ytima, 1960, N 1, p. 3.
144. Schink O. von.—Chem.-Ing.-Techn., 1960, Bd. 37, N 7, S. 462.
145. Loddy J. J., Schechter D. L. Pat. 3304618 (USA).
146. Schechter D. L. Pat. 3305310 (USA).
147. Tsuchida I., Yamada Y. Pat. 7309989 (Japan).
148. Залутраева А. А.—Труды ГИПХ, 1960, № 45, с. 97.
149. Nguyen-Dihn-Nguyen.—Chemica Scripta, 1972, vol. 2, p. 171.
150. Nguyen-Dihn-Nguyen, Stehagen E. A. Pat. 1466088 (Franc.).
151. Мельников А. Х., Фирсова Т. П.—Журн. неорг. хим., 1961, т. 6, с. 2470.
152. Jaubert G.—C. r., 1901, vol. 132, p. 86.
153. Фирсова Т. П., Молодкина А. Н.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 757.
154. Seyse R. J., Gordon G.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, vol. 34, p. 477.
155. Reichert J. S. Pat. 2157997 (USA); Pat. 705527 (Ger.) (1941).
156. Partington J., Fathallah A.—J. Chem. Soc., 1950, p. 1934.
157. Вольнов И. И., Шатунова А. Н.—Журн. неорг. хим., 1959, т. 4, с. 1491.
158. Cunningham G. L., Romesberg F. R. Pat. 2908552 (USA).
159. Chem. Engng News, 1933, vol. 31, N 39, p. 4012.
160. Panni S., Terrey H.—J. Chem. Soc., 1955, p. 3056.
161. Вольнов И. И., Латышева Е. И.—Журн. неорг. хим., 1959, т. 3, с. 2143.
162. Jaubert G. Pat. 229572 (Ger.) (1908).
163. Etienne A., Zumbunn J.—C. r., 1963, vol. 257, p. 3624.
164. Zumbunn J. P. L'utilisation de composés organiques réductooxydables pour la preparation de l'eau oxygénée et de peroxydes: Thèse. Paris, 1965.
165. Kirk R., Othmer D. Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Interscience Encyclopedia, 1943, vol. 10, p. 38—58.
166. Holst G., Malgren H.—Svensk kem. tidskr., 1943, vol. 55, p. 135.
167. Villange M.—Ann. chim., 1960, vol. 5, p. 1037.
168. Villange M.—Chim. analyt., 1960, vol. 42, p. 608.
169. Роде Т. В., Зачатская А. П.—Журн. неорг. хим., 1960, т. 5, с. 524.
170. Rolin M., Recapet J.—Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 2511.
171. Роде Т. В., Грищенко Г. К.—Журн. неорг. хим., 1960, т. 5, с. 529.
172. Роде Т. В., Гольдер Г. А., Зачатская А. П.—Там же, с. 535.
173. Addison C. A., Manning J. A.—J. Chem. Soc., 1964, p. 4887.
174. Berre A. Le.—C. r., 1961, vol. 252, p. 1341.
175. Etienne A., Berre A. Le. Pat. 1290179 (Franc.).
176. Berre A. Le.—Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1198.
177. Tafel J.—Chem. Ber., 1894, Bd. 27, S. 817, 2297.
178. Jugenfeldt J., Olovson J.—Acta crystallogr., 1966, vol. 21, p. 934.
179. D'Ans J., Friedrich W.—Z. anorg. Chem., 1912, Bd. 73, S. 325.
180. Wolfenstein R., Peltner E.—Chem. Ber., 1908, Bd. 41, S. 282.
181. Шёне Э. В. Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875.
182. Calvert H.—Z. phys. Chem., 1901, Bd. 38, S. 513.
183. Joyner R.—Z. anorg. Chem., 1912, Bd. 77, S. 103.
184. Simon A., Uhlig U.—Chem. Ber., 1955, Bd. 85, S. 977.
185. Simon A., Kriegeman K.—Naturwissenschaften, 1959, Bd. 42, S. 14.
186. Clarke F. E.—J. Amer. Naval Engrs, 1956, vol. 68, p. 105.
187. Davis R. H. Breathing in Irrespirable Atmosphere. London: Saint Catherine Press, 1947, p. 186, 203.
188. Jaubert G. F.—C. r., 1933, vol. 197, p. 484.

189. *Jaubert G. F.*—C. r., 1910, vol. 150, p. 1574.
190. *Гриндлер Б. Ф.* Рудничное горноспасательное дело. Харьков, 1915, с. 38—42.
191. Soc. Uguine. Pat. 840285 (Franc.).
192. *Herzog E.* Pat. 672085 (Ger.) (1937/1939); Pat. 505734 (Brit.).
193. *Steinert H., Bayer J., Pieper E.* Pat. 54205 (DDR); Pat. 1287934 (BDR).
194. *Jaubert G. F.* Pat. 772007 (Franc); Pat. 439232 (Brit.).
195. *Jaubert G. F.* Pat. 450377 (Brit.).
196. *Holt F.* Pat. 317966 (Brit.).
197. *Gerson K.* Pat. 176249 (Franc.).
198. DEGUSSA. Pat. 587115, 606676, 607301 (Ger.) (1926/34); Pat. 776249 (Franc.).
199. *Gerson K.* Pat. 414210 (Brit.); Pat. 2160542 (USA).
200. *Schulte K., Sommerfeld W.* Pat. 1009929 (BDR); РЖХим, 1959, N 3, 8823.
201. *Feygley D.* Pat. 2405556 (USA).
202. *Levy L., Davis R.* Pat. 462321 (Brit.).
203. *Jakson C. B.* Pat. 2401484 (USA).
204. *Stampe W., Horn H.*—Z. angew. Chem., 1929, Bd. 42, S. 776.
205. *Hloch K.*—Z. angew. Chem., 1930, Bd. 43, S. 734; 1933, Bd. 46, S. 45.
206. *Мельников А. Х., Тихомирова А. Б.*—В кн.: Научные работы Института охраны труда ВЦСПС. М., 1969, т. 2, с. 92—96.
207. *Sartori M.*—Annali chim. appl., 1939, vol. 29, p. 386.
208. *Petrocelli A. W., Capotosto A. Jr.*—Aerospace Med., 1970, vol. 40, p. 1203.
209. *Capotosto A. Jr., Petrocelli A. W.* Use of Lithium Peroxide for Atmosphere Regeneration. Electric Boat Div. General Dynamic Corp., Rept N AD 678076, 1968.
210. *Di Pietro A.* Pat. 3615252 (USA).
211. *Sanders B. H.* Pat. 3502429 (USA).
212. *Herzmark N.* Pat. 2389309 (USA).
213. *Thompson T.* Pat. 2242185 (BDR).
214. *Winard E.* Pat. 213686 (Ger.) (1906).
215. *Thompson T.* Pat. 221908 (BDR).
216. *Addison C. A., Lewis J.*—J. Chem. Soc., 1953, p. 1869.
217. *Kitagawa T.* Pat. 1388242 (Franc.).
218. *Zambonin P., Jordan J.*—Analyt. Letters, 1967, vol. 1; J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 2225.
219. *Zambonin P., Jordan J.*—J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 6365.
220. *Flinn D. H., Stern K. H.*—J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, p. 39.
221. *Shams el Din A. M.*—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1966, vol. 28, N 12, p. 3043.
222. *Shams el Din A. M.*—Electrochim. acta, 1967, vol. 12, p. 1665.
223. *Shams el Din A. M.*—J. Electroanal. Chem., 1968, vol. 17, p. 137.
224. *Hosary A. A. el, Shams el Din A. M.*—Ibid., 1972, vol. 35, p. 35.
225. *Brogh B. I., Kerridge D. H.*—J. Chem. Engng Data, 1966, vol. 11, p. 260.
226. *Миронов К. Е., Дзяткевич В. С., Рогожникова Т. И.*—Изв. СО АН СССР, 1962, т. 11, с. 130.
227. *Michel O., Grandmougin E.*—Chem. Ber., 1893, Bd. 26, S. 2566.
228. *Rademachers J., Wannagat U.*—Angew. Chem., 1957, Bd. 69, S. 783.
229. *Schmidt M., Bipp H.*—Z. anorg. und allgem. Chem., 1960, Bd. 303, S. 205.
230. *North N.*—J. Amer. Chem. Soc., 1913, vol. 35, p. 545.
231. *Longhi B., Bonavia A.*—Gazz. chim. ital., 1898, vol. 28, p. 325.
232. *Kempf R., Oechter E.*—Chem. Ber., 1908, Bd. 41, S. 2576.
233. *Dupre A.*—J. Soc. Chem. Ind., 1894, vol. 13, p. 198.
234. *Antelman M.*—J. Chem. Ed., 1955, vol. 32, p. 273.
235. Chem. Ind., 1936, Bd. 14, S. 178.
236. *Kassner A.*—Arch. Pharm., 1894, Bd. 232, S. 234.
237. *Nippon Yokiu Kogyo Co.* Pat. 4158 (Japan).
238. *Михайленко Я. И.*—Журн. РФХО, 1921, т. 53, с. 350.
239. Chem. Engng News, 1954, vol. 32, p. 258.
240. *Comanducci R.*—Chem. Ztg, 1911, Bd. 35, S. 706.
241. *Ellis C.*—Chem. News, 1910, vol. 102, p. 169.
242. *Fichter T.*—Z. anorg. Chem., 1913, Bd. 82, S. 199.

243. *Harmelin M.*—Chim. Analyt., 1966, vol. 48, p. 93.
244. *Duval C.*—C. r., 1952, vol. 234, p. 2445.
245. *Rafter T. A.*—Analyst, 1950, vol. 75, p. 485.
246. *Viltange M.*—J. Therm. Anal., 1973, vol. 5, p. 101.
247. *Jacquinet M.*—C. r., 1954, vol. 238, p. 105.
248. *Jacquinet M.*—C. r., 1954, vol. 239, p. 61.
249. *Smith J.*—J. Chem. Soc. (D), 1973, p. 1513.
250. *Viltange-Jacquinet M.*—C. r., 1956, vol. 242, p. 781.
251. *Viltange M.*—Mikrochim. acta, 1963, p. 223.
252. *Viltange-Jacquinet M.*—C. r., 1957, vol. 244, p. 1215.
253. *Viltange M.*—Chim. Analyt., 1969, vol. 51, p. 378.
254. *Viltange M.*—Analyt. chim. acta, 1968, vol. 42, p. 269.
255. *Kitagawa T.* Pat. 1388242 (Japan).
256. *Bade H., Broyr W., Klemm W.*—Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1124.
257. *Viltange M.*—Analyt. chim. acta, 1971, vol. 53, p. 169.
258. *Tausen M., Hoppe R.*—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1973, Bd. 399, S. 163.
259. *Keller C., Koch L., Walter K.*—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 1205.
260. *Corbett J., Weite D., Douglas M.*—Austral. Inst. Mining Metal. Proc., 1974, vol. 250, p. 151.
261. C. A., 1954, vol. 48, 7857.
262. *Шведов Н. П.*—Зав. лаб., 1954, т. 20, с. 215.
263. *Syle F.* Pat. 661527 (Brit.).
264. *Cunningham T. R., McNeil T. R.*—Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1929, vol. 1, p. 70.
265. *Viltange M.*—Analyt. chim. acta, 1968, vol. 42, p. 259.
266. *Mukhedkar A.*—Z. analyt. Chem., 1965, Bd. 207, S. 421.
267. *Payne S. T.*—Analyst, 1960, vol. 85, p. 690.
268. *Postma F. W., Jr.*—US Atomic Energy Commiss., Y., 1962, N 1377.
269. *Hosking K.*—Mining Mag., 1953, vol. 89, p. 137.
270. *Saje I.*—Kohassati Lapok, 1959, vol. 14, p. 383.
271. *Mayne J. E.*—Brit. Corros. J., 1971, vol. 6, p. 244.
272. *Analyst*, 1955, vol. 80, p. 391.
273. *Buss H.*—Z. analyt. Chem., 1965, Bd. 214, S. 106.
274. *Quenum B. M.*—Chim. Analyt., 1971, vol. 53, p. 629.
275. *Bertoglio-Riolo C.*—Ann. chim. Ital., 1959, vol. 49, p. 1601.
276. *Rabea R.*—An. Univ. «Cuza» din Iasi., Sect. I (N. S.), 1964, vol. 4, p. 171.
277. *Gutbier A.*—Z. angew. Chem., 1909, Bd. 22, S. 487.
278. *Ford D. De.*—J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 1469.
279. *Shams el Din A. M.*—Electrochim. acta, 1964, vol. 9, p. 613; Ibid., p. 123.
280. *Shams el Din A. M.*—J. Electroanal. Chem., 1964, vol. 8, p. 189.
281. *Shams el Din A. M.*—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1966, vol. 28, p. 3043.
282. *Milner G.*—Analyst, 1965, vol. 90, p. 732.; 1968, vol. 93, p. 429.
283. *Baron J. Le.* Pat. 2826301 (USA).
284. *Глебова Е. Д.*—Зав. лаб., 1974, т. 37, с. 1213.
285. *Glemser O.*—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, Bd. 269, S. 95.
286. *Schechter W. H.* Pat. 2648596 (USA); Pat. 505912 (Can.).
287. *Schoenbein C.*—J. Prakt. Chem., 1859, vol. 77, p. 269.
288. *Bamberger H.*—Chem. Ber., 1898, Bd. 31, S. 451.
289. *Meyer V.*—Chem. Ztg, 1893, Bd. 17, S. 305.
290. Kernforschungsanlage Julich des Landes Nordrhein, Westfalen. Pat. 1483117 (Franc.).
291. *Gay-Lussac J., Thenard L.* Recherches physico-chimiques. Paris: Deterville, 1811, vol. 1, p. 154.
292. *Poleck H.*—Chem. Ber., 1894, Bd. 27, S. 1051.
293. *Hochnel N.*—Arch. Pharm., 1894, vol. 232, p. 222.
294. *Duval C.*—C. A., 1964, vol. 48, 11926.
295. *Davy H.*—Ann. chim. (France), 1881, vol. 78, p. 307.
296. Berkeley Nucl. Lab. Cont. Electr. Generation Board Report RD/B/N-2364, 1972; C. A., 1972, vol. 26 (22), 55178.
297. *Meyer F.*—C. r., 1907, vol. 145, p. 805.

298. *Viltange M.*— J. Term. Anal., 1971, vol. 3, p. 265.
299. *Temple R. B.*— Austral. J. Chem., 1972, vol. 26, p. 655; 1973, vol. 26, p. 2051.
300. *Hoppe H.*— Z. anorg. und allgem. Chem., 1974, Bd. 409, S. 60.
301. *Leminger O.* Пат. 109804 (СССР).
302. *Цветков Н. С.*— Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1971, т. 14(4), с. 568.
303. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 341.
304. *Fouche A.* Pat. 1156496 (Franc.).
305. *Kondo J.* Pat. 7242705 (Japan).
306. *Matsumoto J.*— J. Polymer Sci., pt B, 1968, vol. 6 (12), p. 869.
307. *Farbfabriken Bayer A. G.* Фр. заявка 2008180 (1970).
308. *Ayers A. L.* Pat. 2738341 (USA).
309. *Kern E.* Pat. 2476737 (USA).
310. *Morley C.* Pat. 643276 (Belg.).
311. *Marathe M.*— J. Ind. Res. India, 1961, vol. 20 B, p. 40.
312. *Фомин В. А.*— Журн. орг. хим., 1972, т. 8, с. 2050.
313. *Столян З. С., Иванов Б. В., Дунина А. И.*— Журн. прикл. хим., 1973, т. 46, с. 689.
314. *Shibasati J.*— Yakugaku Zasshi, 1968, vol. 88, p. 481.
315. *Farben I. G.* Заявка ФРГ 2205196 (1973).
316. *White A. S.*— Dyer and Text. Printer, 1954, vol. 111, p. 17.
317. *Granular Sodium Peroxide.* Imp. Chem. Ind. Ltd.
318. *Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt (DEGUSSA):* Katalog. Frankfurt a. M.
319. *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.* 5 Aufl. SN 21. Natrium. Ergänzungsband. Lief. 1. Weinheim: Verl. Chem., 1964, S. 380.
- 319a. *McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology.* New York, 1977, vol. 10, p. 34.
320. *Карякин Ю. В.* Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955, с. 379.
321. *Chemical Materials Catalog.* New York: Reinhold Publ., 1964.
322. *Donaghi F.* Pat. 3640876 (USA).
323. *Биман Л. А., Комаров Ф. П.* Отбелка целлюлозы. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1957, с. 201—259.
324. *С. А.*, 1954, vol. 48, 11055, 13219.
325. *Янковский А.*— Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1956, т. 10, с. 134.
326. *Роулендсон Г.*— Там же, с. 146.
327. *Wulfsch F.*— Tappi, 1959, vol. 42, p. 313.
328. *Schroeder W. F.*— Tappi, 1954, vol. 37, p. 376.
329. *Gärtner W.* Pat. 873651 (BDR); Zellstoff, Papier, 1962, Bd. 11, S. 136.
330. *Mouton M. J.*— Papeterie, 1954, vol. 76, p. 311—324, 357—371; 1955, vol. 77, p. 339—345; 1957, vol. 79, p. 205.
331. *Bergada G. L., Hernandez S.*— Rev. cienc. apl., 1953, vol. 7, p. 418.
332. *Berruso D., Ceragioli G.*— Ind. carta, 1954, vol. 8, p. 11.
333. *Gietz H. W.*— Tappi, 1961, vol. 44, p. 1.
334. *Fenel F. L.*— Tappi, 1960, vol. 43, p. 903.
335. Pat. 1238412 (Franc.).
336. *Gibson M. L.*— South. Pulp Paper, 1962, vol. 25, p. 99.
337. *Miller R.*— Mater. Protec., 1962, vol. 1, p. 46.
338. *Nikton K.*— Pulp Paper Mag. Canada, 1954, vol. 55, p. 125.
339. *Norens R.*— Tappi, 1955, vol. 38, p. 168A.
340. *Rowlandson G.*— Pulp. Paper Mag. Can., 1955, vol. 56, p. 141.
341. *Weselowska W.*— Przegląd papierniczy, 1953, vol. 11, p. 277.
342. *Bayer H.*— Pulp Paper Mag. Canada, 1955, vol. 56, p. 167.
343. *Schroeter H.*— Wohl Papierfasern, 1955, Bd. 83, S. 386.
344. *Chomin Z.*— Przegląd papierniczy, 1971, vol. 27, p. 227.
345. *Lawrence W.* Pat. 3620910 (USA).
346. *Rikio T.*— Kami-pa-Gikyosi, 1967, vol. 21, p. 630.
347. *Richardson C.*— Tappi, 1970, vol. 53, p. 2275.
348. *Schidt J.*— Cell Carta (Roma), 1966, vol. 17 (9), p. 719.
349. *Goudwald H.*— Pat. 3423283 (USA).

350. *Schroeter H.*— Wochenbl. Papierfabr., 1968, Bd. 96, S. 725; 1969, Bd. 97, S. 2023.
351. *Shijola H.*— Paperi ja Puu, 1957, vol. 34, p. 447.
352. *Hundt W.*— Seife-Ole-Fette-Wachse, 1955, Bd. 81, S. 419, 444.
353. *Christensen P. K.*— Pulp. Paper Mag. Can., 1968, vol. 69, p. 64.
354. *Massey P., Goodwill F.* Pat. 2582495 (USA).
355. *Berndt N.*— Papier (Darmstadt), 1971, Bd. 25, S. 529.
356. *Plibersek A.*— Cell. Pap. Grafica, 1970, vol. 10, p. 119.
357. *Kajanns P.*— Paperi ja Puu, 1958, vol. 40, p. 203.
358. *Asbeck A.* Заявка ФРГ 2143912 (1973).
359. *Inorganic Syntheses.* New York: McGraw-Hill Publ., 1953, p. 12.
360. *Jaubert G. F.* Pat. 132706 (Ger.) (1902).
361. *Margulis P. H.*— Plating, 1955, vol. 42, p. 561.
362. *Francis C. B.* Pat. 2569159 (USA).
363. *DEGUSSA.* Pat. 634790 (Belg.).
364. *Kamikara K.* Pat. 7032811 (Japan).
365. *Sullivan S.* Pat. 2583068 (USA).
366. *Noble J.* Pat. 2538702 (USA).
367. *Farcas T.*— Bull. Inst. Politehn. Iasi, 1963, vol. 9, p. 321.
368. *Taeuschler E.* Pat. 1172047 (BDR).
369. *Pickard J.* Pat. 3354850 (USA).
370. *DEGUSSA.* Katalog, 1959.
371. *Ciochina I., Marcu M.* Pat. 52520 (Roma).
372. *Skalicky J.*— Vodni Hospodářství, 1965, vol. 15, p. 336; 1966, vol. 16, p. 88; Česk. Hyg., 1965, vol. 10, p. 100.
373. Pat. 7323674 (Japan).
374. *Salvini F.* Pat. 516030 (Ital).
375. *US NASA.* Pat. 2981616 (USA).
376. *Angless P.* Pat. 1473211 (Franc.).
377. *Heckmann R. A.* Pat. 3703208 (USA).
378. *Crowe C.* Pat. 3529666 (USA).
379. *Mandelkőw D.* Pat. 3645789 (USA).
380. *Hahn T.*— Leder, 1967, Bd. 18, S. 184.
381. *Heidemann H.*— Leder, 1968, Bd. 19, S. 233; 1969, Bd. 20, S. 93; 1971, Bd. 22, S. 85—96; 1972, Bd. 23, S. 85; J. Amer. Leather Chem. Assoc., 1973, vol. 68 (12), p. 520; 1975, vol. 70 (7), p. 299—315; Pat. 6602936, 6603347 (Hol.); Pat. 3574516 (USA).
382. *Баскова Н. А. А.* с. 193673 (СССР); опубл. в Б. И., 1967, № 7.
383. *Kayrse H.* Pat. 1231599 (BDR).
384. *Paulsen M. T.* Pat. 3361575 (USA).
385. *Weissenberg C.* Pat. 2763559 (USA).

Глава II

НАДПЕРЕКИСЬ НАТРИЯ NaO₂

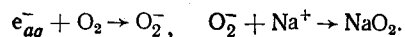
Способы получения

В 1949 г. И. А. Казарновский [1] сообщил об открытии в его лаборатории в 1936 г. надперекиси натрия NaO₂, получаемой по реакции $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NaO}_2$. Предположения о возможности существования этого соединения были высказаны в конце прошлого столетия Э. Б. Шёне [2] на основании исследования состава продуктов распада соединения Na₂O₂·2H₂O₂ и Х. Кальвертом [3]—на основании криоскопических измерений растворов едкого натра в перекиси водорода.

В 1910 г. Р. де Форкран [4] оценил значение теплоты образования NaO_2 из простых веществ. Позже Ф. Габер [5] при изучении кинетики окисления парообразного натрия атомным кислородом в атмосфере гелия, аргона или азота при их парциальном давлении в несколько мм рт. ст. доказал, что образование перекиси натрия, в согласии с теорией Баха—Энглера, должно протекать через образование нестойкого «молоксид» NaO_2 . Молоксид реагирует со вторым атомом натрия по реакции $\text{NaO}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{NaO}$, а образующиеся две молекулы окиси димеризуются затем в перекись Na_2O_2 .

Способ Шёне был воспроизведен [6], и было доказано, что при распаде в вакууме $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ при 70—120°С и остаточном давлении 10 мм рт. ст. можно получить смеси Na_2O_2 , NaOH и NaO_2 с содержанием последней не более 30 вес.%. При 40°С в вакууме только 20% дипероксигидрата перекиси натрия превращается в надперекись [7]. При распаде при 60°С и том же остаточном давлении конечная смесь содержит 25 вес.% NaO_2 , а процент превращения ниже 20. Превращение $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в NaO_2 достигает максимума, равного 90%, при 80°С только в том случае, если прекратить реакцию при достижении содержания надперекиси в смеси 10% [8].

Начиная с 1948 г. Я. Клейнберг с сотрудниками выполнили цикл работ по синтезу, анализу и изучению некоторых физико-химических свойств надперекиси натрия [9—11]. Результаты этих исследований обобщены в книгах [12, 13]. Я. Клейнберг пытался получить надперекись натрия быстрым окислением растворов металлического натрия в жидком аммиаке при —77°С, подобно тому как в лабораторных условиях получают надперекиси подгруппы калия. Образование надперекиси натрия можно было ожидать вследствие реакции сольватированного электрона с молекулярным кислородом с образованием иона O_2^- и последующей реакции этого иона с Na^+ по схеме



Но был получен продукт эмпирического состава $\text{NaO}_{1,67}$, что соответствует смеси 4 молей надперекиси и 1 моля перекиси натрия. Последняя, по-видимому, образовывалась вследствие реакции $2e_{aq}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ или как продукт распада первично образовавшейся надперекиси.

Наиболее рентабельным способом получения надперекиси натрия является способ, предложенный И. А. Казарновским [1], который был позже проверен Я. Клейнбергом [12]. Согласно этому автору, продукт, содержащий около 96 вес.% NaO_2 , получают окислением перекиси натрия кислородом при температуре 450—475°С и 280 атм. Относительно времени протекания реакции данные противоречивы. В книге [12] утверждается, что процесс заканчивается за 100 час, а в книге [13] — что достаточно 6 час. Все, конечно, зависит от ряда факторов, в том числе от качества исходной перекиси, степени ее дисперсности, а также от

наличия примесей, влаги, от материала реактора и др. Последующие усовершенствования этого способа [14—16] показали, что образование надперекиси натрия идет при температуре не ниже 200°С и под давлением не ниже 105 атм и что при 400°С и 122 атм можно получить почти 100%-ную NaO_2 [14].

На рисунке 15 представлена зависимость содержания NaO_2 в Na_2O_2 , подвергнутой давлению кислорода при 300—400°С [16]. Реакция может быть ускорена добавлением к перекиси натрия металлических окислов, например CdO и TiO_2 . Наилучший коэффициент превращения перекиси натрия в надперекись достигается исходя из перекиси натрия, полученной окислением расплавленного и распыленного натрия, так как такая перекись обладает наибольшей степенью дисперсности [14].

В патенте ФРГ [17] предлагают получать 80%-ную надперекись натрия окислением кислородом перекиси натрия с добавкой дегидратированного $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из расчета 25—50 г на 1 кг безводной перекиси и с добавкой окислов молибдена, ванадия, хрома, железа, вольфрама, кобальта, титана, магния из расчета 5—10 г на 1 кг перекиси. Реакцию проводят при 200°С и давлении 100—200 кг/см² в никелевом автоклаве в течение 4 час.

По патентным данным [16, 18], надперекись натрия могла бы быть получена и прямым окислением металлического натрия кислородом при температуре выше 200°С и давлении 175 атм, но пока не удалось подобрать материала для реактора, достаточно устойчивого для проведения этой реакции. Фотометрическое наблюдение за поведением следов щелочных металлов в пламенах $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ при 1727°С показало, что в случае натрия образуется заметное количество NaO_2 [19]. По данным [20], синтез молекул NaO_2 из простых веществ осуществим при давлении 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. и при 0°С. Молекулы NaO_2 для спектральных исследований получены [21] конденсацией атомов натрия и молекул кислорода в аргоновой матрице при —258°С.

Интересно отметить, что натриевое облако, создаваемое для определения траектории ракет распылением металлического натрия в верхние слои атмосферы, состоит в основном из парообразной надперекиси натрия [22]. На высоте около 90 км в термосфере установлено наличие слоя атомов натрия, ответственного за явление ночного свечения. Вследствие повышенной концентрации атомов кислорода, господствующей в этой области атмосферы, образующаяся по реакции $\text{NaO} + \text{O}_3 \rightarrow$

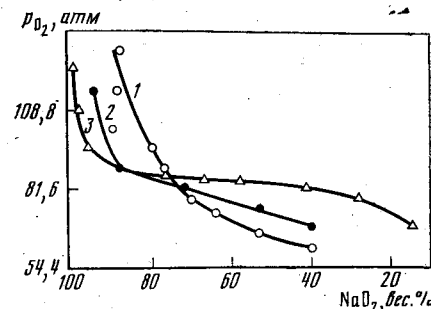


Рис. 15. Процентное содержание NaO_2 в Na_2O_2 в зависимости от давления кислорода [14]

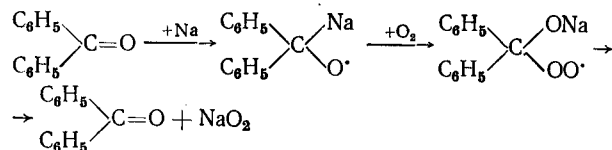
t , °С: 1—300; 2—350; 3—400

—→NaO₂+O₂ надперекись восстанавливается до металлического натрия и молекулярного кислорода [23]. Химические реакции, протекающие между атомами натрия и кислорода в верхних слоях атмосферы, были впервые обсуждены в статье [24], а попытка дать им количественную основу была сделана позже в статье [25].

Надперекись натрия, по данным патента [16], можно получить и окислением окиси натрия кислородом при 300—500° С и 130 атм, а также действием кислорода на амальгамы натрия, содержащие 0,1—0,5% натрия при температуре ниже 60° С и времени окисления менее 5 мин [26]. Образование препаратов, содержащих до 11 вес.% NaO₂, наблюдалось при действии кислорода, подвергнутого тлеющему разряду, на гидроокись натрия [27].

В 1959 г. был запатентован [28] способ получения надперекиси натрия действием кислорода на растворы металлического натрия в органических основаниях, в частности в пиридине. Проведенная автором настоящей книги проверка этого способа показала, что основным продуктом окисления является перекись, а не надперекись натрия. Однако, по данным патента [29], если предварительно растворять металлический натрий в жидком аммиаке и закомплексовать его с 4,4-бипиридилом, растворенным в диметилефосфине, а затем подвергать комплекс действию кислорода, то образуется NaO₂ с хорошим выходом.

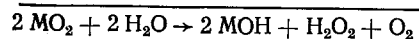
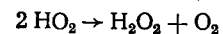
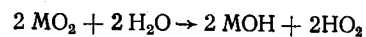
Наиболее перспективным способом получения надперекиси натрия через органические вещества является, по-видимому, способ, предложенный Ле Берром [30]. При самоокислении на холоду бензофенона натрия, приготовленного взаимодействием растворенных в тетрагидрофуране бензофенона и металлического натрия, по реакции



образуется надперекись натрия 95—98%-ной чистоты. Выход надперекиси по отношению к натрию равен 85%, а по отношению к кислороду — 90%. Интересно отметить, что при протекании указанной выше реакции надперекись натрия остается растворенной в тетрагидрофуране и выпадает из раствора лишь при добавлении неполярного растворителя, например лигроина. Высушенная затем надперекись нерастворима в тетрагидрофуране. Окислением натрия в диглиме и 1,2-диметоксиэтаноле с добавкой ксантона получена надперекись натрия 95—99%-ной чистоты [31]. Добавка при этом регенерируется в процессе окисления. Надперекись натрия образуется также, по-видимому, при действии кислорода на (C₆H₅)BNa, растворенный в тетрагидрофуране [32].

Методика химического анализа

Надперекись натрия, так же как и надперекиси других щелочных металлов, гидролизуетсся с образованием промежуточного радикала HO₂, и выделение ее активного кислорода протекает по уравнениям реакций



Вследствие этого 2/3 активного кислорода, которые составляют так называемый «надперекисный кислород», выделяются в виде молекулярного кислорода, а 1/3 активного кислорода, которая составляет «перекисный кислород», выделяется в виде H₂O₂. Определение суммарного активного кислорода надперекиси натрия и других надперекисей щелочных металлов проводится газометрически разложением навески смесью 2 М НСl и 1 М FeCl₃ [33]. При этом выделяется не только надперекисный кислород, но происходит и разложение перекиси водорода на воду и кислород.

Примесь NaO₂ (до 1 вес.%) в перекиси натрия можно определить также газометрически разложением 5 г навески смесью 1 мл воды и 9 мл этилового спирта [34]. Но при содержании NaO₂ больше 1 вес.% этот метод неприменим, так как взаимодействие с водно-спиртовой смесью сопровождается взрывом. Навеску в таком случае разлагают по [33] или 0,5%-ным водным раствором сернокислой меди [35]. Раздельное определение перекисного и надперекисного кислорода в надперекисях можно осуществлять как из двух, так и из одной навески. В первой определяют суммарный активный кислород по методике авторов [33, 35], а во второй находят содержание перекисного кислорода титрованием раствором 0,1 N перманганата калия при охлаждении в кислой среде в присутствии борной кислоты [35]. По разности между этими двумя определениями узнают содержание надперекисного кислорода.

При определении из одной навески к 0,2 г надперекиси добавляют 5 мл буферной жидкости — диэтилфталата, а затем 10 мл смеси ледяной уксусной кислоты (8 мл) и диэтилфталата (2 мл). При этом выделяется лишь надперекисный кислород. Для определения перекисного кислорода, находящегося в уксуснокислом растворе в виде перекиси водорода, добавляют 15 мл смеси 1 М НСl и 3 М FeCl₃ и измеряют выделяющийся при этом объем перекисного кислорода [33] или определяют перманганатометрически перекисный кислород в аликвотной части уксуснокислого раствора [36].

Физические свойства

Надперекись натрия желтого цвета, парамагнитна, что обусловлено наличием однозарядного иона кислорода O_2^- . Ее эффективный магнитный момент равен $2,07 \mu_B$ [12], что отвечает структуре с одним неспаренным электроном, как и следует из ее электронной формулы $Na^+[\ddot{O} \cdots \ddot{O}]^-$. В смесях перекиси и надперекиси натрия, как наглядно видно из рис. 16, парамагнетизм линейно возрастает с увеличением содержания NaO_2 . Измерение магнитной восприимчивости этих смесей может служить методом определения содержания в них NaO_2 с точностью $\pm 3\%$ [12]. Удельная магнитная восприимчивость NaO_2 $\chi_M = +33,0 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS [11, 37]. Спектр парамагнитного резонанса снят впервые при $-90^\circ K$ на кристаллической NaO_2 [38] и уточнен на NaO_2 , изолированной в матрице благородных газов [39—41]. Спектр характеризуется следующими значениями: $g_{\perp} = 2,0029$ и $g_{\parallel} = 2,1112$. Проведен расчет электронного строения NaO_2 методом CNDO [42].

Снятие ИК-спектра кристаллической надперекиси натрия не дало особых сведений относительно строения этого вещества, так как ион O_2^- гомеополярен, и, следовательно, его колебания неактивны в ИК-области спектра [43]. Однако сообщается, что этим методом, когда снимались спектры молекул NaO_2 , полученных конденсированием атомов натрия и молекул кислорода в аргоновой матрице на окошке из иодистого цезия при $15^\circ K$ [21], было подтверждено, что молекула NaO_2 ионного типа, и показано, что она имеет симметричное треугольное строение. Методом Раман-спектроскопии измерена характеристическая частота валентных колебаний связи $O—O$ в NaO_2 при $300^\circ K$, равная 1156 см^{-1} [44]. Силовая постоянная O_2 в NaO_2 равна $5,46 \text{ мдин/Å}$ [21]. По данным [44а], $\nu_1 = 1094$, $\nu_2 = 390,7$, $\nu_3 = 332,8 \text{ см}^{-1}$.

Надперекись натрия устойчива при хранении в герметически закрытой таре до $65^\circ C$ и начинает разлагаться с выделением кислорода при $100^\circ C$ [16]. По данным [45], термическое разложение надперекиси натрия начинается при $100—120^\circ C$ с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Предельный твердый раствор состава $Na_2O_{3,8}$ разлагается до перекиси натрия при $250^\circ C$. Незначительное разложение перекиси натрия наблюдается уже в твердом состоянии начиная с $400^\circ C$. Затем перекись натрия размягчается и при $540^\circ C$ бурно разлагается с образованием окиси. Температура плавления NaO_2 точно не определена, но при 136 атм она лежит выше $727^\circ C$ [46]. Таким образом, термическое разложение надперекиси натрия происходит в две ступени:



Для изучения этого процесса в работе [47] были использованы методы одновременного дифференциального калориметрирова-

ния, термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии. Снимались термограммы чистой надперекиси и надперекиси, смешанной в соотношении 1:1 с Al_2O_3 . В обоих случаях были получены одинаковые термограммы, поэтому при исследовании образцы разбавлялись глиноземом. Результаты, полученные всеми тремя методами, показали, что разложение надперекиси натрия при температуре ниже $250^\circ C$ происходит с малозаметной скоростью.

Добавки окислов ряда металлов — Cu_2O , NiO , Fe_2O_3 , Ag_2O и CdO — никакого каталитического эффекта не дали; PdO и TiO_2 несколько снижают начальную температуру разложения. Ускоряют реакцию разложения вещества в следующей последовательности: $V_2O_3 > V_2O_5 > MnO_2 > \text{фталацианин меди} > Al_2O_3$ [48]. При $250^\circ C$ процесс разложения усложняется побочными реакциями. Например, с MnO_2 — с образованием зеленого манганата MnO_4^{2-} [48]. Методом волюмометрии была определена [49] скорость термического разложения ряда образцов надперекиси натрия до перекиси в интервале температур $150—230^\circ C$. Найдено, что образцы обладают различной скоростью разложения. Причина этого явления может быть объяснена возникновением неравновесной дефектной структуры при получении надперекиси натрия.

Известны четыре модификации NaO_2 : одна — устойчивая при положительной температуре и до $-43^\circ C$ и три — низкотемпературные. Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования и исследования КР-спектра были получены перекристаллизацией надперекиси натрия из жидкого аммиака [50—52]. При $25^\circ C$ надперекись натрия (рис. 17) характеризуется наличием кубической гранецентрированной неупорядоченной решетки типа пирита с $a = 5,49 \pm 0,005 \text{ Å}$ [50, 53, 54]. Эту модификацию принято обозначать формулой NaO_2 (I). В решетке этого соединения каждый ион натрия окружен шестью атомами кислорода. Плотность NaO_2 (I) равна $2,21 \text{ г/см}^3$. Коэффициент преломления $n_g = 1,470$ [55]. Ниже $-50^\circ C$ и до $-77^\circ C$ решетка NaO_2 тоже кубическая, но упорядоченного типа пирита с $a = 5,46 \text{ Å}$; ее плотность $2,24 \text{ г/см}^3$. Эту модификацию принято обозначать формулой NaO_2 (II). Ниже $-77^\circ C$ и до $-230^\circ C$ решетка надперекиси натрия ромбическая, типа маркасита с параметрами $a = 4,26$, $b = 5,54$, $c = 3,44 \text{ Å}$. Ее плотность $2,25 \text{ г/см}^3$ [50]. Эту модификацию принято обозначать формулой NaO_2 (III). По уточненным данным [56], параметры ее решетки $a = 4,332$, $b = 5,540$, $c =$

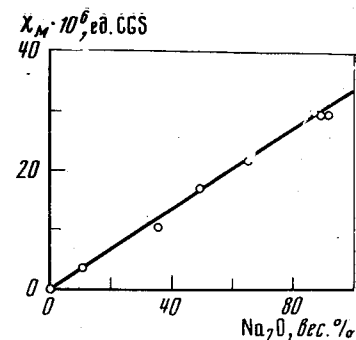


Рис. 16. Зависимость изменения парамагнетизма от процентного содержания NaO_2 в смеси Na_2O_2 и NaO_2 [12]

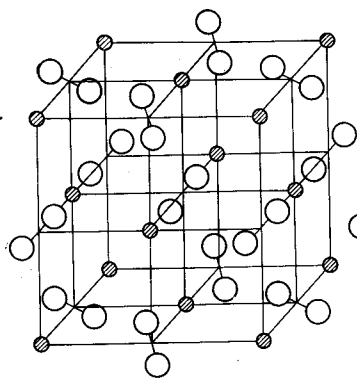


Рис. 17. Схематическое изображение кристаллической решетки α - NaO_2

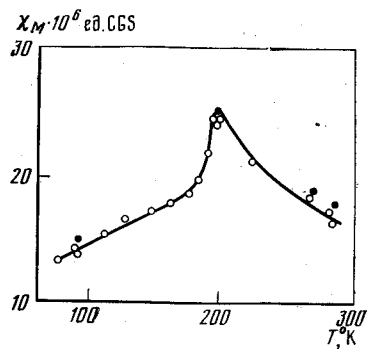


Рис. 18. Кривая зависимости магнитной восприимчивости от температуры для NaO_2 [18]

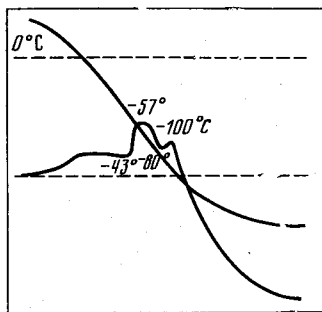


Рис. 19. Дифференциальная кривая охлаждения NaO_2 [58]

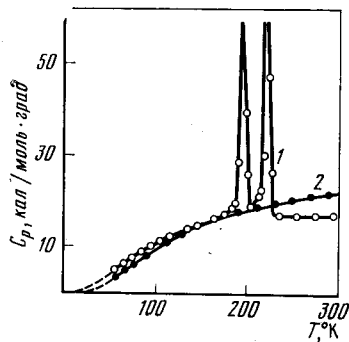


Рис. 20. Зависимость удельной теплоемкости NaO_2 (1) и Na_2O_2 (2) от температуры [59]

$= 3,364 \text{ \AA}$. Ниже -230°C обнаружена новая модификация NaO_2 (IV) с параметрами $a=4,335$, $b=5,537$, $c=3,353 \text{ \AA}$ [56].

Изменение структуры надперекиси натрия при различных температурах сопровождается резким изменением некоторых ее физических свойств. Например, уже в 1950 г., т. е. до проведения рентгеноструктурных исследований, А. Б. Нейдинг [37] установил, что кривая зависимости магнитной восприимчивости от температуры (рис. 18) показывает при 193°K выраженный максимум. При дальнейшем снижении температуры магнитный момент уже не остается постоянным, а резко падает, достигая при 77°K значения $\chi_M \cdot 10^6 = 20 \text{ ед. CGS}$.

Уменьшению парамагнетизма отвечает исчезновение вблизи -80°C желтой окраски, характерной для надперекиси натрия.

Найденная температурная зависимость типична для антиферромагнетиков. Эти данные были в принципе подтверждены в работах [40, 57]. На дифференциальной кривой охлаждения надперекиси (рис. 19), в соответствии со структурными данными, наблюдаются два экзотермических эффекта при -43 и -80°C [58].

В хорошем согласии со структурными и термографическими данными находится зависимость изменения теплоемкости NaO_2 от температуры [59]. Удельная теплоемкость NaO_2 $C_p = 17,24 \text{ кал/град}$ [59]. На рис. 20 (кривая 1) наблюдаются два резких пика соответственно при $221,1$ и $206,3^\circ \text{K}$. В работе [40], выполненной на монокристалле NaO_2 , эти значения на 8° выше. Для сравнения на рис. 20 приведена и зависимость изменения теплоемкости перекиси натрия от температуры в интервале $-223 \div +25^\circ \text{C}$ (кривая 2), свидетельствующая об отсутствии у Na_2O_2 низкотемпературных модификаций. В более поздней работе [60] предполагается существование таковой. Энтропия NaO_2 $S_{298}^\circ = 27,7 + 0,3 \text{ э. е.}$ [59]. Для реакции $\frac{1}{2}\text{Na} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{NaO}_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -31,035 \text{ ккал/моль}$ [61, 62], $\Delta F_{298}^\circ = -25,9 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_{298}^\circ = -16,8 \text{ э. е.}$ [63].

В книге [62] приведены значения ΔH и ΔF в интервале температур $298-1000^\circ \text{K}$. Для реакции $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaO}_2$ $\Delta H_{298}^\circ = 400 \text{ кал}$, $\Delta S_{298}^\circ = -16,2 \text{ э. е.}$ [64], $\Delta G_{298}^\circ = +1,6 \text{ ккал}$ [65]. При оценке энергии сублимации надперекиси натрия было получено значение, близкое к энергии сублимации металлического натрия, т. е. 23 ккал/моль [19]. Энергия решетки NaO_2 оценена в $190,9 \text{ ккал/моль}$ [66]. В работе [19] для энергии разрыва связи $D_0^\circ(\text{Na}-\text{O}_2)$ было дано значение $65 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ или $2,8 \pm 0,1 \text{ эв}$, что близко к значению $D_0^\circ(\text{Na}-\text{O}) \approx 2,6 \text{ эв}$. На основании закона Гесса было показано [67], что $D_0^\circ(\text{NaO}-\text{O}) \approx D_0^\circ(\text{O}_2)$. Это значит, что значение энергии переноса электрона от натрия к надперекисному кислороду в молекуле NaO_2 в газовой фазе очень мало.

В таблице 2 приведены физические свойства надперекиси натрия, а для сравнения — свойства других надперекисей щелочных металлов.

Реакционная способность

Надперекись натрия по содержанию активного кислорода (43,6 вес.%) превосходит все известные перекисные соединения за исключением малоустойчивых при комнатной температуре озонидов натрия и калия¹. При взаимодействии с жидкой водой при комнатной температуре она выделяет полностью свой активный кислород по истечении 100 сек [68]. Теплота реакции NaO_2

¹ Большим содержанием выделяющегося при термическом разложении кислорода отличаются неорганические соединения не перекисного типа — перхлораты лития, натрия и калия.

Таблица 2. Физико-химические свойства надперекисей щелочных металлов

Свойство	LiO ₂	NaO ₂ (I)	NaO ₂ (II)	NaO ₂ (III)	β-KO ₂	α-KO ₂	β-RbO ₂	α-RbO ₂	β-CsO ₂	α-CsO ₂
Содержание активного кислорода, вес%	68,6	43,6	—	—	—	33,0	—	20,4	—	14,5
Плотность, г/см ³	—	2,21	2,24	2,25	—	2,158	—	3,06	—	3,80
Температура плавления, °C	Разлагается при -73° C до перекиси	—43	—77	—230	>120	—42	147	—77	105	(515)
Температура фазового перехода, °C	(-57)	-62,1±0,7	—	—	—	-67,6±0,8	—	-68,0±0,6	—	-83
ΔH ₂₉₈ ⁰ , ккал/моль	—	-51,8	—	—	—	-57,4	—	-62,6	—	-69,2
ΔZ ₂₉₈ ⁰ , ккал/моль	—	-16,8	—	—	—	-18,2	—	(-18)	—	-63,8
ΔS ₂₉₈ ⁰ , э. е.	—	190,9	—	—	—	177,1	—	168,7	—	(-18)
Энергия решетки, ккал/моль	210±10	—	—	—	—	—	—	—	—	162,2
Заряд на М ⁺	—	—	—	—	—	1,00	—	1,00	—	1,00
Заряд на О ⁻	—	—	—	—	—	-0,50	—	-0,50	—	-0,50
Сингония	Ромбическая	Кубическая гранецентрированная дочерняя	Кубическая гранецентрированная дочерняя	Ромбическая	Кубическая гранецентрированная	Тетрагональная	Кубическая гранецентрированная	Тетрагональная	Кубическая гранецентрированная	Тетрагональная
Расстояние М—О, Å	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Параметры кристаллической решетки, Å	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
a	—	5,49	5,46	4,332	6,09	5,704	6,35	6,00	6,62	6,28
b	—	—	—	5,540	—	—	—	—	—	—
c	—	—	—	3,364	—	—	—	—	—	—
Магнитная восприимчивость χ _M (20° C)	5,91	—	—	—	—	2,71	—	2,88	3,00	—
Коэффициент преломления n _D	4,94	—	—	—	—	2,92	—	3,07	3,21	—
ν(O—O), см ⁻¹	4,38	—	—	—	—	+1450	—	+1530	—	—
ν(O—O), см ⁻¹	—	1,470	—	—	—	1,412	—	1,428	—	1,493
1097	—	4156	—	—	—	1,583	—	1,575	—	1,570
1137	—	—	—	—	—	1141	—	1140	—	1137

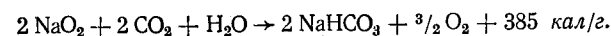
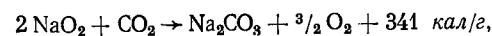
Примечание. Цифры в скобках — оценочные данные.

с H₂O равна 15,9±0,7 ккал/моль [61]. Эту реакцию можно использовать для получения чистого кислорода для лабораторных и медицинских целей [69]. Взаимодействие с водяным паром при комнатной температуре сопровождается выделением всего активного кислорода и образованием моногидрата гидроокиси натрия, а при 0° C и отрицательных температурах (-5 и -10° C) выделением лишь надперекисного кислорода и образованием кристаллогидратов перекиси натрия [70].

Взаимодействие надперекиси натрия с углекислым газом в присутствии водяного пара при 25° C приводит к образованию углекислого натрия и выделению всего активного кислорода. При температуре ниже 10° C процесс идет только с выделением надперекисного кислорода и сохранением перекисного кислорода в составе образующегося пероксодикарбоната натрия Na₂C₂O₆ [35, 70, 71].

Надперекись натрия реагирует с сухой окисью углерода при температуре выше 100° C, а в присутствии водяного пара при 95° C — с образованием карбоната натрия [72]. Она не реагирует даже при нагревании ни с сухим углекислым натрием, ни с безводным гидратом окиси натрия, ни с безводным бикарбонатом натрия [73—75]. Взаимодействие с продуктами разложения бикарбоната, т. е. с водой и двуокисью углерода, начинается при 100° C.

Вопрос о применении надперекиси натрия в качестве средства регенерации кислорода воздуха и источника кислорода, основанного на ее реакциях с увлажненным углекислым газом, будет рассмотрен при описании применения для этих целей надперекиси калия, что более удобно для сопоставления практической ценности этих веществ. Здесь, однако, уместно упомянуть, что при взаимодействии надперекиси натрия с увлажненным углекислым газом, по мнению авторов [76], в зависимости от условий имеет место ряд реакций, приводящих к образованию карбоната, бикарбоната и гидроокиси натрия и их гидратов. Здесь возможны следующие реакции:



Они отличаются и значением дыхательного коэффициента (отношения объема поглощенного CO₂ к объему выделенного кислорода). Для первой реакции коэффициент равен 0,667, для второй 1,33, тогда как у человека его значение лежит в пределах 0,7—1,0. Следовательно, для того чтобы надперекись натрия при эксплуатации удовлетворяла бы этим значениям дыхательного коэффициента, необходима дозировка CO₂ и H₂O или использование ее в смеси с другими регенеративными веществами. Одной из этих смесей могла бы быть эвтектическая смесь KO₂—NaO₂, получаемая при нагревании перекиси натрия Na₂O₂ и надперекиси калия KO₂ при 577° C под давлением кислорода 103,5 атм [46].

С сернистым ангидридом надперекись натрия образует сульфат [77], но по сравнению с K_2O_2 в сопоставимых условиях реакция проходит неполно.

Надперекись натрия растворима в жидком аммиаке. В 1954 г. авторы [78] сообщили, что ее растворимость около 0,3 г/100 мл NH_3 , и использовали это свойство для проведения реакций обмена с нитратами кальция, стронция, магния, кадмия и лития при -30°C , получив перекиси, а не надперекиси этих элементов. Последние, как было показано в работах автора настоящей книги с сотрудниками [79], устойчивы при температуре ниже -30°C . В более позднее время значение растворимости NaO_2 порядка 0,5 г/100 мл NH_3 было подтверждено в работах [80, 81] и использовано для проведения реакции обмена с перхлоратами редкоземельных элементов. Оставалось неясным, почему в работе [82] было получено значение растворимости при $-50 \div -33^\circ\text{C}$ на два порядка ниже, чем у авторов [78, 80, 81], т. е. $0,006 \pm 0,002$ г/100 мл NH_3 .

Весьма тщательными исследованиями растворимости, проведенными авторами [51], было показано, что в системе $\text{NaO}_2\text{—NH}_3$ кристаллы NaO_2 сосуществуют в растворе с жидким аммиаком только при температуре выше $-32,5^\circ\text{C}$ (т. е. вблизи точки кипения NH_3 , равной $-33,4^\circ\text{C}$). При более низкой температуре из раствора выпадает аммиакат $\text{NaO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, растворимость которого ниже растворимости чистой надперекиси. Перекристаллизацией из жидкого аммиака в приведенных выше условиях можно получить кристаллы NaO_2 длиной до 10 мм, которые при масс-спектрометрическом анализе показали наличие примесей в количестве меньше 300 ч. на млн. [40].

Надперекись натрия растворяется в расплаве LiF—NaF—KF (46,5—11,5—42 мол. %) при 500°C [83] и в эквимольных смесях нитратов лития и калия и натрия и калия [84, 85]. В последней при 260°C растворимость $\sim 0,1$ мол. % [85]. Следует отметить, что в работе [83] неправильно отнесено значение максимума спектра поглощения 372 нм к иону O_2^- . В работе [86] было уточнено, что этот максимум лежит при 254 нм и совпадает с максимумом поглощения этого же иона O_2^- в жидком аммиаке, равном 252 нм. В частном сообщении одного из авторов [83] указывалось, что КР-спектр иона O_2^- в расплаве LiF—NaF—KF при 500°C имеет характеристическую частоту для валентного колебания иона O_2^- при $1107 \pm 3 \text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изв. АН СССР. ОХН, 1949, с. 221.
2. Шёне Э. Б. Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875, с. 131.
3. Calvert H.—Z. phys. Chem., 1901, Bd. 38, S. 539.
4. Forcrand R. de.—C. r., 1910, vol. 150 p. 1399.
5. Haber F., Sachse H.—Z. phys. Chem., Bodenstein Festband, 1931, S. 831.
6. Вольнов И. И., Шатунина А. Н.—Журн. неорг. хим., 1959, т. 4, с. 1491.

7. Cunningham G. L. Pat. 2908552 (USA).
8. Vannerberg N. G.—In: Progress in Inorganic Chemistry. New York: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 137.
9. Schechter W., Sister H., Thomson J., Kleinberg J.—J. Amer. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 267.
10. Schechter W., Thomson J., Kleinberg J.—Ibid., 1949, vol. 71, p. 1816.
11. Schechter W., Stephanou W., Kleinberg J.—Ibid., p. 1819.
12. Kleinberg J. Unfamiliar Oxydation States and their Stabilisation. Lawrence (Kansas), 1950, p. 25.
13. Inorganic Syntheses. New York: McGraw-Hill, 1953, vol. 4, p. 82.
14. Schechter W., Shakley R.—In: Handling and Use of the Alkaline Metals. Washington: Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 19, p. 24. (Ser. Advances in Chemistry).
15. Schechter W. Pat. 264596 (USA).
16. Schechter W. Pat. 565912 (Can.).
17. Beyer J. Pat. 39177 (BDR).
18. Chem. Engng News, 1953, vol. 31, N 39, p. 4012.
19. McEvan M., Phillips L.—Trans. Faraday Soc., 1966, vol. 62, p. 1717.
20. Anderson J. A., Clark N. J.—J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 2135.
21. Andrews L.—Ibid., 1969, vol. 73, p. 3922.
22. Bedinger J. F. Threshold of Space: Proceedings of the Conference on Chemical Aeronomy, 1956. London: Pergamon Press, 1957.
23. Sullivan H. M., Heraten D. M.—Canad. J. Phys., 1964, vol. 42, p. 948.
24. Chapman J.—Astrophys. J., 1939, vol. 90, p. 309.
25. Chapman J.—J. Atmospher. Terrest. Phys., 1954, vol. 5, p. 44; J. Geophys. Res., 1957, vol. 62, p. 207.
26. Schechter D. L., Bonn Ch., Leddy J. Pat. 631975 (Belg.).
27. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И., Филатов Е. А.—Журн. неорг. хим., 1967, т. 12, с. 2253.
28. Setton R. Pat. 1179010 (Franc.).
29. Jones K. N., Ollevent A. W. Pat. 1136823 (Brit.).
30. Berre A. Le, Gauguier O.—C. r., 1962, vol. 254, p. 1306.
31. Соколов Н. А., Мацулевич Т. А.—В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 95.
32. Ting Li Chu, Weissmann T.—J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 23.
33. Seyb E., Kleinberg J.—Anal. Chem., 1951, vol. 23, p. 115.
34. Meifert A., Meier-Everet H.—Z. analyt. Chem., 1963, vol. 198, p. 325.
35. Мельников А. Х., Фирсова Т. П.—Журн. неорг. хим., 1963, т. 8, с. 2231.
36. Вольнов И. И., Латышева Е. И.—Там же, 1959, т. 14, с. 242.
37. Хейдинг А. В., Казарновский И. А.—Журн. физ. хим., 1950, т. 24, с. 1407.
38. Bennet J. E., Ingram D. Y.—Proc. Phys. Soc., 1956, vol. 69, p. 556.
39. Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers V. A.—J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 56.
40. Zumsteg A. Magnetische und kalorische Eigenschaften von Alkali-Hyperoxid Kristallen: Dissertation. Zürich: ETH, 1973.
41. Lindsay D. M., Herschbach D. R.—Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 25, p. 175.
42. Минаева Б. Ф., Корольков А. Б.—В кн.: Физические методы исследования координационных соединений: Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания. Кишинев: Ин-т химии АН Молд. ССР, 1974, с. 110.
43. Brams E.—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1957, vol. 4, p. 90.
44. Bates J., Brooker M. H., Boyd G. E.—Chem. Phys. Letters, 1972, vol. 16, p. 391.
- 44a. Moskovits M.—In: Cryochemistry. New York: Wiley, 1976, p. 211.
45. Поде Т. В., Голдер Г. А.—Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 299.
46. Tepper F. Pat. 3446744 (USA).
47. Mariott J. A., Capotosto A., Petrocelli A.—Anal. chim. acta, 1968, vol. 41, p. 121.
48. Mariott J. A., Capotosto A., Uno R., Petrocelli A. W.—Thermochim. acta, 1971, vol. 2, p. 135.
49. Карпенко В. Г., Таран Н. М.—В кн.: Прикладные исследования в обла-

- сти химии неорганических перекисных соединений/Под ред. И. И. Вольнова и А. Я. Блюма. Рига: РПИ, 1974, с. 17.
50. Carter G. F., Tempelton D. H.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 5247.
 51. Boesch M., Kaenzig W., Steigner E.—Phys. Kondens. Mater., 1973, vol. 16 (2), p. 107; Helv. Phys. Acta, 1976, vol. 48, p. 743.
 52. Boesch M. Optische Eigenschaften und elektronische Struktur von Alkali-Hyperoxid-Kristallen: Abhandlung. Clausthal-Zellerfeld: Boenecke, 1975.
 53. Tempelton D. H., Dauben C. H.—J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 2251.
 54. Жданов Г. С., Звонкова З. В.—Докл. АН СССР, 1952, т. 82, с. 743.
 55. Boesch M., Hoffmann R.—J. Phys. Chem. Solids, 1975, vol. 36, p. 1077.
 56. Ziegler M., Rosenfeld M., Kaenzig W.—Helv. phys. acta, 1976, vol. 49, p. 57.
 57. Spark J., Komoto J.—J. Appl. Phys., 1966, vol. 37, p. 1040.
 58. Роде Т. В.—Докл. АН СССР, 1953, т. 90, с. 1077.
 59. Todd S. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 1229.
 60. Tallman R. L.—Diss. Abstr., 1960, vol. 20, N 11, 4293.
 61. Gilles P. W., Margrave J. L.—J. Phys. Chem., 1956, vol. 60, p. 1333.
 62. Coughlin T.—Bull. Bur. Mines (USA), 1954, N 542, p. 46.
 63. Brewer L.—Chem. Revs, 1953, vol. 52 (1), p. 7.
 64. Margrave J. L.—J. Chem. Educ., 1955, vol. 32, p. 522.
 65. Thenevin M. Contribution a l'étude experimentale de l'oxidation du sodium et du potassium: Thèse. Strasbourg, 1967.
 66. Яцимирский К. Б.—Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1959, т. 2, с. 480.
 67. O'Hare P. A. G.—J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 4524.
 68. Cohen S. H., Margrave J. L.—Analyt. Chem., 1957, vol. 29, p. 1462.
 69. Мельников А. Х., Нестерович Н. М.—В кн.: Сборник научных работ Института охраны труда ВЦСПС. М.: Профиздат, 1963, вып. 5(25), с. 135.
 70. Мельников А. Х., Фирсова Т. П.—Журн. неорг. хим., 1959, т. 4, с. 169.
 71. Мельников А. Х., Фирсова Т. П., Молодкин А. Н.—В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 128.
 72. Ценципер А. Б., Токарева С. А.—Журн. неорг. хим., 1960, т. 5, с. 2474.
 73. Роде Т. В., Зачатская А. В.—Там же, с. 524.
 74. Роде Т. В., Грищенко Г. К.—Там же, с. 529.
 75. Роде Т. В., Гольдер Г. А.—Там же, с. 535.
 76. Waggoner J. N., Burris W. L.—ARJ, 1962, vol. 32, p. 1026.
 77. Chantreaux A. Contribution a l'étude de la reactivité des superoxydes de sodium et de potassium: Thèse. Strasbourg, 1972.
 78. Schechter D. L., Kleinberg J.—J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297.
 79. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н.—В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 110.
 80. Сатыбалдиев О. Синтез перекисных соединений неорганических металлов в неводных растворителях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Фрунзе: ИНФХ АН Кирг. ССР, 1971.
 81. Харакоз А. Е., Ромашов Э., Блещинский С. В.—В кн.: Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений. Рига: РПИ, 1974, с. 32.
 82. Cohen S. H., Margrave J. L.—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1960, vol. 14 (3/4), p. 301.
 83. Whitting F. L., Mamantov G.—J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6531.
 84. Habbansh D. A., Kerridge D. H.—Thermochim. acta, 1974, vol. 10, p. 187.
 85. Flinn D. R., Stern K. H.—J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, p. 39.
 86. Whitting F. L., Mamantov G., Young J. P.—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1972, vol. 34, p. 2479.

Глава III

ОЗОНИД НАТРИЯ NaO_3

Способ получения

В немногочисленных работах, опубликованных до 1951 г. [1—3], отмечалось, что при взаимодействии гидроокиси натрия с озоно-кислородной смесью при отрицательных температурах гидроокись окрашивается в желтый цвет и окраска быстро исчезает при комнатной температуре. И. А. Казарновский и сотрудники [4] при изучении взаимодействия обезвоженной порошкообразной гидроокиси натрия с озоно-кислородной смесью при -50°C — -60°C наблюдали, что она действительно приобретает интенсивную желтую окраску. Экстракцией жидким аммиаком при этих же температурах был получен темно-красный раствор, из которого после испарения аммиака выпало мелкокристаллическое вещество темно-красного цвета, содержащее примерно 90 вес. % NaO_3 , 2—3% NaOH и 4—6% воды, связанной в виде гидрата $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Те же исследователи [4] установили, что озонид натрия весьма неустойчив. При комнатной температуре он разлагается по уравнению реакции



Распад заканчивается за 53 час.

В статье Т. Вали и Я. Клейнберга [5], опубликованной в том же году, что и статья [4], данные И. А. Казарновского были подтверждены, но было отмечено, что озонирование гидроокиси натрия происходит не только при отрицательной, но и при комнатной температуре. По наблюдениям автора [6], характерная окраска озонида натрия, образующегося при комнатной температуре, мгновенно исчезает при прекращении подачи озона на гидроокись.

Озонид, содержащийся в гидроокиси, озонированной при комнатной температуре, по данным [5], в отличие от озонида, содержащегося в гидроокиси, озонированной при -50°C — -60°C , якобы нерастворим в жидком аммиаке и стабилен в смеси с гидроокисью. Однако никто из исследователей, подтвердивших, что озонид образуется и при озонировании гидроокиси при комнатной температуре [7—10], не мог подтвердить, что он не растворяется в жидком аммиаке. По-видимому, это связано с тем, что авторы [5] судили о наличии озонида в озонированной гидроокиси только на основании данных измерения магнитной восприимчивости, а парамагнетизм мог быть вызван наличием продукта распада озонида — надперекиси NaO_2 , которая, как мы видели в предыдущей главе, малорастворима в жидком аммиаке.

Что касается сигнала ЭПР, наблюдаемого авторами [11], он мог быть вызван следовыми примесями NaO_3 . Значение g -фактора для NaO_3 , по данным работы [11]: $g_{11}=2,0025$, $g_{22}=2,0174$,

$g_{33}=2,0104$; по данным [12]: $g_{11}=2,0022$, $g_{22}=2,0121$, $g_{33}=2,0165$. В подтверждение последнего предположения следует отметить, что авторы [8] наблюдали, что при озонировании гидроокиси натрия, как при комнатной, так и при отрицательной температуре наряду с озономидом образуется надперекись.

По данным [8], озонид натрия, полученный при отрицательной температуре, и озонид натрия, полученный при комнатной температуре, имеют одинаковый химический состав и их спектры идентичны. Предположение о возможности существования двух различных кристаллических модификаций, основанное на различии поведения по отношению к жидкому аммиаку, не доказано. Свойство озонида натрия растворяться в жидком аммиаке используется для очистки гидроокиси лития от небольших примесей (до 1 вес.%) NaOH [13]. При озонировании гидроокиси лития, загрязненной гидроокисью натрия, образуется озонид натрия, который удаляется экстракцией жидким аммиаком. Действием озона при -78°C на гидроокись натрия, увлажненную аммиаком, по патенту [14], образуется пентааммикат озонида натрия.

Методика химического анализа

Химический анализ озонида натрия затруднен из-за невозможности взятия навески при комнатной температуре. Предложена [15] методика анализа с определением навески косвенным путем. Пробу озонида отбирают при температуре ниже -10°C в предварительно взвешенный и охлажденный бюкс. Затем бюкс с навеской и без крышки быстро переносят в сосуд, присоединенный к газовой бюретке. При постепенном достижении комнатной температуры озонид по уравнению (1) (см. с. 59) полностью выделяет озонидный кислород. При достижении постоянства показаний газовой бюретки измеренный объем кислорода приводится к стандартным условиям и пересчитывается на весовое количество. Бюкс с твердым остатком вновь взвешивают. Суммируя вес выделившегося кислорода и вес твердого остатка, устанавливают значение первоначальной навески. В твердом остатке определяют надперекисный, перекисный и окисный кислород по методике, описанной в предыдущих главах для надперекиси и перекиси натрия. Натрий определяют в остатке другой пробы в виде сульфата.

Физико-химические свойства

Данные о структуре озонида натрия, опубликованные в статье [16], пересмотрены. Кристаллическая решетка NaO_3 тетрагональная объемноцентрированная с параметрами: $a=11,61$, $c=7,66$ А. Пространственная группа $J4mm$ [17]. Значение плотности озонида натрия находится в пределах $1,56-1,60$ г/см³ [18,19]. Показатели преломления $N_p=1,405$; $N_g=1,49$ [19]. Ча-

стота валентных колебаний $\text{O}-\text{O}$ в NaO_3 равна 1011 см⁻¹ [20]. Теплота образования NaO_3 из простых веществ оценена [4] в 45 ккал/моль.

Дифференциальная кривая нагревания озонида натрия [21] характеризуется наличием экзотермического эффекта при $-10 \pm 2^\circ\text{C}$, отвечающего распаду на надперекись и кислород. Заключение авторов [5] о том, что получение озонида натрия при озонировании гидроокиси при комнатной температуре возможно, связано, по-видимому, с тем, что он термически более стабилен в смеси с гидроокисью натрия, нежели в чистом виде. Термогравиметрическим исследованием озонида натрия, проведенного с помощью весов Мак-Бена, определены степень превращения озонида натрия и его скорость разложения в интервале температур $-20 \div +10^\circ\text{C}$ [21].

Л. Хейдт и В. Лэнди [22] при изучении фотолиза щелочных растворов перекиси водорода при -173°C установили, что в растворе образуется ион O_3^- . Последующая его реакция с перекисью водорода приводит к выделению озона. При этом наблюдали, что с повышением концентрации натриевой щелочи стабильность озона увеличивается. Например, в нормальном растворе NaOH (40 г/л) период полураспада озона равен 2 мин, а в 20 N растворе — 83 час. Это, по-видимому, связано с образованием озонида натрия. На основании этих наблюдений те же

Таблица 3. Физико-химические свойства озонидов щелочных металлов

Свойство	NaO_3	KO_3	RbO_3	CsO_3
Содержание активного кислорода, вес. %	56,3	46,0	30,0	22,1
Плотность, г/см ³	1,6	1,99	2,75	3,19
Температура разложения, $^\circ\text{C}$	-10 ± 2	60 ± 2	—	82 ± 2
ΔH_{298}° , ккал/моль	—	$-62,1 \pm 0,9$	—	—
Сингония	Тетрагональная объемноцентри- рованная	Тетрагональная объемноцентри- рованная	Моноклиная	Тетрагональная объемноцентри- рованная
Параметры кристаллической решетки, А				
a	11,65	8,597	6,44	9,73
b	—	—	6,01	—
c	7,76	7,08	8,75	8,76
Коэффициенты преломления				
N_p	1,405	1,391	1,456	1,523
N_m			1,576	
N_g	1,49	1,670	1,750	1,69
$\nu(\text{O}-\text{O})$, см ⁻¹	1011	1017	1026	1018

авторы запатентовали способ стабилизации озона, заключающийся в том, что озон хранится в щелочных растворах [23].

В таблице 3 приведены основные физико-химические свойства озонида натрия и для сравнения — свойства других озонидов щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wurtz E. Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Paris, 1868, vol. 2, p. 721.
2. Bayer A., Villiger V.—Chem. Ber., 1902, Bd. 35, S. 3038.
3. Strecker W., Tienemann H.—Ibid., 1907, Bd. 40, S. 4984.
4. Никольский Г. П., Багдасарян З. А., Казарновский И. А.—Докл. АН СССР, 1951, т. 77, с. 69.
5. Whaley T. P., Kleinberg J.—J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 79.
6. Токарева С. А. Исследование процесса озонирования гидроокисей натрия и изучение некоторых свойств озонида натрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1964.
7. McLacklan H., Symons M., Townsend M.—J. Chem. Soc., 1959, p. 953.
8. Solomon I. J., Kakmarek A. J.—J. Phys. Chem., 1960, vol. 64, p. 168.
9. Griffiths T. R., Lott K. A. K., Symons M. C. R.—Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 1338.
10. Токарева С. А.—В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 188.
11. Atkins P. W., Folder B. M.—J. Chem. Soc., 1962, p. 4785.
12. Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers B. A.—J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, p. 5463.
13. McDonough C. Pat. 3193352 (USA).
14. Kakmarek A. T., Solomon I. J. Pat. 3421861 (USA).
15. Токарева С. А., Пилипенко Г. П.—Журн. аналит. хим., 1966, т. 21, с. 380.
16. Кузнецов В. Г., Токарева С. А., Добролюбова М. С.—Журн. неорг. хим., 1962, т. 7, с. 967.
17. Кузнецов В. Г., Бакулина В. М., Токарева С. А.—Журн. структ. хим., 1964, т. 5, с. 142.
18. Сокол В. И., Токарева С. А., Сокозник Е. И.—Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 222.
19. Сокол В. И. Низкотемпературная рефрактометрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1964.
20. Andrews L.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 4487.
21. Токарева С. А., Пилипенко Г. П.—Изв. АН СССР. ОХН, 1964, с. 740.
22. Heidt L., Landi V.—J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 176; Chem. Engng News, 1964, vol. 42, p. 38.
23. Heidt L., Landi V. Pat. 3352642 (USA).

Часть вторая

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛИЯ

Глава I

ПЕРЕКИСЬ КАЛИЯ K_2O_2

Способы получения

Перекись калия — белое, весьма неустойчивое на воздухе соединение, которое под действием кислорода мгновенно окисляется до надперекиси KO_2 желтого цвета. Надперекись, в свою очередь, под действием увлажненного воздуха превращается в карбонат. Перекись калия получают при пропускании строго определенного количества кислорода через раствор металлического калия в жидком аммиаке при $-80 \div -50^\circ C$ [1, 2].

Необходимость регулирования количества подаваемого кислорода при синтезе K_2O_2 обусловлена упомянутой выше ее способностью окисляться до KO_2 даже в среде жидкого аммиака. Окисление растворимых в жидком аммиаке металлического калия и других металлов подгруппы калия кислородом до перекиси и надперекиси объясняется реакциями сольватированного электрона с молекулярным кислородом с образованием молекулярных анионов O_2^{2-} и O_2^- с последующим присоединением последних к ионам металлов, о чем упоминалось в главе II первой части книги при описании одного из способов получения смесей надперекиси и перекиси натрия.

Получить чистую K_2O_2 окислением металлического калия кислородом не представляется возможным. Процесс окисления металлического калия кислородом изучен в интервале температур $-79 \div -20$ [3] и в интервале температур $-20 \div +77^\circ C$ и давлений 50—400 мм рт. ст. [4]. Установлено, что до $-20^\circ C$ скорость реакции мала и образуется смесь различных окислов, а выше -20 и до $77^\circ C$ — продукт темно-синего цвета, представляющий собой перекись калия с включениями коллоидального металлического калия. Продукт, образующийся при температуре воспламенения металлического калия ($315^\circ C$), является смесью K_2O_2 и KO_2 [5]. Перекись калия можно получить и окислением амальгамы калия, содержащей 0,02—0,04% калия, в интервале температур $20-60^\circ C$ [6].

Чистая перекись калия в виде монокристаллов весом 0,03 г для рентгеноструктурного анализа была получена разложением KO_2 в вакууме при $275-290^\circ C$ [7]. Более подробно условия получения K_2O_2 разложением KO_2 были установлены авторами статьи [8]. При нагревании в корундовом тигле надперекиси ка-

лия при 340—350°С и остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. можно получить перекись калия чистотой 99,8 вес. %.

Перекись калия можно получить и действием двуокиси хлора на KO_2 [9]. При нагревании K_2O в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при температуре выше 450°С окись диспропорционирует по уравнению реакции $2\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{K}$ (тв.) [10]. Значение ΔG_{298}° этой реакции оценено в +51,3 ккал/моль [11]. Диспропорционирование заметно при 446°С и при атмосферном давлении, о чем свидетельствует эндотермический эффект на кривой нагревания окиси при этой температуре по результатам термогравиметрического исследования [12]. Как показали результаты рентгеновского анализа, при температуре 446°С происходит заметное разупорядочение структуры K_2O , что облегчает дальнейшее диспропорционирование [13]. В процессе нагревания перекись калия обогащается надперекисью, и принятое значение температуры плавления K_2O_2 490°С [14] относится к плавлению смеси с KO_2 в соотношении 1 : 2 [15].

Образец K_2O_2 , содержащий 97 вес. % основного вещества, плавится при $545 \pm 10^\circ\text{C}$, а образец с примесью 9 вес. % КОН—при $335 \pm 10^\circ\text{C}$ [16]. Образование KO_2 при нагревании становится понятным, если допустить, что перекись диспропорционирует по уравнению реакции $3\text{K}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KO}_2 + 2\text{K}_2\text{O}$. Значение ΔH_{298}° этой реакции равно 36,7 ккал. В интервале температур 400—460°С на термограмме перекиси калия, снятой методом ДТА, наблюдается необратимый экзотермический эффект, который авторы [8, 15, 17] связывают с образованием твердых растворов K_2O_2 и KO_2 или молекулярного соединения $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{KO}_2$, но возможно, что указанный эффект вызван диспропорционированием примеси K_2O на перекись и металл, что наблюдалось авторами [13].

При электрохимическом окислении расплавленной КОН в зависимости от рН среды может образовываться кислород, перекись или надперекись калия [18]. Перекись образуется в щелочной области. В системе $\text{KOH}—\text{O}_2$ при 427°С, $p_{\text{O}_2} = 0,2$ атм и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм концентрация перекиси калия порядка $1,5 \cdot 10^{-4}$ М, а концентрация надперекиси — 7,6 М [19].

Интересно отметить, что при реакции атомов калия и рубидия с молекулами кислорода в аргоновой матрице могут образовываться молекулы смешанной перекиси KOORb [20].

Физические свойства и реакционная способность

Плотность K_2O_2 равна 2,40 г/см³. Элементарная ячейка (рис. 21) ромбическая с периодами $a = 6,736$, $b = 7,001$, $c = 6,479$ А; рентгеновская плотность 2,40 г/см³; $Z = 4$; молекулярный объем 46,0 см³. Пространственная группа D_{2h} , расстояние О—О равно 1,50 А [7]. Частота валентных колебаний О—О в K_2O_2 равна 762 см⁻¹ [21]. Значение энергии кристаллической решетки оценено в 505,3 ккал/моль [22]. Показатель преломления K_2O_2 равен

1,456. Молекулярная рефракция составляет 13,58 [23]. K_2O_2 диамагнитна [2]. В расплавленном азотнокислом литии она диссоциирует на ионы 2K^+ и O_2^{2-} [2]. Стандартная энтропия K_2O_2 $S_{298}^\circ = 27,0 \pm 1,5$ э. е., $C_{p, 298}^\circ = 23,940$ ккал/град [23]. Для реакции $2\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -118,5 \pm 1$ ккал/моль [24], $\Delta F_{298}^\circ = -102,3$ ккал/моль [11]. Значения ΔH и ΔZ до 1500°К для этой реакции приведены в справочнике [25]. Значение энергии решетки оценено в 505,3 ккал/моль.

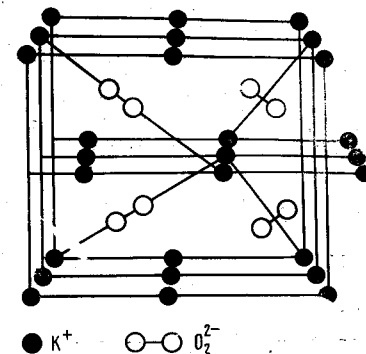


Рис. 21. Схематическое изображение кристаллической решетки K_2O_2 [7]

Продукты молекулярного присоединения воды и перекиси водорода к перекиси калия

В отличие от перекиси натрия, гидрат которой можно получить смешением растворов гидроокиси натрия и перекиси водорода при 0°С с последующим высаливанием спиртом [26], гидраты перекиси калия состава $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1$ или 2) получают при обработке суспензии K_2O_2 в жидком аммиаке дозированным количеством воды [27]. Это, очевидно, обусловлено большим тепловым эффектом для реакции K_2O_2 (тв.) + H_2O (ж.) $\rightarrow 2\text{KOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 43,7$ ккал/моль [28], чем для реакции перекиси натрия с водой, равным 34 ккал/моль [29].

Известно соединение $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученное впервые Э. Б. Шёне [30] при упаривании в вакууме раствора КОН в перекиси водорода. Оно было также получено [31] действием спиртового раствора перекиси водорода на раствор алкоголята калия. На приготовление этого соединения получен патент [32], где рекомендуется проводить синтез смешением 8,15 г КОН с 16,7 мл 50%-ного раствора перекиси водорода и выдерживанием смеси при охлаждении в течение 5 час. Образование соединения $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдалось в среде фреона CFCl_3 или CCl_4 в токе азота при $-10 \div +10^\circ\text{C}$ [33]. При этом 8 г 80%-ного едкого кали суспендировали в 200 мл четыреххлористого углерода и добавляли 15 мл 86,3%-ного раствора перекиси водорода.

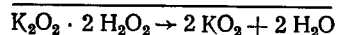
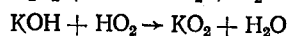
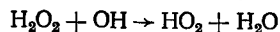
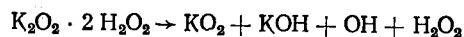
Соединение $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной системе. Его кристаллографические константы следующие: $a = 11,60 \pm 0,05$, $b = 5,28 \pm 0,03$, $c = 8,68 \pm 0,05$ А, $\beta = 75^\circ$. Плотность равна 2,30 г/см³. Пространственная группа $C2/c$ № 15 [34]. Соединение способно превращаться в KO_2 при интенсивной откачке в вакууме над осушителями [35—38] по валовому уравнению реакции $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Максимальная степень превращения составляет 90%. В связи с этим сомнительным является утверждение заявителя патента [39] о возможности полу-

чения K_2O_2 высаливанием перекисных растворов гидроокиси калия при $20^\circ C$ изобутиловым спиртом с последующим высушиванием осадка при $90-95^\circ C$ и остаточном давлении $30-50$ мм рт. ст. в течение 26 час, так как в этих условиях непременно должна образовываться надперекись KO_2 .

В патентах [28, 39—41] для получения KO_2 из $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ с хорошим выходом поступают по-разному. Например, по данным работы [28], в сосуде емкостью 5 л смешивают 30 г KOH с 10 мл воды до получения пасты. Сосуд вакуумируют до остаточного давления 5 мм рт. ст. Затем из капельной воронки по тонкой стеклянной трубке добавляют 34 мл 90% -ной по весу перекиси водорода. Смесь выдерживают при температуре ниже $50^\circ C$ до полного высушивания осадка и осторожно измельчают. Можно использовать гранулированный едкий калий и вместо 90% -ной — 55% -ную перекись водорода. Конечный продукт содержит 86 вес. % KO_2 . По данным [40], в сосуде емкостью 8 л охлажденном до $-10^\circ C$, смешивают водный раствор перекиси водорода концентрации больше 85 вес. %, с технической $85-88\%$ -ной твердой KOH при соотношении $H_2O_2/KOH = 1,5 \div 1,75$. Полученный раствор распыляют со скоростью 40 м³/час на поверхность вращающегося цилиндра, нагретого до $160^\circ C$.

Получаемый порошок KO_2 немедленно таблетуют. Выход составляет 1350 г надперекиси калия с содержанием основного вещества 85 вес. %. Все операции проводят без доступа углекислого газа. По данным [41], для получения надперекиси продукт реакции гидроокиси калия с 90% -ной перекисью водорода, полученный при $-60^\circ C$, т. е. соединения $K_2O_2 \cdot xH_2O_2$, сушат с помощью перекиси натрия во вращающейся сушилке при $-5 \div -10^\circ C$ в течение $1-2$ сут, а при комнатной температуре — в течение $5-20$ сут. По данным [41а], водные растворы 60% -ной перекиси водорода и 50% -ного едкого калия смешивают в соотношении $H_2O_2/KOH = 1,75$ при $15-35^\circ C$ и распыляют при температуре на выходе форсунки, равной $130^\circ C$. Получают таким образом 95% -ную KO_2 .

По данным [35, 38], механизм диспропорционирования соединения $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ описывается следующими уравнениями:



При изучении диаграммы плавокости системы $KOH-H_2O_2-H_2O$ соединение $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ не было обнаружено [42]. Было установлено наличие одного соединения $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$, которое плавится при $50^\circ C$, а при $60^\circ C$ разлагается экзотермически с образованием гидратированной гидроокиси калия $KOH \cdot 1,3H_2O$. Плотность $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$ равна $1,45$ г/см³ [43]. Соединение $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$ было ранее получено [31] действием металлического ка-

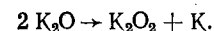
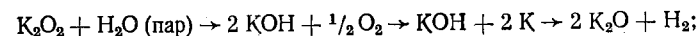
лия на эфирный раствор перекиси водорода. Образование пероксигидратов перекиси калия с двумя и четырьмя молекулами присоединенной перекиси водорода, по-видимому, связано с тем, что при температуре около $5^\circ C$ при достаточно большой концентрации KOH в растворах перекиси водорода, т. е. при наличии в $0,2-2$ М растворах перекиси водорода около 3 молей K^+ последняя ассоциирована в виде димеров, а в $2-6$ М растворах — в виде тетрамеров [44].

Некоторые реакции с участием перекиси калия

Перекись калия реагирует с бромом и иодом в апротонном растворителе диметилсульфоксиде по уравнению реакции $K_2O_2 + Br_2(J_2) \rightarrow 2KBr(J) + O_2$. При этом с самим диметилсульфоксидом она не взаимодействует и растворяется в нем незначительно [45]. В неполярном растворителе четыреххлористом углероде перекись калия с галогенами не реагирует [46]. С J_2O_5 перекись калия реагирует по уравнению $J_2O_5 + K_2O_2 \rightarrow 2KJO_3 + \frac{1}{2}O_2$ с образованием периодата, по уравнению $J_2O_5 + 3K_2O_2 \rightarrow K_5JO_6 + KJO_3 + O_2$ — с образованием смеси парапериодата и периодата, а по уравнению $J_2O_5 + 5K_2O_2 \rightarrow K_5JO_6 + \frac{3}{2}O_2$ с образованием парапериодата. Последний образуется и действием K_2O_2 на периодат по уравнению $KJO_3 + 2K_2O_2 \rightarrow K_5JO_6 + \frac{1}{2}O_2$ [47].

С твердыми хлоридами щелочноземельных металлов при $600^\circ C$ перекись калия, по мнению автора [48], должна вступать в реакцию обмена с образованием хлористого калия и окиси щелочноземельного металла. Оценена стандартная энергия ΔG_{873}° для этих реакций [48]. С окисью цинка перекись калия образует K_2ZnO_2 [49], с Re_2O_7 — метаперренат $KReO_4$ [47], с TeO_2 — теллурат K_2TeO_4 [47].

Ввиду сложности получения и хранения перекись калия не нашла практического применения. Вызывает поэтому удивление предложение автора заявки на изобретение [50] о возможности замены в ядерных реакторах теплоносителей, используя реакцию K_2O_2 с водяным паром, выработанным ядерными реакторами, по схеме



ЛИТЕРАТУРА

1. Ioannis A. — С. г., 1893, vol. 110, p. 1370.
2. Allamagny P. — Rev. chim. minér., 1965, vol. 2, p. 650.
3. Cathcart J., Smith G. — J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, p. 141.
4. Besson J., Tauzain Ph. — С. г., 1965, vol. 260, p. 916.
5. Malet J. C. — J. chim. phys., 1972, vol. 69, N 10, p. 1512.
6. Ostertag H., Robin-Chassain G. — С. г., 1973, vol. 276, p. 772.
7. Foeppl H. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46.
8. Пейча Дз. А., Саука Я. Я., Брунер В. Я. — Изв. АН Латв. ССР, 1971, № 4, с. 386.

9. Bertoglio-Riolo C.— Ann. chim., 1954, vol. 44, p. 815.
10. Klemm W., Scharf H. J.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1960, Bd. 303, Sh. 263.
11. Thenevin M. Contribution a l'étude expérimentale de l'oxydation du sodium et potassium: Thèse. Univ. Strasbourg, 1967.
12. Natola F., Touzain Ph.— Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 1955.
13. Touzain Ph., Brisse E.— Ibid., p. 3358.
14. Blumenthal M.— Roczn. chem., 1932, vol. 12, p. 125; Bull. Acad. polon. sci., 1933, A, p. 505.
15. Брунер В. Я., Саука Я. Я., Пейча Дз. А.— Изв. АН Латв. ССР, 1971, № 4, с. 383.
16. Kozak A. de.— Rev. chim. minér., 1976, vol. 13, p. 190.
17. Пейча Дз. А. Физические и химические свойства перекиси калия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига: АН Латв. ССР, ОХБН, 1975.
18. Deisneau R. G., Tremillon B.— J. chim. phys., 1974, vol. 71, p. 1445.
19. Антропов Л. И., Ткаленко Д. А.— Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1557.
20. Andrews L.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 4940.
21. Eysel H. H., Thym A.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97.
22. Wood R., D'Orazio L. A.— J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558.
23. Казарновский И. А., Райнштейн С. И.— Журн. физ. хим., 1947, т. 21, с. 252.
24. Stull R. D., Prophet H.— JANAF. Washington, NSRDD, 1971.
25. Coughlin J. P.— Bull. Bur. Mines (USA), 1954, N 542.
26. Неорганические синтезы. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, сб. 3, с. 7.
27. Kraus Ch., Parmenter E.— J. Amer. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 2385.
28. Takahashi S. Pat. 3809746 (USA).
29. Gilles P. W., Margrave J. L.— J. Phys. Chem., 1956, vol. 60, p. 1333.
30. Шёне Э. Б. Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875. с. 138.
31. D'Ans J., Friedrich W.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1912, Bd. 73, S. 358.
32. Petrocelli A. Pat. 3120997 (USA).
33. L'Air liquide. Pat. 1460714 (Franc.).
34. Vannerberg N. G.— In: Progress in Inorganic Chemistry. New York: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 173.
35. Казарновский И. А., Нейдинг А. Б.— Докл. АН СССР, 1952, т. 87, с. 717.
36. Cunningham G. L. Pat. 2908552 (USA).
37. Petrocelli A. W.— J. Chem. Educ., 1963, vol. 40, p. 146.
38. Казарновский И. А.— Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 353.
39. Klebba E. L. Pat. 3212850 (USA).
40. Malfosse J. Заявка ФРТ 2313116 (1973).
41. Ando E. Pat. 7353999 (Japan).
- 41a. Jonemitsu E. Pat. 7470856 [Japan].
42. Добрынина Т. А.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2569.
43. Добрынина Т. А.— В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 86.
44. Carpeni G., Haladian J.— J. chim. phys., 1964, vol. 61, p. 733.
45. Брунер В. Я., Петерсоне В. Я., Пейча Дз. А.— Изв. АН Латв. ССР, 1973, № 4, с. 401.
46. Пейча Дз. А., Брунер В. Я., Саука Я. Я.— Там же, с. 390.
47. Duquenois G. Nouvelles méthodes de synthèse dans l'état solide des sels alcaline d'éléments a valences supérieurs: Thèse. Paris: Guithier—Villars, 1971.
48. Львович Ф. И., Петров А. Н.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1974, т. 17(1), с. 105.
49. Bade H., Broyer W., Klemm W.— Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1124.
50. Hatterer A. Франц. заявка 2139108 (1974).

Глава II

НАДПЕРЕКИСЬ КАЛИЯ KO_2

Способы получения

В 1811 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар [1] заметили, что при сжигании металлического калия в атмосфере кислорода образуется желтая окись, в которой содержание кислорода было больше, нежели в K_2O . Состав этой желтой окиси был установлен лишь пятьдесят лет спустя А. Гаркурром [2], который приписал ей формулу K_2O_4 . Изучением ее магнитных свойств [3] и структуры [4, 5] в 1930-х годах было установлено, что формула надперекиси калия и других надперекисей щелочных металлов — MO_2 и что ее кристаллическая решетка состоит из катионов K^+ и одновалентных молекулярных анионов кислорода O_2^- .

В состоянии высокой степени чистоты надперекись калия получена при окислении кислородом растворов металлического калия в жидком аммиаке при -50°C [6, 7]. Непременным условием для получения чистого препарата является отсутствие влаги в применяемом аммиаке. Наличие влаги может привести к образованию примесей KOH , KNH_2 и KNO_3 . Например, при наличии 0,05% воды в аммиаке препарат наряду с KO_2 содержал 20,0 вес.% KOH , 28,4% KNH_2 и 6,2% KNO_3 [8].

В спектре поглощения раствора надперекиси калия в жидком аммиаке был обнаружен максимум в области 370—380 нм, который авторами [9, 10], был ошибочно приписан иону O_2^- . По данным [11], этот максимум отвечает иону NO_2^- , образующемуся как продукт окисления аммиака или других растворителей, содержащих аминогруппы. О том, что при окислении кислородом синего аммиачного раствора калия наряду с 98% O_2 образуется 1% NO_2^- , было известно из предыдущих работ [9, 10]. Снятием спектра надперекиси калия, растворенной в других растворителях, не содержащих аминогруппу (ацетонитрил, диоксан, диэтиловый эфир) [11], и в диметилсульфооксиде [12], было показано, что максимум в спектре, отвечающем иону O_2^- , появляется в области 240 нм, а в жидком аммиаке, по последним данным [13], — в области 252 нм.

Промышленный способ синтеза KO_2 состоит в сжигании расплавленного жидкого металла в атмосфере воздуха, содержащего следы влаги, обогащенного кислородом (от 13 до 35 объемн.%) и нагретого до $75\text{--}79^\circ\text{C}$ при избыточном давлении 0,13 атм. Температура в зоне реакции порядка 300°C . Количество воздуха, подаваемого в реактор, должно быть в 5—15 раз больше количества кислорода, необходимого по стехиометрии реакции [14, 15]. В промышленном масштабе надперекись калия начала производиться в значительных количествах во время второй мировой войны в США [16], где с 1937 г. велись исследования по ее

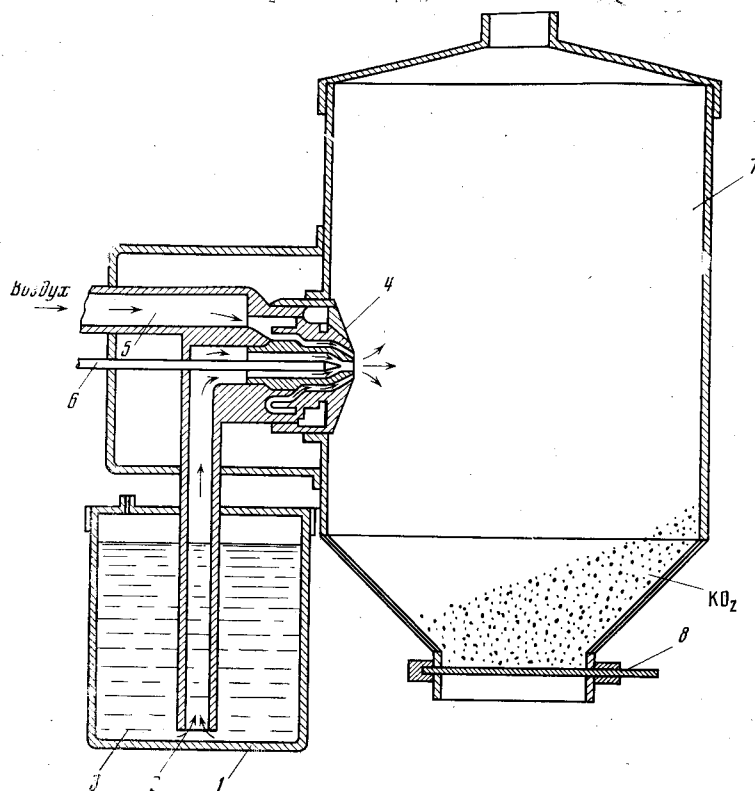


Рис. 22. Схема промышленной установки для получения KO_2 [14]

1 — бак с расплавленным металлическим калием; 2 — трубка для подачи расплавленного калия в форсунку; 3 — расплавленный калий; 4 — форсунка; 5 — трубка для подачи воздуха в форсунку; 6 — игла для регулирования подачи смеси воздуха и расплавленного калия в форсунку; 7 — бункер; 8 — задвижка для разгрузки KO_2

использованию в качестве средства для регенерации воздуха [17]. По данным [17], металлический калий для синтеза надперекиси получают восстановлением хлорида калия металлическим натрием с последующей возгонкой образующегося сплава NaK .

Распыленный калий (рис. 22) из бака 1 через трубку 2 поступает в форсунку 4, в которую подается через трубку 5 воздух. Скорость подачи смеси воздуха и распыленного калия в форсунку регулируется иглой 6. Образующаяся надперекись скапливается в бункере 7 и разгружается через задвижку 8.

Во избежание уноса из камеры осаждения части надперекиси калия, образующейся в виде тонкой пыли, предусмотрено ее улавливание с помощью электрофильтра по способу Коттрела [18] или с помощью стеклотканевых фильтров. Применение, например, фильтра НИОГАЗ ФС-35 позволяет снизить потери уносимой в виде пыли надперекиси калия до 2—6 мг/м^3 [19]. Хоро-

шие результаты были получены также с новыми стеклотканями из циркониевого стекла и стекла № 65 [20]. Суточная производительность одной установки для получения надперекиси калия форсуночным способом, применяемым фирмой «Майн Сэфети Эпплианс Компани» в городе Каллери (Пасадена, США), порядка 3 т [21]. Получаемая таким образом надперекись с содержанием суммарно около 2 вес. % примесей в виде KOH и K_2CO_3 [16, 22] и свободная от примесей металлического калия [23] устойчива при хранении.

Согласно патенту [24], надперекись калия можно получать окислением парообразного металлического калия, выделяющегося при возгонке сплава натрия и калия. Окислением сплава NaK , содержащего 60 вес. % калия, получают [21] смесь перекиси натрия и надперекиси калия, известную в США под названием «МОХ». Она близка по составу к ранее известному оксилиту PPS [25]. Надперекись калия образуется не только при окислении кислородом металлического калия и его сплавов, но и при окислении амальгамы калия [26—28].

Один из вариантов получения KO_2 через амальгаму состоит в действии кислорода при атмосферном давлении на амальгаму, содержащую 0,15 % ртути и погруженную в бензол, где предварительно растворено 0,1 М Ph_2CO и $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$. Выход KO_2 98 % -ной чистоты в данном случае равен 100 % [29]. Надперекись калия образуется также при анодном окислении амальгамы калия в растворе бромистого калия в жидком аммиаке с одновременным окислением молекулярным кислородом раствора калия в жидком аммиаке, образовавшегося у катода [30].

Окисление кислородом ряда соединений калия тоже приводит к образованию KO_2 . По данным [31], как показано на рис. 23, действие кислорода на K_2O протекает интенсивно начиная с 200° С и завершается при 350° С образованием надперекиси. Оценены значения ΔG_{298}° для реакций $2\text{K}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O}_2$ и $\text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{KO}_2$ соответственно в —50,9 и —9,98 ккал/моль [32]. При окислении KNH_2 кислородом [33] тоже образуется KO_2 . Из амида калия можно получить и другие перекисные соединения, например несольватированные калийорганические перекиси при реакции с гидроперекисью алкила в растворах ароматических углеводородов [34].

Как упоминалось в предыдущей главе, надперекись калия образуется при интенсивной откачке в вакууме соединения $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии осушителей. Надперекись калия образуется также при пропускании кислорода через растворы алкоголятов калия в органических растворителях [35]. Например, если при комнатной температуре вводить сухой кислород в количестве 1120 мл в течение 30 мин в безводный бензольный раствор, содержащий 25 мМ (4,605 г) бензгидроля и 50 мМ (5,610 г) третичного бутилата калия, то выпадает желтый осадок. Химический анализ осадка, отделенного от маточного раствора центрифугированием, промытого бензолом и высушенного в вакууме

на холоду, показал наличие 89,5 вес. % KO_2 , 6,5—7,5 вес. % KOH и 3—4 вес. % органических веществ [36]. Этот способ был использован для получения меченной по кислороду K^{18}O_2 [37]. Вместо бензола можно применять в качестве растворителя тетрагидрофуран [38].

Общество «Эр Ликид» [39] запатентовало способ получения KO_2 , отличающийся тем, что в раствор едкого кали во фреоне-11 или четыреххлористом углероде добавляют при 0° С в токе азота

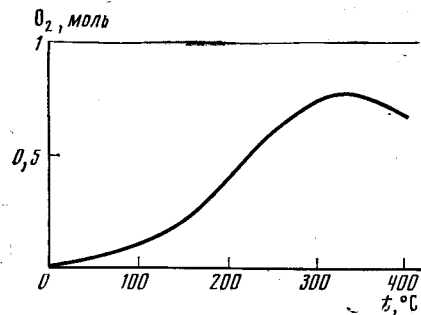


Рис. 23. Зависимость количества кислорода, прореагировавшего по реакции $\text{KO}_2 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{KO}_2$ от температуры [31]

концентрированную перекись водорода, перемешивают в течение 2 час, затем удаляют фреон с помощью вакуума, а четыреххлористый углерод — декантацией. Оставшийся водный раствор упаривают в токе азота и сушат осадок при 150—155° С, если синтез проведен в среде фреона, и при 180° С, если синтез проведен в среде четыреххлористого углерода. Конечный продукт содержит около 62 вес. % KO_2 . Об этом способе упоминалось в главе I второй части.

Все эти способы вряд ли могут в настоящее время конкурировать в практическом отношении со способом получения KO_2 путем сжигания металла. Однако они представляют интерес в свете изыскания путей ее получения без применения металлического калия. В связи с этим следует упомянуть о данных по исследованию взаимодействию едкого кали с кислородом. Образование перекисей по этой реакции было замечено еще К. Шенбейном [40]. При атмосферном давлении реакция гидроокиси калия с кислородом начинается при 210° С и степень превращения в расчете на K_2O_2 достигает 20% [41]. При этом продукт реакции сохраняет первоначальный белый цвет.

Выше 300° С продукт реакции становится желтым, что свидетельствует об образовании надперекиси калия KO_2 . При 510° С и 1 атм избыточного кислорода получен препарат, содержащий около 32 вес. % KO_2 [7]. При 375° С, 100 атм кислорода и длительности взаимодействия 5 час получен продукт, содержащий 70 вес. % KO_2 [42]. По наблюдениям автора настоящей книги, для получения продукта с таким же содержанием KO_2 и даже больше (до 80 вес. %) нет необходимости прибегать к столь высоким давлениям, а можно подвергать KOH , распределенную на развитой поверхности, действию кислорода, активированного в тлеющем разряде при остаточном давлении 0,3 мм рт. ст. [43].

Как известно [44, 45], в чистом кислороде в этих условиях возникает целая гамма активных частиц и, в частности, отрица-

тельно заряженных молекулярных ионов кислорода, которые, по-видимому, являются ответственными за образование надперекиси. Следует отметить, что, поскольку реакция протекает при откачке водяного пара, нет необходимости в предварительном обезвоживании гидроокиси и можно исходить из ее гидрата. Температура в зоне реакции порядка 300° С. Данные, приведенные в [43], были позже полностью подтверждены в работе [46]. Кинетическому исследованию образования и разложения высших окислов щелочных металлов в расплавах щелочей посвящена диссертация [47]. Сорбция паров 96—98%-ной перекиси водорода гидроокисью калия при 55° С и 10—20 мм рт. ст. приводит к образованию продукта, содержащего до 35 вес. % KO_2 [48].

Образование окрашенного соединения, принятого за KO_2 , наблюдалось при пропускании озона через концентрированный (40%-ный по весу) раствор гидроокиси калия при —40° С [49]. Окрашенное соединение, однако, оказалось озонидом KO_3 , а не надперекисью KO_2 . Интерес представляет также наблюдение авторов статьи [50] об образовании KO_2 при реакции O_2^- , генерируемого восстановлением кислорода на платиновом катоде в растворах калиевых солей в апротонных растворителях, например в диметилформамиде.

Приемы для химического анализа надперекиси калия подобны тем, которые были описаны для надперекиси натрия в главе II первой части настоящей книги. Предосторожности, которые следует соблюдать при обращении с надперекисью калия, подобны тем, которые были описаны в главе I первой части настоящей книги для перекиси натрия.

Поведение надперекиси калия при нагревании

Несмотря на то что надперекись калия была получена в достаточно чистом виде более 100 лет тому назад [2], данные об ее поведении при нагревании, приведенные в литературе до 1965—1966 гг., противоречивы. Особенно большое разночтение наблюдается в значениях ее температуры плавления. Этот вопрос был подробно изучен в 1965—1975 гг. в Лаборатории перекисных соединений Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР с использованием метода дифференциально-термического анализа. Предварительные данные были получены Т. В. Роде [51].

Кривые нагревания заводских образцов KO_2 (рис. 24), записанные на воздухе при атмосферном давлении, характеризовались наличием двух эндотермических эффектов при 130—148 и при 390—410° С и одного экзотермического эффекта, начинающегося сразу после второго эндотермического эффекта. Было установлено, что надперекись калия, теряя во время первого эндотермического эффекта небольшое количество кислорода (до 4%), остается устойчивой до температуры второго эндотермического эффекта 390° С. Последний сопровождался плавлением и интен-

сивным выделением кислорода с образованием на первой стадии, по-видимому, K_2O_2 , на что указывало наличие перегиба в ходе кривой выделения кислорода около $410^\circ C$. В атмосфере кислорода эффект наблюдался при более высокой температуре, а именно при $445-460^\circ C$.

Для выяснения истинной природы этих эффектов в широком интервале давлений и с измерением объема, выделяющегося при нагревании кислорода, были записаны кривые нагревания достаточно чистых образцов надперекиси калия, синтезированных в лабораторных условиях. Первый эффект на кривой нагревания надперекиси калия, начало которого для образца, содержащего 99 вес. % основного вещества, наблюдается при $110^\circ C$ (рис. 25, а), был расшифрован Т. П. Фирсовой [52]. Учитывая, что упругость диссоциации KO_2 при $100^\circ C$ составляет 0,035 мм рт. ст. [53] и что

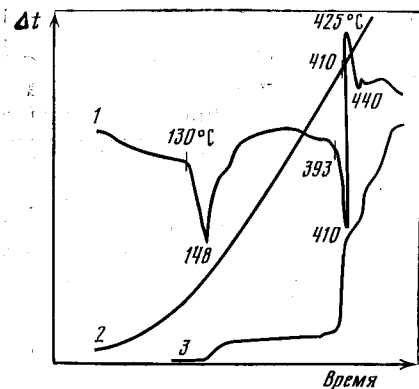
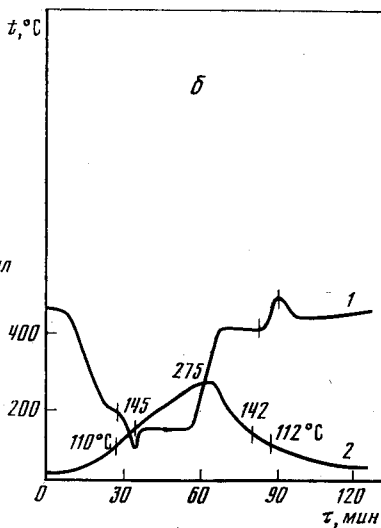
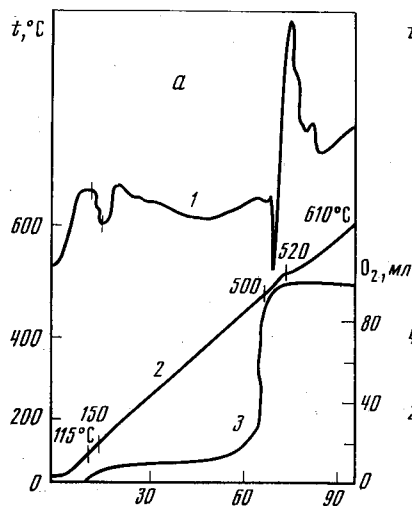


Рис. 24. Кривые нагревания KO_2 [51]
1 — дифференциальная запись; 2 — простая запись; 3 — кривая выделения кислорода

Рис. 25. Кривые нагревания KO_2 [52]
а: 1 — дифференциальная запись; 2 — простая запись; 3 — кривая выделения кислорода;
б: 1 — дифференциальная запись кривой нагревания; 2 — дифференциальная запись кривой охлаждения



при температуре $127^\circ C$ имеет место переход тетрагональной модификации KO_2 в кубическую [54], было показано, что эффект обусловлен этим энантиотропным превращением. Это наглядно видно из обратимости эффекта (рис. 25, б). Наблюдаемое при этом небольшое выделение кислорода вызвано взаимодействием KO_2 с содержащейся в ней адсорбционной влагой.

При дальнейшем повышении температуры упругость диссоциации KO_2 растет и при $370^\circ C$ составляет $1,65 \pm 0,1$ мм рт. ст. [55]. Второй эндотермический эффект, при котором замечается интенсивное выделение кислорода, колеблется при записи кривых нагревания при атмосферном давлении в пределах $500-550^\circ C$ [52, 55] в зависимости от чистоты исходной KO_2 (99—99,8 вес. %) ¹. Он сопровождается образованием жидкой фазы. При этом авторы [56] считают, что этот эффект отвечает не плавлению чистой KO_2 , а плавлению смеси KO_2 с продуктами ее термического распада. Последующий за эндотермическим экзотермический эффект наблюдается только тогда, когда запись ведется в стаканчике из материала, способного реагировать с расплавленной надперекисью (например, со стеклом), и отсутствует, когда запись ведется в никелевом стаканчике.

Авторы [60] из данных по влиянию давления на температуру плавления образца KO_2 , содержащего 6,6 вес. % примеси КОН, построили в логарифмическом масштабе (рис. 26) прямую зависимости от давления соотношения потери кислорода, наблюдаемой к концу эффекта, к первоначальному содержанию активного кислорода KO_2 (Δ) (рис. 27, прямая 1) и экстраполировали эту прямую до пересечения с осью абсцисс. Они нашли таким образом, что при $\Delta=0$ давление порядка 9 атм. Кроме того, они построили прямые зависимости температур начала (прямая 2) и конца эффектов (кривая 3) от давления и показали, что температурный интервал между началом и концом эффекта сокращается в соответствии с уменьшением диссоциации. Экстраполируя эти прямые до давления 9 атм, они определили графически температуру, при которой плавился образец KO_2 , содержащий 6,6% КОН: она была равна $561-565^\circ C$.

В более поздних работах [61, 62] приведены следующие значения температур плавления при атмосферном давлении образцов, содержащих 3,5 и 5 вес. % КОН: 500 ± 1 и $505 \pm 10^\circ C$. В работе [62] были использованы тигли из спеченной окиси кальция. А. Леффлер и Н. Видерхорн [63] измерили упругость диссоциации над расплавом KO_2 в зависимости от соотношения $O : K$ при 500, 600 и $650^\circ C$. Из совокупности данных работ [60, 63] следует, что жидкая фаза, образующаяся в пределах температуры второго эндотермического эффекта на кривой нагревания образцов KO_2 , имеет переменный состав, т. е. содержит KO_2 , продукты ее распада и первоначальные примеси гидроокиси и карбоната.

¹ Следует отметить, что упругость диссоциации KO_2 до K_2O при $487^\circ C$ равна 628 мм рт. ст., а при $660^\circ C$ — 1 атм [57] и что температура плавления K_2O равна $685^\circ C$ [58, 59].

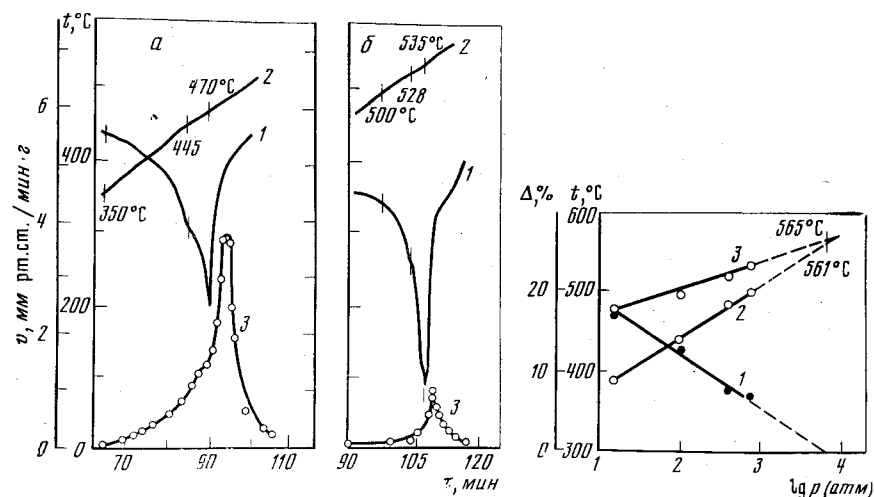


Рис. 26. Кривые нагревания KO_2 , снятые при остаточном давлении 1 (а) и 750 мм рт. ст. (б) [60]

1 — дифференциальная запись; 2 — простая запись; 3 — кривая скорости выделения кислорода

Рис. 27. Зависимость от давления соотношения (Δ) потери кислорода к концу термического эффекта к первоначальному содержанию кислорода в KO_2 (1), температуры начала эффекта (2) и температуры конца термического эффекта (3) [60]

Следовательно, записью кривых нагревания нельзя с предельной точностью определить температуру плавления KO_2 , даже чистой, так как процессу плавления предшествует диссоциация. Однако можно с достаточной уверенностью утверждать, что приведенные в литературе данные о температуре плавления надперекиси калия 440 [64] и 380°С [65—67] неверны. К этому выводу пришли и авторы работы [46] при расшифровке термогравиметрических кривых образцов KO_2 . Авторы [65—67], по-видимому, имели дело с нечистыми образцами надперекиси.

Температура плавления KO_2 лежит, судя по данным [52, 56, 60], выше 530°С. Ее значение может быть оценено методом термографии лишь косвенным путем, например, если известны температуры плавления не менее двух смесей надперекиси с продуктами ее термического распада K_2O_2 и K_2O или двух смесей надперекиси с ее постоянными примесями КОН и K_2CO_3 . Тогда с помощью уравнения Шредера [68] путем простых преобразований можно вывести для каждого состава формулу для расчета искомой температуры плавления надперекиси.

Значение температуры плавления KO_2 из данных температур плавления ее смесей с КОН и K_2CO_3 , полученных авторами [69, 70], приведены в табл. 4. Там же приведены и данные расчета по формуле Шредера. Как видно из таблицы, по-видимому, истинная температура плавления KO_2 близка к 546°С.

Таблица 4. Температуры плавления смесей $\text{KO}_2 + \text{KOH}$ и $\text{KO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$

Состав, мол. %		Т. пл., °С	Т. пл. K_2CO_3 , °С (по расчету)
K_2CO_3	КОН	535	549
91,7	8,3		
77,3	22,7	508	544
K_2CO_3	K_2CO_3	510	
94,9	5,1		
89,2	10,8	485	

Физико-химические свойства и реакционная способность

Надперекись калия канареечно-желтого цвета, парамагнитна [71, 72]. Окрашивание KO_2 обусловлено максимумом поглощения при 350 нм, который постепенно убывает до 600 нм [73]. Надперекись калия термохромное вещество, т. е. в порошкообразной форме при комнатной температуре она желтая, а при охлаждении до температуры жидкого азота становится белой. Переход в белый цвет становится заметным вблизи температуры фазового перехода α - KO_2 в γ - KO_2 при $-77 \pm 15^\circ\text{C}$ [74]. При температуре выше -23°C надперекись калия обладает свойствами парамагнитного полупроводника с энергией активации 1,3 эВ [73]. Ее магнитный момент равен $2,04 \mu_B$ [71, 72].

Известны 6 модификаций надперекиси калия: α - KO_2 , устойчивая от -42 до 122°C , тетрагональная с периодами $a = 5,704 \pm 0,005$, $c = 6,699 \pm 0,005$ Å [75—81]; плотность ее $2,158 \pm 0,001$ г/см³ [79], $Z = 4$. Коэффициенты преломления α - KO_2 равны 1,412 и 1,583 [82], а значение молекулярной рефракции 8,85 [83]. В решетке KO_2 (рис. 28) каждый катион окружен 10 атомами кислорода, так же как в решетке BaO_2 , а не шестью, как в решетке NaO_2 (см. рис. 17). Как и в решетке BaO_2 , расстояния между атомами металла и кислорода неравноценны. Как видно из рис. 29, в плоскости, параллельной оси c , оно равно 2,71 Å, а в плоскости, перпендикулярной оси c , — 2,92 Å [77]. Расстояние O—O равно 1,28 Å. На рис. 30 представлена схема тетрагональной координации надперекисного иона O_2^- в решетке KO_2 [84].

α -Модификация KO_2 при температуре выше 122°C переходит в β -модификацию, кубическую гранцентрированную с параметром $a = 6,09 \pm 0,001$ Å, изоморфную с NaO_2 (I) [85, 86], а при температуре -42°C α -модификация переходит в γ -модификацию, устойчивую до -77°C , структура которой не определена [87]. В интервале температур $-77 \div -261^\circ\text{C}$ устойчивой является

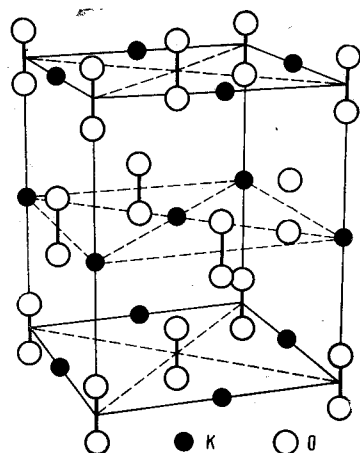
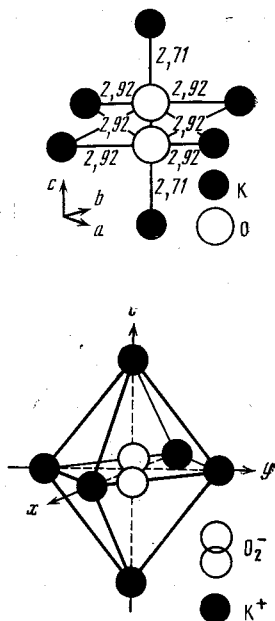


Рис. 28. Схема кристаллической решетки α - KO_2

Рис. 29. Значения расстояния K—O в KO_2 в разных плоскостях [77]

Рис. 30. Схема тетрагональной координации иона O_2^- в KO_2 [84]



δ -модификация. Ее структура была определена на монокристалле, запаянном в капилляре, заполненном гелием и медленно охлажденном от комнатной температуры до -133°C [88]. δ - KO_2 кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами $a = 7,880$, $b = 4,036$, $c = 7,968$, Å, $\beta = 122^\circ 85'$, $Z = 4$. Кроме этих четырех модификаций обнаружены еще одна, устойчивая в пределах -261 – -266°C , и другая, устойчивая ниже этой температуры, триклинная, обладающая антиферромагнетизмом [78, 79, 81, 88a]. Параметры триклинной модификации: $a = 5,96 \pm 0,001$, $b = 5,43 \pm 0,011$, $c = 6,59 \pm 0,01$ Å, $\alpha = 94,0 \pm 0,1^\circ$, $\beta = 87,5 \pm 0,1^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$ [88a].

Монокристаллы α - KO_2 длиной 0,8 мм были получены впервые авторами [88] выращиванием из раствора жидкого аммиака. Ими же из того же раствора, где наряду с надперекисью калия была растворена надперекись тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_2$, были получены монокристаллы KO_2 размером $4 \times 3 \times 0,1$ мм³. Растворимость этих соединений приведена в табл. 5.

Надперекись калия очень незначительно растворяется в диметилсульфооксиде [91, 92], но в 0,30 М растворе дициклогексил-18-к라운-6-эфира в диметилсульфооксиде можно растворять до 0,15 М KO_2 [93].

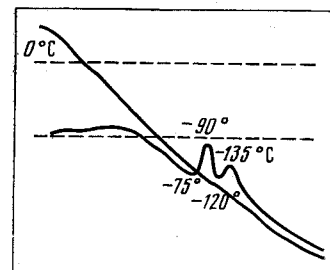
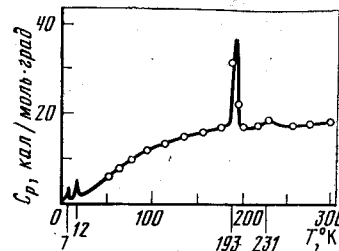
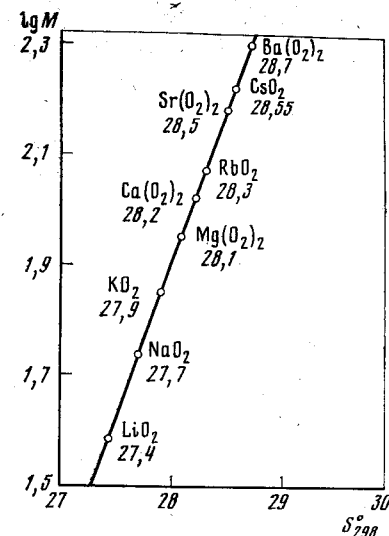


Рис. 31. Зависимость теплоемкости KO_2 от температуры [79]

Рис. 32. Кривые охлаждения KO_2 [97]

Рис. 33. Значения энтропии надперекисей щелочных и щелочноземельных металлов как функция их молекулярного веса



Различие между магнитными свойствами NaO_2 и KO_2 находится в тесной зависимости со структурой этих окислов [79]. Спектр парамагнитного резонанса кристаллической KO_2 , снятый при 90°K , характеризуется значениями $g_\perp = 2,002$ и $g_\parallel = 2,175$ [94]. При других температурах спектр был снят авторами [73]. В матрице благородных газов получены значения $g_\perp = 2,007$ и $g_\parallel = 2,118$ [95].

О существовании низкотемпературных модификаций KO_2 свидетельствует также наличие пиков при тех же температурах на кривой теплоемкости [79, 96] (рис. 31) и магнитной восприимчивости [79]. На дифференциальных кривых охлаждения [97] (рис. 32) наблюдаются два обратимых экзотермических эффекта: при -75°C (переход γ -модификации в δ -модификацию KO_2) и

Таблица 5. Растворимость KO_2 и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_2$ в жидком аммиаке

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	$L, \text{г}/100 \text{ мл } \text{NH}_3$	Литература
KO_2	-75	$0,008 \pm 0,003$	[89]
	-40	0,025	[89]
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_2$	-74	0,69	[90]
	-35	6,91	[90]

при -120°C . Последний эффект, приписанный автором статьи [97] переходу в другую модификацию, нуждается в дополнительной расшифровке, тем более что в работе [78] говорится о другой температуре перехода при -133°C .

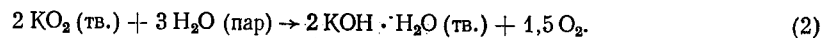
Для реакции $\frac{1}{2}\text{K} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{KO}_2$ $\Delta H_{298}^{\circ} = -33,8 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ [98], $\Delta Z_{298}^{\circ} = -28,7 \text{ ккал/моль}$ [98], $\Delta S_{298}^{\circ} = -18,2 \text{ э. е.}$ [98], $C_p^{\circ} = 18,53 \text{ ккал/град} \cdot \text{моль}$, $S_{298}^{\circ} = 27,9 \pm 0,6 \text{ э. е.}$ [96].

Из достоверных экспериментальных значений энтропии NaO_2 и KO_2 графическим методом, рекомендованным Р. Веннером [99], автором настоящей книги построен график (рис. 33) зависимости энтропии от логарифма молекулярного веса, который задается формулой $S = A \lg M + B$ для оценки энтропии надперекисей лития, рубидия, цезия и щелочноземельных металлов, значения которых экспериментально еще не установлены.

Реакции надперекиси калия с водой, водяным паром и углекислым газом

При 0°C надперекись калия реагирует с водой по уравнению реакции $2\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ [100] через промежуточное образование радикала HO_2 [101]. Теплота реакции KO_2 с водой равна $+13,2 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$ [98], т. е. примерно в три раза меньше количества теплоты, выделяющейся на единицу веса при взаимодействии перекиси натрия с водой. Реагируя с водой при комнатной температуре, надперекись калия полностью выделяет свой активный кислород по уравнению реакции $2\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + 1,5\text{O}_2 + 11,8 \text{ ккал/моль}$ по истечении 100 сек [102] и в количестве, превышающем (на единицу веса) примерно в 1,5 раза количество кислорода, выделяемого перекисью натрия. Константа скорости этой реакции $k_0 = 0,351 \pm 0,006 \text{ час}^{-1}$ [103], и она убывает с увеличением концентрации KOH [104]. Добавка катализатора (например, FeCl_3) значительно ускоряет выделение кислорода.

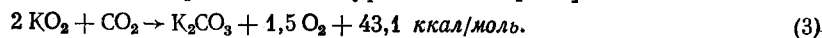
При взаимодействии надперекиси калия с водяным паром при температуре 10°C и ниже выделяется лишь надперекисный кислород и образуются гидраты перекиси калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [105]. При температуре 19°C и выше выделяется весь активный кислород с образованием гидроокиси калия и ее гидратов [105] по уравнению реакции [100]



Эта реакция проходит с уменьшением объема.

Надперекись калия реагирует с влагой и углекислым газом с выделением кислорода и поглощением эквивалентного количества CO_2 и поэтому применяется для регенерации состава воздуха в замкнутом цикле.

Реакция надперекиси калия с углекислым газом в общем виде может быть представлена уравнением [106]



Однако при полном отсутствии влаги эта реакция протекает лишь при $100-120^{\circ}\text{C}$ [2, 107]. При изучении этой реакции с использованием меченой по кислороду надперекиси было высказано предположение [108], что и при этих температурах протекание реакции обусловлено участием водяного пара, адсорбированного на стенках реактора и, вероятно, на поверхности самой надперекиси. В реальных условиях использования KO_2 для регенерации воздуха, выдыхаемого человеком, реакция протекает в присутствии значительного количества влаги, отвечающего насыщению при температуре среды. Работами Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР [105, 109] было установлено, что первичным актом в процессе регенерации при температуре выше комнатной является действие водяного пара на надперекись с образованием гидроокиси калия и ее гидратов с выделением кислорода (реакция (2)), вторичным — образование карбоната по уравнению

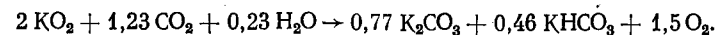


Эта реакция идет с увеличением объема. В определенных условиях, т. е. при температуре выше 20°C , но не выше 100°C преимущественно при 60°C , можно заставить реакцию (4) идти по уравнению [105, 110]



При этом соотношение поглощенного углекислого газа к выделенному кислороду больше 0,67. При взаимодействии надперекиси со смесью CO_2 и водяного пара в соотношении 2:1 значение $\text{CO}_2:\text{O}_2$ равно примерно 0,82, т. е. близко к значению дыхательного коэффициента человека. Ограничение предела температуры ниже 100°C в слое KO_2 для способствования протекания реакции до бикарбоната определяется тем, что при этой температуре упругость диссоциации KHCO_3 значительна, 57,7 мм рт. ст. Для достижения дыхательного коэффициента, равного 0,82, необходимо, чтобы образовывались карбонат и бикарбонат и чтобы гидратация гидроокиси калия была сведена к минимуму.

При протекании только реакций (2) и (4) дыхательный коэффициент равен 0,67, т. е. количество выделяемого надперекисью кислорода больше необходимого, а при протекании только реакций (2) и (5) дыхательный коэффициент равен 1,33, т. е. количество кислорода меньше необходимого [111]. По данным [112], оптимальные условия протекания регенеративного процесса достигаются, когда реагирующие вещества находятся в соотношениях, приведенных в следующем уравнении:



Тогда процесс протекает на 77% по схеме (4) и на 23% по схеме (5).

Приведенные выше уравнения не отражают полностью всю совокупность реакций, протекающих в регенеративном процессе

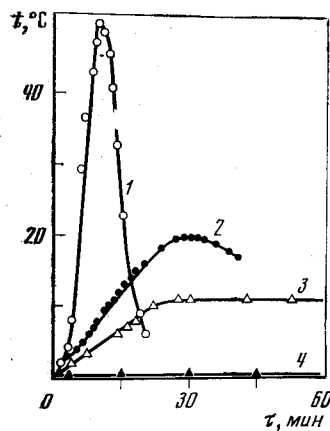


Рис. 34. Зависимость изменения температуры в двухмиллиметровом слое KO_2 от скорости подачи CO_2

v , л/час; 1—1; 2—0,5; 3—0,3; 4—0,1 [114]

ным определением состава твердых фаз целесообразно проводить в условиях, близких к изотермическим, чтобы на границе фаз газ—твердое тело не было бы резкого повышения температуры и не создавались бы условия для разложения возможных промежуточных продуктов. Это было достигнуто малой скоростью подачи CO_2 на тонкий слой (1—2 мм) зерновой KO_2 ($d \approx 1$ мм).

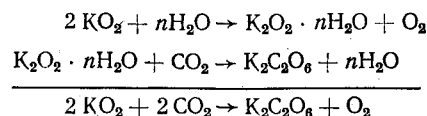
При температуре окружающей среды реактора 0°C температура в слое не повышалась более чем на $0,3\text{—}0,5^\circ$. Это хорошо иллюстрирует рис. 34. Углекислый газ подавался из баллона и высушивался пропусканием через дренксель с концентрированной серной кислотой. Исходная KO_2 и реактор предварительно не прокаливались. Реакция поэтому не проходила в условиях полного отсутствия влаги, тем более что реактор имел отвод на воздух. Но содержание влаги не отвечало, разумеется, насыщению при температуре опыта. Промежуточным продуктом реакции при 0 и -10°C и в этих условиях оказалось соединение $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Автор [115], изучая действие на надперекиси калия и натрия (с примесью гидроокиси) углекислого газа, содержащего следы влаги при давлении CO_2 порядка 100—500 мм рт. ст. при комнатной температуре, не обнаружил явных признаков образования пероксокарбонатов, кроме увеличения общей массы продукта. Образование $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ было подтверждено авторами [105, 109] при изучении процесса взаимодействия KO_2 в интервале температур $-10 \div +10^\circ\text{C}$ с углекислым газом, содержащим влагу в соответствии с насыщением при этих температурах. По данным [109], взаимодействие KO_2 с увлажненным углекислым газом при температуре ниже комнатной подчиняется следующим

в различных условиях, особенно температурных. Поэтому целесообразно было бы, чтобы изучению суммарной реакции KO_2 (тв.) с CO_2 (газ) и H_2O (пар) предшествовало бы изучение реакций (2) и (3) в отдельности. О реакции надперекиси калия с водяным паром говорилось выше. О реакции надперекиси калия с углекислым газом, кроме сведений, опубликованных в [107, 108], было известно, что в среде абсолютного этилового спирта при $0\text{—}5^\circ\text{C}$ по уравнению $2\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{O}_2$ образуется средняя соль монопероксиугольной кислоты [113].

В работе [114] автора настоящей книги было обращено внимание на то, что исследование процесса взаимодействия KO_2 с CO_2 с непрерыв-

уравнениям:



Эти же авторы в работах [116, 117] разработали способ получения монопероксодикарбоната калия, основанный на взаимодействии CO_2 с KO_2 , а также со щелочными растворами перекиси водорода при отрицательных температурах, и определили некоторые его свойства. Они показали его полную идентичность с соединением, полученным электролизом насыщенного раствора карбоната калия [118].

Для выяснения механизма реакции KO_2 с водой и углекислым газом был применен изотопный метод с использованием тяжелого изотопа кислорода ^{18}O [108]. Авторы [108] подтвердили ранее опубликованные нами данные [119] о том, что при гидролизе KO_2 нормального изотопного состава водой, обогащенной изотопом ^{18}O , весь выделяющийся кислород происходит от KO_2 ,

Таблица 6. Физико-химические свойства пероксокарбонатов и пероксигидратов карбонатов

Свойство	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$	KHCO_4	$\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Плотность, г/см ³	2,050	2,075	2,080	1,995	2,01	2,15
Предел термической устойчивости, °C	150	110	40—50	40—50	150	140
Сингония	Ромбоэдрическая в гексагональных осях	—	—	—	Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая
Параметры кристаллической решетки, Å						
<i>a</i>	7,065	6,605	—	—	5,50	9,177
<i>b</i>	—	—	—	—	8,04	15,76
<i>c</i>	—	—	—	—	17,8	6,718
Угол оптических осей	$105^\circ, 31'$	108°	—	—	—	—
Коэффициенты преломления						
<i>N_p</i>	1,408	1,427	1,455	1,413	1,423	1,417
<i>N_m</i>	1,455	1,475	1,478	1,501	1,488	1,508
<i>N_g</i>	1,537	1,547	1,534	1,562	1,541	1,523
Ширина линии протонного резонанса Δ <i>H</i> , гс	—	—	$2,3 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	—	5,3
Величина второго момента <i>S</i> , гс ²	—	—	$2,0 \pm 0,3$	—	—	4,02

и установили, что то же самое происходит при взаимодействии KO_2 с увлажненным углекислым газом.

Учитывая интерес, который представляют соединения $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ как промежуточные продукты в реакциях надперекисей с углекислым газом, были подробно изучены их основные физико-химические свойства и методом ЯМР и структурными исследованиями была установлена их индивидуальность и отличие от кислых солей монопероксоугольной кислоты и продуктов молекулярного присоединения перекиси водорода к карбонатам [117, 120, 121]. Данные об основных физико-химических свойствах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, KHCO_4 , NaHCO_4 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ представлены в табл. 6.

Использование надперекисей калия и натрия как генераторов кислорода и для регенерации состава воздуха в замкнутом цикле

Выше упоминалось, что надперекись калия, реагируя с водой, выделяет на единицу веса в 1,5 раза больше кислорода, чем перекись натрия и что выделяемое при этом количество теплоты в три раза меньше. По этой причине в специальных генераторах кислорода типа аппарата Киппа, употребляемых для резания металлов под водой, предпочитают пользоваться надперекисью калия [122]. Смесь надперекиси калия и перекиси натрия с содержанием 26,8 вес. % активного кислорода используют для создания генераторов кислорода, употребляемых для обеспечения полевых госпиталей [123]. При реакции с холодной водой из этих смесей выделяется около 89% активного кислорода. Генераторы кислорода на этой основе с производительностью от 23 до 680 л были созданы в США. Самый большой генератор может обслуживать 20 больных. В статье [104] сообщалось о возможности использования реакции KO_2 с морской водой для выделения кислорода в акустических буюх. В принципе для получения кислорода из KO_2 можно использовать не только ее реакцию с водой, но и ее термическое разложение [124].

Предложение о применении надперекиси калия в виде оксилитов PS и PPS состава $\text{KO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}_2$ и $2\text{KO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}_2$ для регенерации воздуха в дыхательных аппаратах изолирующего типа было выдвинуто впервые в 1898 г. французским ученым Ж. Жобером [125] и осуществлено впервые в Англии в 1906 г. фирмой «Зиб, Горман энд Ко» [126], которая приобрела у Жобера права на использование оксилитов [127]. Эти аппараты служили в качестве самоспасателей для подводников. Поскольку оксилиты не сразу вступали в реакцию с воздухом, выдыхаемым человеком, аппараты были снабжены небольшим баллоном с кислородом, который обеспечивал дыхание в начальном периоде использования дыхательного аппарата.

В США дыхательными аппаратами с надперекисью калия снаряжены пожарные и горноспасательные команды [128, 129].

Ими пользуются также альпинисты. Например, члены швейцарской экспедиции, штурмовавшей Эверест в 1952 г., были снабжены такими аппаратами американского производства весом 2,25 кг. Они успешно обеспечивали снабжение кислородом в течение 45 мин до высот ~ 3000 м [130]. Эффективность использования надперекиси калия для целей регенерации воздуха, выдыхаемого человеком, во многом зависит от особенностей конструкции дыхательного аппарата [131—135]. В лучшем случае защитная мощность одного из таких аппаратов в условиях проведения тяжелой работы равняется одному часу с использованием 80% всего активного кислорода надперекиси.

В дыхательных аппаратах применяют зерненую надперекись с различным диаметром частиц, располагая их послойно: 2—3 меш [128] и насыпным весом 0,66 г/см³ [106], а по данным [136] — с диаметром частиц 0,5—0,95 и 0,95—2,1 мм. При этом зерна с диаметром 0,5—0,95 мм получены из надперекиси, спрессованной под давлением 122 атм. Предложено также [137], чтобы слои гранул были расположены поперечно по отношению к потоку регенерируемого воздуха и сплошные слои чередовались бы с несплошными. По данным [131], патрон аппарата изготавливается из листового железа с внутренним покрытием из чистой меди для обеспечения теплообмена. По данным [132], патрон снаряжается надперекисью, расположенной на металлических сетках, и лобовой слой содержит 1 вес. % оксихлорида меди.

Для обеспечения взаимодействия надперекиси калия с выдыхаемым воздухом в дыхательных аппаратах в начальном периоде использования в США был создан аппарат С—К, снабженный небольшим пусковым брикетом хлората калия [138]. Во Франции создан дыхательный аппарат [139], в котором коробка с надперекисью снабжена системой охлаждения. В этой же стране обширные исследования по применению KO_2 в дыхательных аппаратах изолирующего типа выполнены Х. Дюкро [140].

В работе [141] показана возможность использования перекисных соединений калия и натрия на инертной основе окиси магния в шихте промышленных фильтрующих противогазов. Они обеспечивают достаточно надежную защиту от некоторых промышленных ядов, как, например, сернистого ангидрида, окислов азота, окиси углерода и паров аммиака.

С 1959 г. в США были выполнены многочисленные работы по применению надперекисей натрия и калия не только в дыхательных аппаратах изолирующего типа, но и в различных системах, в которых человек вынужден находиться и работать изолированно от внешней среды: подводных лодках, кабинах космических кораблей, убежищах. Вначале высказывались серьезные сомнения относительно пригодности надперекисей для регенерации воздуха в этих условиях. Эти сомнения объясняются главным образом двумя факторами: во-первых, при проектировании аппаратуры оценка надперекисей производилась на основе стехиометрии, соответствующей только образованию карбоната; таким

образом, дыхательный коэффициент принимался равным 0,67, что соответствует избыточному выделению кислорода; во-вторых, исходили из опыта использования надперекиси калия в изолирующих дыхательных аппаратах. Коэффициент использования KO_2 в канистрах этих аппаратов, как упоминалось выше, составляет около 80%. Это обусловлено образованием твердой корки гидроокиси калия на поверхности надперекиси, что препятствует проникновению водяного пара к непрореагировавшей поверхности. В динамической системе эти недостатки оказались преодолимыми.

В работах [111, 142] описана система регенерации воздуха, т. е. непрерывного восстановления оптимальной атмосферы, применяемая в подводной лодке «малютке» на 2 человека. По мнению авторов этих статей, применение надперекиси калия вместо баллонов с кислородом и гидроокиси лития характеризуется следующими преимуществами: 1) система с KO_2 обладает меньшим весом и занимает меньшую площадь; 2) стоимость KO_2 ниже стоимости баллонов с кислородом и гидроокиси лития; 3) перезарядка системы проще; 4) при использовании системы с KO_2 влага поглощается, тогда как при использовании гидроокиси лития вода генерируется; 5) изменение цвета KO_2 от канареечно-желтого до белого может служить индикатором ее расхода; 6) применение KO_2 способствует удалению запахов и уничтожению бактерий.

Общие недостатки обеих систем следующие: 1) как и гидроокись лития, надперекись калия может выделять пыль, раздражающую дыхательные пути; отсюда необходимость пылеулавливающего фильтра в системе; 2) как и сжатый кислород, кислород, выделяемый из KO_2 , может бурно окислять различные органические вещества, применяемые на подводных кораблях — масла, жиры и т. д., и, следовательно, особое внимание должно быть уделено избеганию контакта KO_2 с ними.

Недостатки системы с KO_2 следующие: 1) быстрая и энергичная реакция надперекиси с водой и водяным паром; 2) избыточное выделение кислорода в начальном периоде эксплуатации; 3) возможность спекания. Но все эти недостатки устранимы при подборе соответствующих условий, что подробно изложено в работах [111, 142]. В частности, для избежания спекания продуктов взаимодействия надперекиси с водяным паром были использованы параллельно расположенные тонкие слои гранулированной KO_2 толщиной 0,95 см. Гранулы были заключены в сетки из нержавеющей стали, и воздух, подаваемый со скоростью 34 л/час, омывал поверхность этих слоев, расположенных на расстоянии 0,3 см друг от друга.

В 1960 г. в США были опубликованы [106] сведения об испытании циркуляционной системы для очистки и регенерации воздуха кабин космонавтов с помощью надперекиси калия. В кабине емкостью 5,943 м³ жизнедеятельность одного человека в течение 12 час была обеспечена 850 г KO_2 . Коэффициент ее ис-

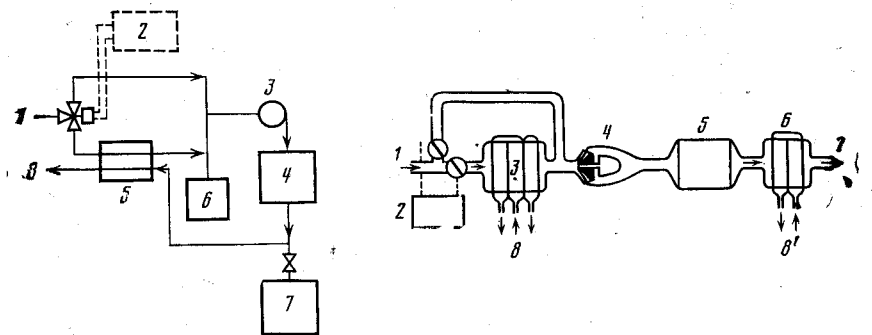


Рис. 35. Схема циркуляционной системы регенерации воздуха в замкнутом цикле с применением кислородсодержащих веществ KO_2 и NaO_2 [144]

1 — отработанный воздух; 2 — приборы для контроля давления, температуры и влажности; 3 — вентилятор; 4 — контейнер с KO_2 или NaO_2 ; 5 — рефрижератор; 6 — осушители; 7 — запасной кислород в виде свечей хлората натрия; 8 — регенерированный воздух

Рис. 36. Схема циркуляционной системы регенерации воздуха в замкнутом цикле [145]

1 — отработанный воздух; 2 — прибор для контроля давления; 3, 6 — конденсаторы влаги; 4 — компрессор; 5 — контейнер с надперекисью; 7 — регенерированный воздух

пользования достигал 99,8%. Было замечено, что надперекись калия очищает воздух не только от углекислого газа, но и от небольших примесей индола, скатола, сероводорода [110], паракрезоло, ментанола [143] и от ряда бактерий.

На рисунках 35 и 36 представлены принципиальные схемы системы регенерации воздуха с применением кислородсодержащих веществ KO_2 и NaO_2 [144, 145]. Позже по вопросу использования надперекисей в кабинах космических кораблей были и другие публикации [144—149]. В системах жизнеобеспечения экипажей космических кораблей «Восток», «Восход» и «Союз» кислород хранился в химически связанном состоянии также в виде надперекисей щелочных металлов [150—153]. Как отмечается в книге [151], применение надперекиси калия в системах регенерации воздуха герметических кабин малого объема вызывает некоторые трудности в поддержании постоянного уровня парциального давления кислорода в искусственной атмосфере.

Количество выделяемого кислорода регенеративным веществом в основном зависит от концентрации водяного пара в газовой среде герметической кабины и от объема вентиляции газовой смеси через генератор. Б. А. Адамович [153] приводит следующие расчеты: вещество при взаимодействии выделяет приблизительно 1,9 л кислорода на 1 г поглощенной воды. Следовательно, для обеспечения одного человека кислородом (из расчета 25 л/час) необходимо подать в регенератор 13,2 г влаги. Такое количество влаги при относительной влажности воздуха, равной 50%, и температуре +20°С вещество поглощает при

объеме вентиляции 1,53 м³/час. Однако для поддержания в герметичной кабине заданной концентрации углекислого газа 1% объем вентиляции должен быть примерно 2,1 м³/час.

Таким образом, вещество будет взаимодействовать не с 13,2 г влаги в 1 час, а со значительно большим количеством, т. е. 18 г, а значит, и кислорода выделится не 25, а 35 л/час. Выделение кислорода, превышающее его потребление, приведет к повышению его концентрации в кабине. При больших количествах вещества, одновременно вводимого в работу, и малом объеме кабины концентрация кислорода может быстро достигнуть предельно допустимых величин. Для того чтобы избежать этого, в регенерационной установке должно быть предусмотрено регулирующее устройство. Оно может быть основано на нескольких принципах, таких, например, как введение в работу регенеративного вещества малыми порциями или предварительной частичной или полной осушке воздуха, поступающего в регенератор.

В случае повышения парциального давления кислорода воздух предварительно проходит через осушитель, а затем поступает в регенератор. Уменьшение количества влаги в воздухе замедляет выделение кислорода, и его парциальное давление снижается. При снижении парциального давления кислорода регулирующее устройство уменьшает степень предварительной осушки воздуха и, следовательно, количество выделяющегося кислорода увеличивается. Таким образом достигается относительная стабилизация концентрации кислорода в воздухе кабины. По данным [148], этого же можно достигнуть сочетанием в системе действия KO_2 и гидроокиси лития.

В статьях [112, 154] сообщается, что предложено использовать надперекись калия не только в качестве регенеративного средства воздуха в кабинах космических кораблей, но также в ранцах для скафандров при выходе человека в открытый космос. Ранец весом 11 кг обеспечивает терморегулирование скафандра и снабжает космонавта кислородом на 2 час. Этот ранец известен в США под условным названием «Хемакон». В принципе KO_2 может быть использована и в водолазных колонках и в перспективе: в подводных домах [139], танках-амфибиях [148] и др.

В зависимости от условий надперекиси натрия и калия могут быть использованы в виде гранул различного размера, плотности и пористости, в виде спрессованных пластинок [155], таблеток [139, 140], а также в виде цилиндров большой плотности, установленных в специальной камере, которые постепенно размельчаются острым резцом, по мере того как протекает реакция с увлажненным углекислым газом [146, 156]. Они могут быть использованы также в виде спрессованных дисков, установленных на небольшом расстоянии друг от друга в трубке, через которую пропускается воздух, подлежащий регенерации [157].

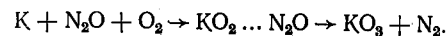
Авторы патента [158] с целью увеличения реакционной способности KO_2 , применяемой в регенеративных патронах, рекомендуют смешать 94 ч. KO_2 с 6 ч. асбестовой муки и 1% по весу ок-

сидлорида меди $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ и подвергать эту смесь давлению 60 кг/см², дробить и использовать фракцию гранул с диаметром 4—10 мм.

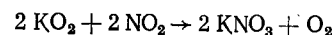
Надперекись калия, как было известно еще давно [159], реагирует с окисью углерода с образованием карбоната. Позже [160] было уточнено, что в присутствии водяного пара CO взаимодействует с KO_2 при 95° С, а образование карбоната проходит, по-видимому, через стадию каталитического окисления окиси углерода с последующим поглощением двуокиси едким кали.

Реакции надперекиси калия с окислами азота и нитратами

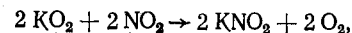
Уже давно было установлено, что при действии закиси азота на металлический калий образуется надперекись [161]. При исследовании реакции между атомами калия и молекулами закиси азота и кислорода обнаружено образование озонида и элементарного азота. Автор этих исследований [162] предполагает, что реакция проходит через промежуточное образование комплекса закиси азота с надперекисью калия по уравнению



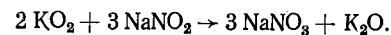
С окисью азота в интервале температур $-72 \div +60^\circ \text{C}$ и при давлении окиси 10—280 мм рт. ст. реакция идет с образованием нитрита и выделением кислорода [163, 164]. В работе [2] приводятся лишь качественные сведения о взаимодействии надперекиси калия с двуокисью азота. При 20° С она взаимодействует с образованием нитрата [163], что было подтверждено и рентгенографическим анализом [115]. В работе [115] было установлено, что при действии двуокиси азота на надперекись калия выделяющийся кислород происходит от надперекиси. В принципе реакция могла бы протекать по двум схемам:



или



однако изменение свободной энергии для первой реакции (98,7 ккал/моль) больше, чем для второй (22 ккал/моль). Надперекись калия в нитритном расплаве неустойчива и большая ее часть превращается в окись по реакции [165]



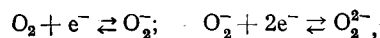
При взаимодействии нитратов кальция, стронция, магния и цинка с надперекисью калия в жидком аммиаке при -30°C в молярном соотношении 4:1 и 2:1 образуются соответствующие перекиси [166]. Нитраты кадмия и лития в указанных выше условиях с надперекисью калия не реагируют [166], а нитрат бария при взаимодействии в соотношении 4:1 образует соединение

$K_2Ba(O_2)_2O_2$ [167], устойчивое при комнатной температуре. Свойствам сплавов надперекиси калия с нитратами щелочных металлов посвящена диссертация [168] и статьи [169—171].

Надперекись калия можно растворять в расплавленных нитратах калия, рубидия и цезия, при этом образуется желтый однородный расплав без заметного разложения, а в расплаве нитрата натрия KO_2 разлагается заметно. Система $NaNO_3-KO_2$ характеризуется наличием простой эвтектики, плавящейся при $193^\circ C$ и содержащей около 20 вес. % KO_2 [168]. Диаграмма плавления системы KNO_3-KO_2 также характеризуется наличием простой эвтектики, плавящейся, по данным [168, 169], при $197^\circ C$ и содержащей 20 вес. % KO_2 , а по данным [61], — при $222 \pm 1^\circ C$ и содержащей 0,34 мол. %, т. е. 24 вес. % KO_2 .

Эвтектика в системе $RbNO_3-KO_2$ плавится при $237^\circ C$ и содержит примерно 30 вес. % KO_2 , а эвтектический состав системы $CsNO_3-KO_2$ близок к 31 вес. % KO_2 и плавится при $232 \pm 5^\circ C$ [168]. Между нитратом лития и KO_2 в твердом состоянии имеет место взаимодействие при $120^\circ C$ с экзотермическим эффектом независимо от исходного состава сплава [168, 170]. Надперекись калия в расплаве нитрата калия, по данным [168, 171], находится в состоянии димера.

Большой цикл исследований по изучению термодинамики и кинетики реакции $2O_2 \rightarrow O_2^{2-} + O_2$ электрохимическими методами в расплавленных нитратах щелочных металлов, где источником ионов O_2^{2-} служили надперекиси натрия и калия и источником ионов O_2^{2-} — перекись натрия, выполнен П. Дж. Цамбонином [172—188]. Одним из существенных выводов этих работ является установление того факта, что окислительное действие в расплаве нитратов обусловлено не анионом нитрония NO_2^+ , а образованием молекулярных анионов кислорода O_2^- и O_2^{2-} . Другой вывод, вытекающий из этих работ: окислительно-восстановительные реакции, проходящие в этих системах



позволяют осуществлять в расплаве нитратов селективный перенос кислорода из воздуха в ячейке: воздух, катод $[MO_2, M_2O_2]$, анод, чистый кислород [189].

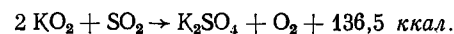
В эквимольной смеси KNO_3 и KNO_2 растворимость KO_2 равна $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [179].

Реакции надперекиси калия с производными серы

При контакте элементарной серы с KO_2 наблюдается воспламенение, а продуктом реакции является сульфат [1, 2]. С сероводородом надперекись калия реагирует в присутствии влаги с образованием сульфата. По мнению автора [190], сероводород реагирует с первично образующейся гидроокисью и дает сульфид K_2S , который в свою очередь окисляется кислородом, выделяемым надперекисью, до сульфата. Следует, однако, учесть, что

указанная схема, по-видимому, действительна в случае очень малых концентраций сероводорода. Например, газовая смесь, состоящая из увлажненного углекислого газа и сероводорода 110 ч. на млн., при подаче в патрон, наполненный надперекисью калия, со скоростью 120 л/мин полностью очищалась от сероводорода по истечении 55 мин. Это свойство надперекиси калия может быть использовано не только для очистки воздуха от сероводорода в замкнутом обитаемом пространстве, но также и в специальных колоколах, употребляемых для эксплуатации морских месторождений нефти, содержащей сероводород.

При больших концентрациях сероводорода реакция с надперекисью калия, по-видимому, сопровождается воспламенением, подобно тому, что наблюдается при реакции с перекисью натрия. Данные о взаимодействии надперекиси калия с сернистым ангидридом, приведенные в работе [191], носят качественный характер. Исследование, проведенное авторами [192], показало, что взаимодействие надперекиси калия с газообразной двуокисью серы приобретает заметную скорость только при температуре выше $100^\circ C$. Реакция подчиняется следующему суммарному уравнению:



Скорость взаимодействия надперекиси калия с двуокисью серы при постоянной температуре пропорциональна давлению газа. Приближенное значение энергии активации процесса составляет 60 ккал/моль. В работе [193] показано, что превращение надперекиси калия в сульфат при реакции с двуокисью серы происходит полно, в то время как надперекись натрия не полностью переходит в сульфат, а степень ее превращения в интервале 200—700 мм рт. ст. пропорциональна давлению. Установлено, что неполнота превращения надперекиси натрия обусловлена трудностью диффузии через слой образующегося сульфата натрия.

При реакции надперекиси калия с сернистым ангидридом, по данным [193], примесь КОН играет роль катализатора, и возможно образование сульфита K_2SO_3 и бисульфита $KHSO_3$. С жидким серным ангидридом, растворенным в сернистом ангидриде, надперекись калия образует калиевую соль монопероксотетрасерной кислоты по уравнению реакции $2KO_2 + 4SO_2 \rightarrow K_4S_4O_{14}$ [194]. При действии концентрированной серной кислоты на KO_2 выделяется озон [195].

Реакции надперекиси калия с окислами переходных металлов

В результате реакций между перекисными соединениями щелочных металлов и окислами переходных металлов в твердом состоянии иногда можно получить ряд соединений легче, чем из водных растворов, а иногда — совершенно новые соединения с необычным состоянием валентности переходного металла.

Исследованиями такого рода с перекисью натрия занималась М. Вилтанж-Жакино, о чем упоминалось в первой части этой книги. Реакции переходных металлов с надперекисями изучались В. Клеммом и А. Шретиеном [196—200].

В. Клемм с сотрудниками исследовали реакции надперекиси калия с окислами железа, кобальта и никеля, а также меди. В работе [196] приведены результаты исследования реакции KO_2 с CuO в атмосфере кислорода при 400—450°С. Получено немагнитное соединение KCuO_2 с характерной рентгенограммой. Это соединение термически устойчиво до 500°С. Оно растворяется в разбавленных кислотах с выделением кислорода и образованием соответствующих кислые солей меди и калия. В работе [197] исследовались смеси надперекиси калия с окислами железа, кобальта и никеля. Из KO_2 и Fe_2O_3 при соотношении $\text{K}:\text{Fe}=1:1$ в атмосфере кислорода при 450°С получен зеленый KFeO_2 . При соотношении $\text{K}:\text{Fe}=2:1$ получен K_2FeO_4 , а при соотношении 3:1 — новое соединение состава K_3FeO_4 . При исследовании взаимодействия KO_2 с Co_3O_4 в атмосфере кислорода и при соотношении щелочного металла и кобальта 1:1 получено соединение состава KCoO_3 . Исследования проводились с применением магнитного и рентгеновского анализа, а также гравиметрии.

Более подробно были изучены никеляты калия состава $\text{KNiO}_{2.5}$ и K_2NiO_3 [198, 199]. Первый синтезирован действием KO_2 на окись никеля в атмосфере кислорода при 300—350°С, второй — при 400°С. Интерес представляют работы А. Шретиена с сотрудниками [200—202]. В работе [200] реакцией между надперекисью калия и ReO_2 впервые получен мезоперенат состава K_3ReO_5 . Мезоперенат образуется и при действии KO_2 на метаперенат KReO_4 [201]. ReO_3 реагирует с KO_2 с образованием метаперената. Последний с KO_2 , так же как ReO_2 , дает мезоперенат состава K_3ReO_5 [201]. Реакцией с MnO_2 [202] при 420°С получен манганат состава K_2MnO_4 . Манганат кристаллизуется в ромбической системе, парамагнитен.

Реакция надперекиси калия с другими неорганическими веществами

С водородом на холоду надперекись калия не реагирует, при нагревании образуется вода и щелочь [203, 204]. С озонированным кислородом она реагирует с образованием озонида калия KO_3 [205]. В реакциях с галогенами надперекись калия является донором электронов. С газообразным хлором, бромом и фтором она образует соответствующие галогениды [206, 207]. При взаимодействии с растворами хлора, брома и иода в четыреххлористом углеороде также образуются галогениды. Со фтором в присутствии катализаторов она образует F_2O . Синтез этого соединения может быть осуществлен [208] пропусканием смеси, содержащей 20—40% фтора и 80—60% инертного газа (Ar , Ne , N_2), при 20—150°С через колонку, наполненную KO_2 с примесью

0,1—1% AgO или Ag_2O или их смеси. Колонка может быть стеклянной, кварцевой, никелевой или из монель-металла. F_2O на выходе из колонки конденсируется при —60÷—50°С.

В отсутствие влаги и в инертной среде надперекись калия не реагирует с такими сильными восстановителями, как хлористое олово и треххлористый фосфор [209]. Газообразный трехфтористый бор при температуре выше 160°С реагирует с надперекисью калия с образованием KBF_4 и выделением кислорода [210]. С минеральными кислотами надперекись калия реагирует по уравнению реакции $2\text{KO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ лишь в присутствии влаги при температуре выше —40°С. В отсутствие влаги или при температуре ниже —40°С она с ними не реагирует [194].

С иодным ангидридом надперекись калия реагирует по уравнению $\text{KO}_2 + \frac{1}{2} \text{J}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{KJO}_4 + \frac{1}{4} \text{O}_2$ с образованием иодата, а по уравнению $6\text{KO}_2 + \text{J}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{K}_3\text{JO}_5 + \frac{7}{2} \text{O}_2$ — с образованием мезапериодата. Такая же соль образуется при взаимодействии KO_2 с иодатом и периодатом калия [202]:



Перхлораты щелочных металлов при реакции с KO_2 восстанавливаются количественно до хлоридов [211]. При реакции с аммиаком выделяется азот и образуется вода и щелочь [203, 212]. С элементарным фосфором на холоду надперекись калия не реагирует, но бурно реагирует с образованием фосфата при температуре плавления этого элемента [203]. С окисью сурьмы Sb_2O_3 при температуре выше 390°С надперекись калия образует K SbO_3 и K_3SbO_4 [213]. С SeO_2 она образует селенат K_2SeO_4 [214], а с SeCl_2 — селен, KCl , селенит и селенат калия [213]. С TeO_2 надперекись калия реагирует с образованием теллурата K_2TeO_4 [202]. Смесь KO_2 и графита взрывается [215].

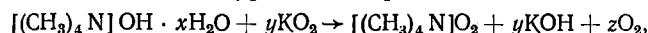
Специальных исследований отношения надперекиси калия к металлам не проводилось, но, по-видимому, оно аналогично отношению перекиси натрия. Интерес представляют сведения о взаимодействии KO_2 с металлическим калием и его сплавов с натрием, поскольку в процессе получения ее из этих веществ и кислорода неполное их сгорание может осложнять ее дальнейшую эксплуатацию. Жидкий калий с надперекисью начинает реагировать при 117°С. Между 117 и 177°С реакцией можно управлять. Выше этой температуры наступает взрыв [216]. Смесь сплава Na—K и KO_2 в чистом виде не детонирует, а самопроизвольно воспламеняется и горит. При наличии влаги или углеводов она взрывается [217].

Сообщалось, что при нагревании KO_2 разрушает золото и что алюминий устойчив при контакте с ней до 500°С [218]. С серебром она образует окись Ag_2O [2], с мышьяком и сурьмой — арсенат и антимонат. NpO_2 реагирует с KO_2 с образованием соли семивалентного нептуния по уравнению $\text{NpO}_2 + 3\text{KO}_2 \rightarrow \text{K}_3\text{NpO}_5 + \frac{3}{2} \text{O}_2$ [219].

Реакция надперекиси калия с гидроокисями тетраалкиламмония

Химики, работающих в области перекисных соединений, давно интересовала возможность проведения реакции обмена с участием аниона O_2^- для синтеза надперекисей других элементов, нежели щелочных металлов, или о возможности использования этого аниона для проведения тех или иных окислительно-восстановительных реакций. Это можно было бы осуществить при наличии растворителя, в котором надперекись щелочных металлов растворялась бы в значительном количестве, диссоциируя на ионы, и при условии, что образующийся раствор был бы достаточно устойчив в течение сравнительно длительного времени и чтобы в нем можно было бы растворять и другое реагирующее вещество, кроме надперекиси. Такой растворитель недавно был найден, это раствор дициклогексил-18-к라운-6-эфира в диметилсульфооксиде, о котором упоминалось в разделе о физико-химических свойствах KO_2 (см. [93]). Однако в неорганическом синтезе этот раствор еще не использован.

Для получения некоторых неорганических перекисных соединений пытались применять жидкий аммиак [166], в котором KO_2 растворяется незначительно [90]. В 1964 г. была получена надперекись тетраметиламмония действием KO_2 на гидроокись тетраметиламмония по уравнению реакции



где $x=2$ или 5, $y=5$ или 11, $z=3$ или 7. Эта реакция проходит в твердом состоянии, и надперекись тетраметиламмония извлекают жидким аммиаком. Реагирующие вещества и второй продукт реакции — гидроокись калия — практически в этом растворителе нерастворимы.

Надперекись тетраметиламмония представляет известный интерес, с одной стороны, потому, что она в отличие от надперекисей щелочных металлов растворима в жидком аммиаке и могла бы быть использована для синтеза неизвестных надперекисей ряда элементов путем реакции обмена с солями, также растворимыми в жидком аммиаке, а с другой стороны, интерес к ней и подобным соединениям вызван тем, что в молекуле сочетаются элементы горючего и окислителя. Некоторые свойства надперекиси тетраметиламмония — кристаллическая структура, термическая устойчивость, магнитные свойства, растворимость в жидком аммиаке — приведены в статьях [220—225]. Надперекись тетраметиламмония кристаллизуется в тетрагональной системе, разлагается со взрывом при $127^\circ C$, растворяется в жидком аммиаке в количестве 4 г/100 мл аммиака, парамагнитна.

Автором настоящей книги реакцией обмена в твердом состоянии между надперекисью калия и гидроокисью тетраметиламмония была получена [226] надперекись тетраэтиламмония, устойчивая до $60^\circ C$. Она, как и надперекись тетраметиламмония, кристаллизуется в тетрагональной системе, парамагнитна. Как

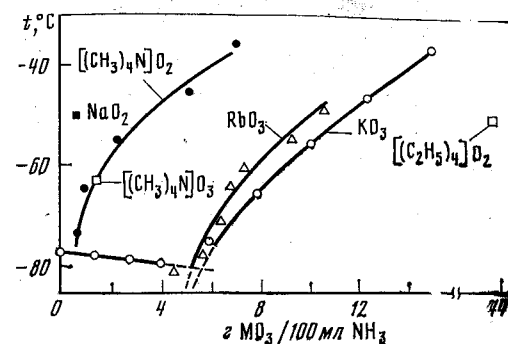


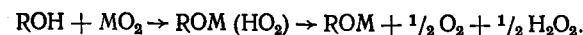
Рис. 37. Растворимость в жидком аммиаке надперекисей и озонидов натрия, калия, рубидия и тетраалкиламмония [224]

видно из рис. 37, при $-50^\circ C$ растворимость надперекиси тетраэтиламмония (43,7 г/100 мл аммиака) на порядок больше растворимости надперекиси тетраметиламмония и на два порядка больше растворимости надперекиси натрия. Надперекись тетраэтиламмония более растворима в жидком аммиаке, нежели озониды щелочных металлов.

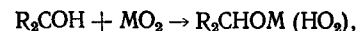
Реакции надперекиси калия с органическими соединениями

Надперекись калия и другие надперекиси щелочных металлов в безводной среде ведут себя как нуклеофильные реагенты, точно так же, как перекись водорода и перекиси щелочных металлов в водной щелочной среде. Анион O_2^- отличается от HO_2^- тем, что отдает электрон подходящему акцептору. Это свойство и безводная среда могут быть причиной того, чтобы отдавать предпочтение надперекисям для проведения в особых случаях реакций окисления в безводной среде.

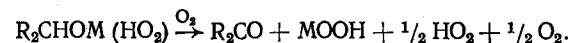
С первичными и третичными спиртами [227] надперекиси реагируют по уравнению реакции



Со вторичными спиртами на первой стадии образуются алкоголяты



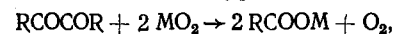
которые затем под действием кислорода переходят в кетоны [228]:



С альдегидами реакция проходит по уравнению



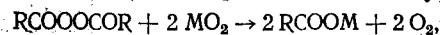
с дикетонами — по уравнению



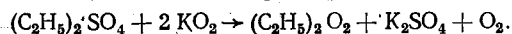
с ангидридами — по уравнению



В последнем случае образовавшаяся перекись ацетила при избытке надперекиси разлагается по уравнению реакции



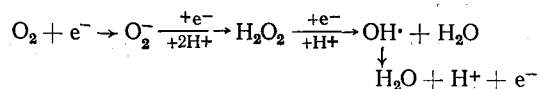
так как ион O_2^- здесь действует как восстановитель [227]. Надперекиси, и в частности надперекись калия, не могут разорвать олефиновую связь, например [227]:



Надперекись KO_2 ингибирует полимеризацию виниловых соединений [229]. После выхода в свет работы [229] нуклеофильное замещение галогенидов ионом O_2^- в органических соединениях было предметом многочисленных исследований, обобщенных в статье [230].

После того как в 1975 г. был открыт хороший растворитель надперекиси калия — раствор дициклогексила-18-кроун-6-эфира в диметилсульфооксиде — и, следовательно, химики стали располагать удобным в обращении концентрированным раствором O_2^- [93], стали заметно развиваться исследования по реакциям органических веществ с этим ионом. За два года опубликовано около 150 статей, авторы которых использовали ион O_2^- , генерируемый, в частности, растворением KO_2 указанным способом, в реакциях восстановления, окисления, а также в качестве лиганда, нуклеофильного реагента и слабого основания для получения целого ряда новых органических соединений, а также для изучения механизма и кинетики реакций дисмутаза и с участием синглетного кислорода. Все эти работы систематизированы в обзоре [231].

Большое количество статей посвящено изучению механизма диспропорционирования иона O_2^- по схеме $\text{O}_2^- + \text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ и кинетики этой реакции, катализируемой энзимом, названным надперекисной дисмутазой [232]. Известно, что чистый кислород является ядом для живого организма. Причиной этому является образование надперекисного иона O_2^- , который в свою очередь генерирует H_2O_2 , а последняя — радикалы HO^\bullet по схеме



Перекись водорода и радикалы HO^\bullet также ядовиты. Клетки человеческого организма защищены от их вредного действия энзимами каталазой и пероксидазой, которые превращают их в воду. В присутствии надперекисной дисмутазы ионы O_2^- диспропорционируют на воду и кислород. В настоящее время за рубежом исследуется возможность применения надперекисной дисмутазы в медицине против вредного действия ионизирующих

излучений на организм человека, приводящего к увеличению концентрации ионов O_2^- в организме с последующим летальным исходом или к возникновению некоторых видов раковых заболеваний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gay-Lussac J., Thenard L. Recherches physico-chimiques. Paris: Deterville, 1811, vol. 1, p. 128—129; vol. 2, p. 249—260.
2. Harcourt A. B.—J. Chem. Soc., 1862, vol. 14, p. 267.
3. Neuman E.—J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, p. 31.
4. Касаточкин В., Котов В.—Журн. физ. хим., 1936, т. 4, с. 458.
5. Helms H., Klemm W.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 241, S. 97.
6. Kleinberg J. Unfamiliar Oxydation States and their Stabilisation. Lawrence (Kansas), 1950, p. 25.
7. Lux H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1959, Bd. 298, S. 285.
8. Onuska F.—Chem. zvesti, 1960, vol. 14, p. 459.
9. Schechter W. H., Kleinberg J.—J. Amer. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 267; 1949, vol. 71, p. 1816.
10. Thompson J. K., Kleinberg J.—Ibid., 1951, vol. 73, p. 1243.
11. Czapski G., Halperin B.—Isr. J. Chem., 1967, vol. 5, p. 185.
12. Whiting F. L., Mamontov G.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, vol. 34, p. 2475.
13. Matheson J., Lee J.—Spectrosc. Letters, 1969, vol. 2, p. 117.
14. Jackson C. B. Pat. 2405580 (USA).
15. Mine Safety Appl. Co. Pat. 626644 (Brit.).
16. Bovard R. M.—Aerospace Med., 1960, vol. 31 (5), p. 407.
17. Jackson C. B., Werner R. C.—In: Handling and Use of the Alkali Metals. Washington: Amer. Chem. Soc., 1957, N 19, p. 169. (Ser. Advances in Chemistry).
18. Miller R. R. Pat. 2414116 (USA).
19. Чичерин Ю. И., Абросимов Ю. В., Беспалов Л. Г.—Хим. пром., 1965, № 5, с. 339.
20. Теплицкий В. И.—В кн.: Механическая очистка промышленных газов. М.: Машиностроение, 1974, с. 115.
21. Schechter W., Shakley R.—In: Handling and Use of the Alkali Metals. Washington: Amer. Chem. Soc., 1957, N 19, p. 124. (Ser. Advances in Chemistry).
22. Mausteller J. W. Properties of Potassium Superoxide. MSA Research Co., MSAR 66 213. Evans City (Penn.), 1966.
23. Gilbert H. N.—Chem. Engng News, 1948, vol. 26, p. 2604.
24. Mine Safety Appl. Co. Pat. 629406 (Brit.).
25. Jaubert G. F.—C. r., 1933, vol. 197, p. 484.
26. Smith G.—Amer. Chem. J., 1907, vol. 38, p. 674.
27. Ostertag H., Rink E.—C. r., 1952, vol. 234, p. 958.
28. Schechter D. L. Pat. 3153576 (USA).
29. Coussémant F., Vidal J. Добавление 90104 к франц. пат. 1463808 (1967).
30. Кляшторный М. И.—Ж. прикл. хим., 1959, т. 32, с. 337.
31. Kohlmuller R.—Ann. chim., 1959, vol. 4, p. 1202.
32. Thenevin M. Contribution à l'étude expérimentale de l'oxidation du sodium et du potassium: Thèse. Univ. Strasbourg, 1967.
33. Lineman L., Tridot G.—C. r., 1953, vol. 236, p. 1282.
34. Усова Л. Г. Исследование реакции образования и разложения металлорганических перекисей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1975.
35. Berre A. Le.—C. r., 1961, vol. 252, p. 1341.
36. Berre A. Le.—Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1543.
37. Rosenthal J.—J. Label. Comp. and Radiopharm., 1976, vol. 12 (2), p. 317.
38. Berre A. Le.—Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 1682.
39. Air Liquide. Pat. 1460714 (Franc.).

40. Schoenbein C.—J. Pract. Chem., 1846, vol. 37, p. 139.
41. Kroeger C., Behr W.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1945, Bd. 253, S. 92.
42. Fischer F., Ploetze H.—Ibid., 1912, Bd. 75, S. 30.
43. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И.—Журн. неорг. хим., 1967, т. 12, с. 2253.
44. Moruzzi L., Phelps A. V.—J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 4617.
45. Cosby P. C.—J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 1612.
46. Sadhukhan P., Bell A. T.—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 1943.
47. Kern G. Etude cinétique de la formation et de la décomposition de oxydes supérieurs alcalins dans les hydroxydes alcalins fondus: Thèse. Univ. Paris, 1967.
48. Мельников А. Х., Фирсова Т. П.—Журн. неорг. хим., 1963, т. 8, с. 560.
49. Weiss J.—Trans. Faraday Soc., 1935, vol. 31, p. 673.
50. Maricle L., Odgson W. G.—Anal. Chem., 1965, vol. 37, p. 1562.
51. Роде Т. В.—В кн.: Тезисы докладов на 3-м совещании по физико-химическому анализу. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 101.
52. Фирсова Т. П.—Изв. АН СССР. ОХН, 1965, с. 1678.
53. Kraus C., White E.—J. Amer. Chem. Soc., 1926, vol. 48, p. 1781.
54. Carter G., Margrave J. L., Templeton D.—Acta crystallogr., 1952, vol. 5, p. 851.
55. Казарновский И. А., Райхштейн С. И.—Журн. физ. хим., 1947, т. 21, с. 245.
56. Саука Я. Я., Брунер В. Я.—Изв. АН Латв. ССР, 1966, с. 18.
57. Brewer L.—Chem. Revs., 1953, vol. 52 (1), p. 6.
58. Notola F., Touzain Ph.—Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 1955.
59. Touzain Ph., Bousset M.—Ibid., p. 3358.
60. Ценципер А. Б., Рогожникова Т. И.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 195.
61. Young J. M. De, Broers K. J.—J. Chem. Thermodyn., 1976, vol. 8, p. 367.
62. Kozak A. de, Bardin J., Erb A.—Rev. chim. minér., 1976, vol. 13, p. 190.
63. Leffler A. J., Wiederhorn N.—J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2882.
64. Forcrand R. de.—C. r., 1914, vol. 158, p. 991.
65. Blumenthal M.—Roczn. chem., 1932, vol. 12, p. 127.
66. Centnerzwer M., Blumenthal M.—Bull. Acad. Polon. Sci., 1933, A, p. 398—522.
67. Riley J. F. Thermal Decomposition of Potassium Oxides in the Temperature range 300—480°; Dissertation. Univ. Rhode Island, 1968.
68. Карапетянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М.: Госхимиздат, 1966, с. 178.
69. Ценципер А. Б., Рогожникова Т. И.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2073.
70. Ценципер А. Б., Рогожникова Т. И.—Там же, с. 700.
71. Нейдинг А. Б., Казарновский И. А.—Журн. физ. хим., 1950, т. 24, с. 1407.
72. Селвуд П. Магнетохимия, М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 279.
73. Khan A. U., Mahanti S. D.—J. Chem. Phys., 1976, vol. 63, p. 2271.
74. Neuman E. W.—J. Chem. Phys., 1935, vol. 3, p. 243.
75. Касаточкин В., Котов В.—Журн. техн. физ., 1937, т. 7, с. 1468.
76. Helms A., Klemm W.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 241, S. 97.
77. Abrahams S. C., Kalnais J.—Acta crystallogr., 1955, vol. 8, p. 503.
78. Smith H., Beal N.—J. Appl. Chem., 1966, vol. 37, p. 1047.
79. Zumsteg A. Magnetische und kalorische Eigenschaften von Alkali Hyperoxid Kristallen: Dissertation. Zürich: ETH, 1973.
80. Ziegler M., Meister H. R., Kaenzig W.—Helv. phys. acta, 1975, vol. 48 (4), p. 599.
81. Alikhanov R. A., Busin M. A.—Phys. status solidi (b), 1972, vol. 50, p. 385.
82. Boesch M., Hoffmann R.—J. Phys. Chem., Sol., 1975, vol. 36, p. 1077.
83. Казарновский И. А., Райхштейн С. И.—Журн. физ. хим., 1947, т. 21, с. 245.
84. Halverson F.—J. Phys. Chem., Sol., 1962, vol. 23, p. 207.
85. Жданов Г. С., Звонкова З. В.—Докл. АН СССР, 1952, т. 82, с. 743.
86. Carter G. F., Margrave J. L.—Acta crystallogr., 1952, vol. 5, p. 851.
87. Ziegler M., Meister H. R., Kaenzig W.—Helv. phys. acta, 1974, vol. 47, p. 448.
88. Ziegler M., Meister H. R., Kaenzig W.—Ibid., 1975, vol. 48 (4), p. 599.
- 88a. Rosenfeld M. X-ray Studies of Low Temperature Phases of Alkali Hyperoxides: Dissertation. Zürich: ETH, 1977.
89. Харпоз А. Е., Ромашов Э., Вольнов И. И., Токарева С. А.—Изв. АН Кирг. ССР, 1974, № 1, с. 20.
90. Черкасов Э. Н., Токарева С. А., Вольнов И. И.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2074.
91. Johnson E. L., Pool K. H., Hamm R. E.—Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 183.
92. Khan A. U.—Science, 1970, vol. 168, p. 476.
93. Valentine J., Curtis A. B.—J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 224.
94. Bennet J. E., Ingram D. J.—Proc. Phys. Soc. London, 1956, vol. A69, p. 556.
95. Lindsay D. M., Herschbach D. R.—Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 25, p. 174.
96. Todd S. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 1229.
97. Роде Т. В.—Докл. АН СССР, 1953, т. 90, с. 1077.
98. Gilles P. W., Margrave J. L.—J. Phys. Chem., 1956, vol. 60, p. 1333.
99. Веннер Р. Термодинамические расчеты. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 155.
100. Kraus Ch., Parmenter E.—J. Amer. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 2385.
101. George P.—Discuss. Faraday Soc., 1947, N 2, p. 196—221.
102. Cohen S. H., Margrave J. L.—Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 1462.
103. Cuthrell R. E.—U. S. Atom. Energy Commission SC-TM-65-183; C. A., 1965, vol. 64, 608.
104. Mangano J. L.—Ind. Engng Chem., PDD, 1970, vol. 9 (1), p. 1.
105. Мельников А. Х., Фирсова Т. П., Молодкина А. Н.—Журн. неорг. хим., 1962, т. 7, с. 1229.
106. Bovard R. M.—Aerospace Med., 1960, vol. 31, p. 407.
107. Fritz H., Meyer W.—Bericht, 1907, Bd. 30, S. 2518.
108. Ono J., Yabuta Y., Makita Y.—Сицире Бунсэки (Mass Spectrometry), 1965, vol. 12, p. 217.
109. Мельников А. Х., Фирсова Т. П., Молодкина А. Н.—В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 128.
110. Dieterly D. K.—NASA Doc. 62-11085, 77p, 1962; NASA Techn. Publ., Announc., 1962, vol. 2 (4), p. 132; C. A., 1963, vol. 59, 13577.
111. Presti J., Wallman H., Petrocelli A.—Naval Eng. J., 1967, vol. 79 (6), p. 896.
112. Jackson C. B., Roush G. R., Bovard R. H.—Aero/Space Engng, 1960, vol. 19 (5), p. 41.
113. Riesenfeld E., Mau W.—Bericht, 1911, Bd. 44, S. 3595.
114. Макаров С. З., Вольнов И. И.—Изв. АН СССР. ОХН, 1951, с. 370.
115. Chantreaux A. Contribution à l'étude de la réactivité des superoxydes de sodium et potassium: Thèse. Univ. Strasbourg, 1972, p. 47—63.
116. Мельников А. Х., Фирсова Т. П., Молодкина А. Н.—Журн. неорг. хим., 1962, т. 7, с. 1237.
117. Фирсова Т. П., Молодкина А. Н., Морозова Т. С., Филатов Э. Я.—В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 101.
118. Constam J., Hansen A.—Z. Electrochem., 1896/97, Bd. 3, S. 445.
119. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И.—Журн. физ. хим., 1965, т. 39, с. 452.
120. Ducros H., Laurent C., Joannes F.—Rev. Corps Santé Armées, 1970, vol. 11 (6), p. 887.
121. Бакулина В. М., Зимица А. Н.—В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 129.
122. Clarke J.—J. Amer. Soc. Naval Eng., 1956, vol. 68 (1), p. 105.
123. Science in World War II. OSRD Chemistry/Ed. W. A. Noyes, Jr. Boston (Mass.), 1948, p. 363.

124. *Petrocelli A. W., Capotosto A.*—Aerospace Med., 1964, vol. 35 (5), p. 440; Dissert. Abstr., 1961, vol. 30, p. 1081.
125. *Jaubert G. F.*—C. r., 1910, vol. 150, p. 1574.
126. *Davis R. H.* Breathing in Irrespirable Atmosphere. London: Saint Catherine Press, 1947, p. 186, 203.
127. *Davis R. H.* Deep Diving and Submarine Operations. London, 1955, p. 577.
128. *Schechter W., Shakley R.*—In: Handling and Use of the Alkali Metals. Washington: Amer. Chem. Soc., 1957, N 19, p. 124. (Ser. Advances In Chemistry).
129. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
130. *Wyss-Dumont E.*—Bull. Schweiz. Akad. med. Wissenschaften, 1953, Bd. 9, S. 221.
131. *Jackson C. B., Beam H.* Pat. 2494131 (USA).
132. *Jackson C. B., Andel A. van.* Pat. 2517209 (USA).
133. *Bovard R. M.* Pat. 2889210 (USA).
134. *Burgess D. S., Ramskill E. A., Miller R. R.* Pat. 2469367 (USA).
135. *Doluc-Dehan G.* Pat. 418175 (Brit.).
136. *Bovard R. M.* Pat. 2913317 (USA).
137. *Lemke W. K., Reek H. E.* Pat. 3403981 (USA).
138. *Bovard R. M.* Pat. 2758015 (USA).
139. *Ganas P.*—In: AGARD Conference Proceedings. London, 1970, N 61, p. 30-1—30-13.
140. *Ducros H.*—Rev. Corps Santé Armées, 1970, vol. 11 (1), p. 67.
141. *Мельников А. Х.*—В кн.: Научная конференция Всесоюзного центрального НИИ охраны труда: Тезисы докладов. М., 1963, с. 43.
142. *Presti J., Wallman H., Petrocelli A.*—Undersea Technol., 1967, vol. 8, p. 20.
143. *Kunard D. J., Rodgers S. J.*—MSA Research Corp., Rep. N 62-26, 1962.
144. *David H. M.*—Missiles and Rockets, 1961, Oct. 9, p. 31.
145. *Waggener J. N., Burris W. L.*—ARS J., 1962, vol. 32, p. 1026.
146. *Keating D. A.*—U. S. Dept. Commiss. AD 628040, CFSTI, 1965.
147. *Petrocelli A. W.* Progress in the Development of Active Chemicals for Use as Air Revitalization: Materials Presented at the XVI Intern. Astronaut. Feder. Meeting: Athens, 1965.
148. *Ducros H.* Contribution à l'étude de la régénération de l'air des atmosphères confinées: Thèse. Univ. Paris, 1968.
149. *Ducros H.*—Rev. Corps Santé Armées, 1972, vol. 13 (1), p. 63.
150. *Воронин Г. И., Поливода А. И.* Жизнеобеспечение экипажей космических кораблей. М.: Машиностроение, 1967, с. 36.
151. *Иванов Д. И., Хромушкин А. И.* Системы жизнеобеспечения человека при высотных и космических полетах. М.: Машиностроение, 1968, с. 61, 62.
152. Космонавтика. Маленькая энциклопедия/Под ред. В. П. Глушко. М.: Советская энциклопедия, 1970, с. 192.
153. Основы космической биологии и медицины/Под ред. А. М. Генина (СССР) и Дж. Тальбота (США). М.: Наука, 1975, т. 3, с. 234.
154. *Brechner V. L., Hill M.*—Public. Health Repts, 1965, vol. 80 (3), p. 225—232.
155. *Mausteller J. W.*—In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Intersci., 1971, 2nd ed., suppl. vol., p. 666.
156. *Bolles T. V., Wallman H., Rosen D.*—Aerospace Med., 1966, vol. 37, p. 675.
157. *McGoff M. J., Mausteller J. W.* Pat. 3443906 (USA).
158. *Beyer J., Steinert H., Pieper E.* Pat. 54205 (DDR).
159. *Frenzel K., Fritz S., Meyer V.*—Bericht, 1897, Bd. 30, S. 2515.
160. *Ценцинер А. Б., Токарева С. А.*—Журн. неорг. хим., 1961, т. 6, с. 2474.
161. *Holt J., Sims P.*—J. Chem. Soc., 1894, vol. 55, p. 432.
162. *Andrews L.*—J. Mol. Spectrosc., 1975, vol. 55, p. 455.
163. *Фирсова Т. П., Филатов Е. Я.*—В кн.: Всесоюзное совещание по химии неорганических перекисных соединений: Тезисы докладов. Рига: РПИ, 1973, с. 94.
164. *Фирсова Т. П., Филатов Е. Я.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1416.
165. *Юркинский В. П., Воробьева Б. Н.*—Тр./Ленинградск. политехн. ин-т, 1976, № 348, с. 44.
166. *Schechter D. L., Kleinberg J.*—J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297.
167. *Seyb E., Kleinberg J.*—J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 2308.
168. *Брунер В. Я.* Свойства надперекиси калия и ее сплавов с нитратами щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига: РПИ, 1968.
169. *Саука Я. Я., Брунер В. Я.*—Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1966, № 6, с. 615.
170. *Брунер В. Я., Саука Я. Я.*—Журн. неорг. хим., 1967, т. 12, с. 1316.
171. *Брунер В. Я., Саука Я. Я., Шмидт Н. Б.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 8, с. 1864.
172. *Zambonin P. G., Jordan J.*—Anal. Letters, 1967, vol. 1 (1), p. 1.
173. *Zambonin P. G., Jordan J.*—J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 6365.
174. *Zambonin P. G.*—Anal. Chem., 1969, vol. 41, p. 868.
175. *Zambonin P. G.*—J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 2225.
176. *Zambonin P. G.*—J. Electroanal. Chem., 1970, vol. 24, p. 365.
177. *Zambonin P. G.*—Ibid., p. 25.
178. *Zambonin P. G.*—Ibid., 1971, vol. 33, p. 243.
179. *Zambonin P. G.*—J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 2854.
180. *Zambonin P. G.*—Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 1571.
181. *Zambonin P. G.*—J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 422.
182. *Schlegel J. M.*—Ibid., p. 2841.
183. *Burke J. D., Kerridge D. H.*—Electrochim. acta, 1974, vol. 19, p. 251.
184. *Zambonin P. G.*—J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 1294.
185. *Zambonin P. G., Paniccia F.*—Ibid., 1974, vol. 78, p. 1693.
186. *Zambonin P. G.*—J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 4405.
187. *Flinn D. R., Stern K. H.*—J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, p. 39.
188. *Paniccia F., Zambonin P. G.*—Ann. chim., 1976, vol. 66, p. 155.
189. *Jong J. de, Broers G.*—Electrochim. acta, 1976, vol. 21, p. 605.
190. *Ducros H.*—Rev. Corps Santé Armées, 1972, vol. 13 (1), p. 77.
191. *Gay-Lussac J., Thenard L.* Recherches physico-chimiques. Paris: Deterville, 1811, vol. 2, p. 250.
192. *Фирсова Т. П., Филатов Е. Я.*—В кн.: Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений/Под ред. И. И. Вольнова и А. Я. Блума. Рига: РПИ, 1974, с. 28.
193. *Chantreaux A.* Contribution à l'étude de la réactivité des supéroxydes de sodium et potassium: Thèse. Univ. Strasbourg, 1972, p. 27.
194. *Schmidt M., Bipp H.*—Z. anorg. und allgem. Chem., 1960, vol. 303, p. 190.
195. *Блум А. Я.* Образование озона при разложении кислотами неорганических пероксосоединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Рига: РПИ, 1967.
196. *Wahl K., Klemm W.*—Z. anorg. und allgem. Chem., 1952, vol. 270, p. 69.
197. *Wahl K., Klemm W.*—Ibid., 1956, vol. 285, p. 322.
198. *Broyer W., Klemm W.*—Ibid., 1964, vol. 333, p. 188.
199. *Bode W., Klemm W.*—Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1124.
200. *Chretien A., Duquenois G.*—C. r., Sér. C, 1969, vol. 268, p. 509.
201. *Duquenois G.* Nouvelle méthode de synthèses dans l'état solide de sels alcalins en valences supérieurs: Thèse. Paris: Gauthier-Villars, 1971.
202. *Duquenois G.*—C. r., Sér. C, 1969, vol. 268, p. 828.
203. *Gay-Lussac J., Thenard L.* Recherches physico-chimiques. Paris: Deterville, 1811, vol. 1, p. 144.
204. *Frenzel K.*—Chem. Ber., 1897, Bd. 30, S. 2518.
205. *Вольнов И. И., Соковнин Е. И., Матвеев В. В.*—Изв. АН СССР, ОХН, 1962, с. 1127.
206. *Мартинсоне В. Э., Брунер В. Я., Купакс Э. П.*—Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1977, с. 267.
207. *Саука Я. Я., Мартинсоне В. Э.*—Журн. неорг. хим., 1969, т. 14, с. 856.
208. *Frankel H., McKenzie J.* Pat. 3954949 (USA); C. A., 1976, vol. 85, 126760w.
209. *Саука Я. Я., Мартинсоне В. Э.*—Уч. зап. Рижск. политехн. ин-та, 1968, т. 16, с. 231.

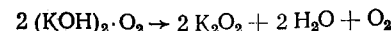
210. Саука Я. Я., Мартинсоне В. Э., Брунер В. Я.— Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1969, с. 157.
211. Bertoglio-Riolo C.— Ann. chim., 1959, vol. 49, p. 1601.
212. Фурсова Т. П.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 461.
213. Duquenois G.— Rev. chim. minér., 1974, vol. 11, p. 474.
214. Lehner V.— J. Amer. Chem. Soc., 1926, vol. 48, p. 554.
215. Chem. and Ind., 1965, p. 723.
216. Sloan S.— In: Proceedings International Conference Liquids Metals Technology. Energy Production. Washington, 1976. Washington, 1977, vol. 2, p. 675.
217. Commander J.— C. A., 1975, vol. 84, 107985.
218. Forcrand R. de.— C. r., 1914, vol. 158, p. 991.
219. Page M.— Radiochem. Radioanal. Letters, 1971, vol. 7 (3), p. 155.
220. Черкасов Э. Н., Токарева С. А., Вольнов И. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 152.
221. Бакулина В. М., Черкасов Э. Н., Вольнов И. И.— Журн. структ. хим., 1969, т. 10, с. 344.
222. Черкасов Э. Н., Токарева С. А., Вольнов И. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2074.
223. Вольнов И. И., Токарева С. А., Черкасов Э. Н.— Там же, с. 2101.
224. Латышева Е. И., Вольнов И. И., Черкасов Э. Н.— Там же, 1974, с. 1684; в кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 117.
225. Евдокимова А. Д., Черкасов Э. Н.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2855.
226. Бакулина В. М., Сарин В. А., Латышева Е. И., Вольнов И. И.— Там же, 1975, с. 179.
227. Berre A. Le, Berguer Y.— C. r., 1965, vol. 260, p. 1995.
228. Berre A. Le.— Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1838.
229. Berre A. Le, Berguer Y.— Ibid., 1966, p. 2363, 2368.
230. Frimer A., Rosenthal J.— Tetrahedron Letters, 1976, N 32, p. 2809.
231. Lee Ruff E.— Chem. Soc. Rev., 1977, vol. 6 (2), p. 195—214.
232. Fee J. H., Valentine J. S.— In: Superoxide and Superoxidedismutase/Ed. A. M. Michelson. London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1977, p. 19—60.

Глава III

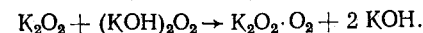
ОЗОНИД КАЛИЯ KO_3

Еще в середине XIX в. некоторые исследователи заметили, что гидроокиси щелочных металлов реагируют с озоном, образуя окрашенные в темно-красный цвет продукты [1, 2]. А. Байер и В. Филлигер [3] высказали предположение, что эти продукты являются солями гипотетической озоновой кислоты. Этого же мнения придерживался и А. Н. Бах [4], считавший, что реакция озона с гидроокисью калия протекает по уравнению $\text{KOH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{KO}_3\text{H}$. В Траубе [5] предположил, что в «озонате» калия к одной или двум молекулам гидроокиси присоединена молекула кислорода побочными валентностями [6] и что его

распад подчиняется уравнениям



и



В итоге, как видно, образуется соединение $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$, или иначе K_2O_4 , которому в современном представлении отвечает формула надперекиси KO_2 .

При исследовании реакции озона с безводными щелочами в 1949—1951 гг. И. А. Казарновским с сотрудниками [7, 8] было установлено, что окрашенные в красный цвет продукты являются представителями нового класса соединений и характеризуются наличием иона O_3^- . Они были названы озонидами. Ион O_3^- с нечетным числом электронов является носителем огромной химической активности озонидов, которые можно рассматривать как свободные радикалы с необычно большой продолжительностью жизни. Озониды парамагнитны. Наличие молекулярного иона O_3^- в озонидах установлено магнитными [7] и рентгеноструктурными [9] измерениями и подтверждено методами спектрофотометрии [10] и электронного парамагнитного резонанса [10—13].

В итоге взаимодействия озона с твердыми щелочами образуется смесь озонида и водного гидрата окиси щелочного металла и одновременно большое количество озона превращается в кислород. Энергия активации реакции, например, KOH с озоном оценена в 3,1 ккал/моль [13а]. Благодаря способности неорганических озонидов растворяться в жидком аммиаке, диметилформамиде и метиламине и благодаря тому что в этих растворителях KOH и NaOH малорастворимы (например, в жидком аммиаке соответственно $2,8 \cdot 10^{-5}$ [14] и $2,5 \cdot 10^{-4}$ вес. % [15] при -40°C), представляется возможным экстрагировать почти в чистом виде KO_3 и NaO_3 из озонированной щелочи. Озонид калия был получен 98%-ной чистоты [7, 8, 16, 17].

Способы получения

Способ, по которому был впервые получен чистый озонид калия, не отличается от способа синтеза озонида натрия: взаимодействие озono-кислородной смеси с гидроокисью при отрицательных температурах с последующей экстракцией жидким аммиаком [7]. Позднее был проведен ряд исследований с целью усовершенствования указанного способа и изыскания других веществ, способных образовывать озонид калия при взаимодействии с озонированным кислородом. Установлено [18, 19], что отрицательная температура не является непременным условием для получения озонида калия по способу [7]. Озонид образуется и при $+5$ [19] и даже при $+40^\circ \text{C}$ [18]. Установлено также, что наилучший выход озонида достигается при озонировании пылевидной KOH во взвешенном состоянии [18, 19].

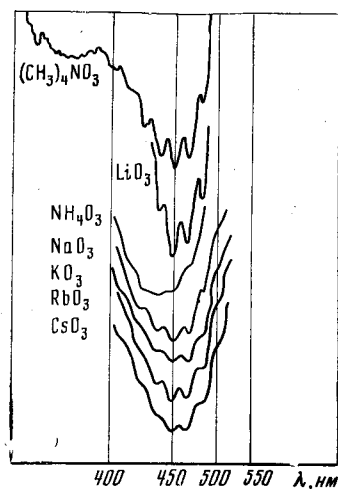


Рис. 38. Видимая область спектра растворов озонидов щелочных металлов в жидком аммиаке [42]

металлов, как видно из рисунка, характеризуется наличием шести пиков с максимумом при 450 нм независимо от природы катиона.

Следует, однако, отметить, что длительное соприкосновение KO_3 с жидким аммиаком нежелательно, так как может наступить образование озонида аммония по реакции $\text{KO}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{O}_3 + \text{KNH}_2$. Любопытно отметить, что при облучении в УФ-области озонид калия может взаимодействовать с аммиаком по уравнению $\text{KO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{KOH} + \text{NH}_2\text{O}_2$ с образованием амидоперекиси [22a].

Исследования, проведенные в 1962 г. в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР [22], на основании оценки теплового эффекта реакции $\text{KO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{KO}_3 + \text{O}_2 + 28,5 \text{ ккал/моль}$ [8] показали, что озонид образуется при озонировании KO_2 при 40° С с таким же выходом, как и при озонировании КОН и также успешно может быть экстрагирован жидким аммиаком. Несмотря на публикацию [22], этот способ был позже запатентован американскими учеными [23].

Озонид калия образуется также при озонировании 40%-ного раствора КОН при -40° С [10], при фторировании концентрированного раствора КОН при -20° С [24], при электролизе растворов КОН при -40° С [25] и при озонировании суспензии КОН во фреонах [26]. Автором настоящей книги совместно с С. А. Токаревой [27] была показана возможность получения препаратов, содержащих 80 вес.% KO_3 при озонировании суспензии KO_2 во фреоне-12, минуя экстракцию жидким аммиаком.

Применение фреона-12 позволило использовать концентрированные растворы озона (13 вес.%) и стабилизировать его.

В итоге следует принять, что озонид калия можно получить как озонированием твердой гидроокиси при отрицательных температурах с последующей экстракцией жидким аммиаком, как предложил И. А. Казарновский в 1949 г. [7], так и озонированием твердой KO_2 также с последующей экстракцией жидким аммиаком, как было предложено в 1962 г. авторами [22]. В том и другом случае кристаллический озонид, полученный после экстракции жидким аммиаком, достаточно чистый и содержит до 98 вес.% основного вещества [8, 17]. Методика получения озонида калия была усовершенствована Е. И. Соковниным [18] и В. Г. Карпенко [19], которые проводили озонирование КОН и KO_2 в псевдоожигенном слое этих веществ в противотоке озонированного кислорода и при положительной температуре, а не только при отрицательной и неподвижном слое, как было принято ранее [7].

Данные о содержании озонида в озонированной щелочи до экстракции жидким аммиаком очень разноречивы. Например, в препаратах, полученных авторами [19, 28], оно не превышало 5—9 вес.%. При реакции озона с КОН при 25° С в неподвижном слое и при 0° С в псевдоожигенном было обнаружено в препаратах соответственно 20,8 [29] и 63,5 вес.% KO_3 [18]. Однако неоднократные попытки, предпринятые автором настоящей книги с сотрудниками, воспроизвести такие цифры не увенчались успехом.

Также не удалось получить больше 5—9% KO_3 в озонированной щелочи при использовании способа, рекомендованного в американском патенте [29a] для увеличения выхода KO_3 , — увлажнять исходную КОН жидким аммиаком.

Поставив себе цель изыскать способ, по которому можно было бы получить высокопроцентный озонид, минуя процесс экстракции его жидким аммиаком, более перспективным мы считали применение в качестве исходного вещества не КОН, а KO_2 , так как в этом случае при реакции ее с озоном не образуется наряду с озонидом вода, как это имеет место при реакции озона с КОН. И действительно, при озонировании KO_2 в виде суспензии во фреоне-12 с частицами величиной не более 0,05 мм удалось, как упоминалось выше, получить 80%-ный KO_3 , минуя экстракцию жидким аммиаком [27].

Но работа с фреонами представляет некоторые трудности, так как она связана с применением очень низких температур, и исследователи [30] несколько изменили методику, описанную в статье [27]. Они использовали суспензию KO_2 в четыреххлористом углероде и провели озонирование при +5° С. В статье [30], однако, не приведено данных о составе полученных препаратов. Нами был воспроизведен синтез в четыреххлористом углероде при 0° С и при комнатной температуре также с частицами величиной не более 0,05 мм, и было установлено, что до экстрак-

ции жидким аммиаком препараты содержали около 60 вес. % KO_3 .

Таким образом, на выход озонидов при синтезе из надперекисей, по-видимому, влияет не столько температура, если она ниже предела их термического разложения (около 60°C), сколько размер частиц надперекиси. И действительно, при озонировании в псевдооживленном слое, например, при 0°C надперекиси рубидия, полученной в виде мелкой пыли окислением металлического рубидия, распыленного с помощью форсунки, были получены [31] препараты, содержащие 76,5 вес. % RbO_2 .

Использование фракции надперекисей с размерами частиц меньше 0,05 мм не в виде суспензии в четыреххлористом углеороде или фреоне-12 оказалось нецелесообразным для практических целей. В противотоке озono-кислородной смеси не создавался устойчивый псевдооживленный слой при заданной скорости подачи озono-кислородной смеси и заданных размерах и форме реактора. Устойчивый псевдооживленный слой при прочих равных условиях мог быть осуществлен только с частицами KO_2 размером 0,1—0,05 мм, что приводило к снижению выхода KO_3 . Для повышения выхода последнего оказалось полезным использовать надперекись калия, обладающую максимальной пористостью, что было достигнуто предварительным прессованием ее под давлением 10 атм.

При озонировании гранул KO_2 с пористостью 33,5% и размерами частиц 0,1—0,05 мм при 40°C в течение 3 час были получены препараты, содержащие около 55 вес. % KO_3 . Если разлагать термически этот озонид при 60°C до KO_2 и снова озонировать, процентное содержание KO_3 будет значительно больше 55% и при четырехкратном повторении этого процесса оно достигнет 85,5 вес. %.

Физико-химические свойства

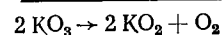
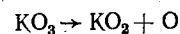
Озонид калия — красное кристаллическое вещество, устойчивое лишь при хранении в герметически закрытой таре при отрицательной температуре. Изучение кинетики самопроизвольного распада озонида калия химическим методом [32] показало, что эта реакция, протекающая по уравнению $2\text{KO}_3 \rightarrow 2\text{KO}_2 + \text{O}_2 + 11 \text{ ккал}$, имеет автокаталитический характер с индукционным периодом, составляющим при $+18, 0, -9$ и -18°C соответственно 1,67, 20, 54 и 205 сут. При $50-60^\circ\text{C}$ распад KO_3 наступает по истечении 15 мин [8]. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что распад озонида калия при 22°C в интервале 2—7 сут идет приблизительно по экспоненциальному закону с постоянной времени $0,02 \text{ час}^{-1}$ [18].

Методом дифференциально-термического анализа установлено, что предел термической устойчивости озонида калия $+60 \pm 2^\circ$ [33]. При этой температуре KO_3 нацело превращается в KO_2 . Магнитные измерения [34] показали, что механизм распада

Таблица 7. Термодинамические функции реакций (6) — (8)

Функция	Реакция		
	(6)	(7)	(8)
$\Delta H_{298}^\circ, \text{ ккал/моль}$	—12	6	38
$\Delta F_{298}^\circ, \text{ ккал/моль}$	—28	—18	9
	55	71	96
$\Delta S_{298}^\circ, \text{ э. е.}$			

да KO_3 при 18—20 и 0°C может быть выражен уравнениями



Как видно из табл. 7, это подтверждается оценкой значений ΔH , ΔF и ΔS этой реакции по сравнению с другими возможными реакциями:



и



Озонид калия — вещество парамагнитное [34, 35]. Его удельная магнитная восприимчивость $\chi_g \cdot 10^6 = 16,9 \pm 0,15$, а магнитный момент равен $1,73 \mu_B$ [34]. Значение $g_{\perp} = 2,012 \pm 0,002$ и $g_{\parallel} = 2,006 \pm 0,003$, а по данным [13], $g_{\text{ср}} = 2,008$ при ширине сигнала 26 э.

По данным [9], озонид калия обладает объемно-центрированной тетрагональной решеткой типа бифторида калия, подобно решетке азида калия. Однако в свете новых данных по строению молекулы озона [33—37] было высказано предположение, что решетка KO_3 может быть построена по другому типу [36, 37]. Это предположение было позже подтверждено [38] и было показано, что решетка KO_3 тетрагональная, объемно-центрированная типа хлорида цезия с параметрами $a = 8,597 \pm 0,002$ и $c = 7,080 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Пространственная группа $J4/mcm$.

На рисунке 39 изображена схема решеток азида и озонида калия по данным [38]. Для решетки азида калия (рис. 39, а) характерна линейная конфигурация иона N_3^- и равнозначная координация каждого атома калия с восемью атомами азота. Для решетки озонида калия (рис. 39, в) характерна уголкового конфигурация иона O_3^- с углом, равным 100° . На рис. 39, б показано распределение электронной плотности в плоскости (x, y) для KO_3 по рентгеновским данным [38]. Расстояния меж-

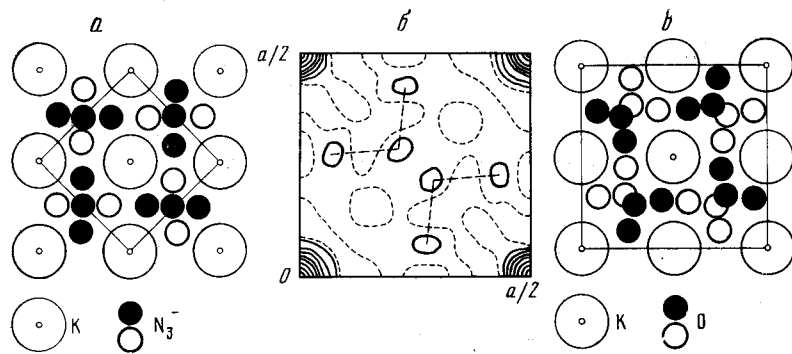


Рис. 39. Кристаллохимическая характеристика KN_3 и KO_3 [38]

a — схема структуры KN_3 (проекция на плоскость (002)); *б* — распределение электронной плотности в плоскости (*x*, *y*) для KO_3 ; *в* — схема структуры KO_3 (проекция на плоскость (002) при $Z=0, 1/2$)

ду атомами калия и кислорода в решетке KO_3 неравноценны, 3,03 и 2,70 Å.

В работе [39] была предпринята попытка обнаружить магнитоупорядоченное состояние в надперекисях и озонидах щелочных металлов KO_2 , RbO_2 , KO_3 , RbO_3 с помощью метода ЭПР в области температур от 1,8 до 300° К. Для всех указанных соединений, кроме надперекиси рубидия, удалось наблюдать максимум в температурной зависимости сигнала ЭПР, но то обстоятельство, что положение линии сигнала не изменяется с понижением температуры, исключает, по мнению авторов, возможность антиферромагнитного упорядочения. Нейтронографические исследования озонида калия могли бы дать возможность однозначно выяснить возникновение магнитного упорядочения в нем и одновременно уточнить представления о кристаллической структуре KO_3 , рентгеновские данные для которого [38, 9] не согласуются между собой. Эти исследования были предприняты авторами [40], которые получили нейтронограмму KO_3 при 34° К.

Модель [38] не описывает интенсивности рентгеновских отражений, полученных авторами [9], а также резко расходится с данными [40]. Оба эти результата характеризуют явное несовершенство рентгеновского метода в определении структуры KO_3 , а именно недостоверность найденного с его помощью расположения атомов кислорода в ячейке озонида. Более надежные данные были получены при применении методов ИК- и КР-спектроскопии.

До недавнего времени работа К. Герман и П. Жигера [41] была единственной, посвященной изучению колебательных спектров озонид-иона. Авторами [41] найдены были четыре полосы ИК-поглощения озонированного твердого аммиака — 800,

1140, 1260 и 2053 см^{-1} , отнесенные к основным и составному колебаниям O_3^- : ν_2 , ν_3 , ν_1 и $\nu_1 + \nu_2$. Валентная силовая константа $K(\text{O}-\text{O})$ и длина связи $\text{O}-\text{O}$, которые оценивались по частотам ν_1 и ν_3 , при этом оказались первая больше, а вторая меньше, чем соответствующий параметр молекулы озона. Сравнивая данные для O_3 и O_3^- , К. Герман и П. Жигер пришли к выводу, что частоты и параметры иона O_3^- не соответствуют теоретически ожидаемым значениям. В подтверждение своих результатов они ссылались на работу [38], где даны оценка структурных параметров KO_3 на основе порошковых рентгенограмм. Из этой работы также следовало, что связь $\text{O}-\text{O}$ в O_3^- (1,19 Å) более короткая, чем в O_3 .

Сведения об электронных спектрах поглощения озонидов, использовавшиеся для идентификации основных частот O_3^- , кратко перечислены ниже. Озонид-ионы в жидком аммиаке поглощают около 450 нм; для электронной полосы поглощения обнаружена колебательная структура $\Delta\nu \sim 800 \text{ см}^{-1}$ [42, 43]. Длина волны 435 нм относится к O_3^- в NH_3 [10]. Твердые продукты красного цвета, которые образуются при взаимодействии озона с порошкообразными гидроксидами щелочных металлов, имеют максимум поглощения около 4160 нм [44].

Истинный колебательный спектр O_3^- -иона установлен впервые А. И. Карелиным [45]. Одновременно М. Джекокс и Д. Миллиген [46, 47], Дж. Бейтс с сотрудниками [48] и впоследствии Л. Эндрюс и Р. Спикер [49–51] опубликовали результаты спектроскопических исследований O_3^- . Автор [45] исследовал колебательные спектры кристаллического озонида калия, полученного по методике [22]. ИК-спектры поглощения KO_3 в виде порошка или суспензии в вазелиновом масле записывались при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Спектры комбинационного рассеяния записаны для порошка озонида в запаянных стеклянных капиллярах. Источником возбуждающего излучения служил гелий-неоновый лазер Spectra-Physics 124 Å ($\lambda = 6328 \text{ Å}$, 18 мвт). Капилляры с озонидом охлаждались жидким азотом, однако удовлетворительные спектры получены и для образцов, нагретых до комнатной температуры.

В ИК-спектре иона O_3^- [45] воспроизводятся две полосы поглощения: около 621 см^{-1} — полоса средней интенсивности и 818 см^{-1} — интенсивная несимметричная полоса. В спектре комбинационного рассеяния обнаружена одна интенсивная линия около 1020 см^{-1} [45]. Эта линия не принадлежит колебаниям $\nu(\text{O}-\text{O})$ перекисного O_2^{2-} (738, 794 см^{-1} [52]) и надперекисного O_2^- (1146 см^{-1} [53]) ионов.

Найденные для O_3^- частоты в озониде калия и в матрице из инертного газа согласуются между собой. Валентный угол и длина связи $\text{O}-\text{O}$, вычисленные разными авторами, находясь в согласии с параметрами $r(\text{O}-\text{O}) = 1,38 \pm 0,04$ и $\angle \text{OOO} = 110^\circ$, оцененными впервые автором [45]. Тем самым были

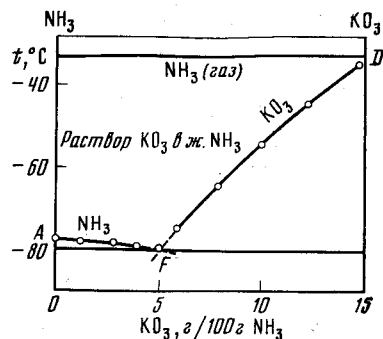


Рис. 40. Диаграмма состояния системы KO_3 — NH_3 [57]

опровергнуты ранее господствовавшие в химической литературе представления о том, что расстояние O—O в ионе O_3^- меньше, чем в молекуле озона, что противоречило теории. На самом деле значение этого расстояния является средним между значениями 1,49 Å для O_2^{2-} и 1,32 Å для O_2^- .

Плотность озонида калия равна 1,99 г/см³ [54]. Интересно отметить (табл. 8), что озониды щелочных металлов облада-

ют наименьшей плотностью по сравнению с перекисями и надперекисями. Теплота образования KO_3 из простых веществ определена [55] в $62,1 \pm 0,9$ ккал/моль. В работе [56] приводится значение $\Delta H_{298} = 45,5 \pm 3$ ккал/моль. Энтропия и энергия кристаллической решетки KO_3 были оценены в 33 э. е. и 149 ккал/моль соответственно, а по более поздним данным — в 20 э. е. и 166,7 или 178 ккал/моль.

Растворимость озонида калия в жидком аммиаке определена двумя методами. При изучении диаграммы состояния системы NH_3 — KO_3 изотермическим и визуально-политермическим методами [57] установлено, что максимальное значение растворимости 14,82 г/100 г NH_3 достигается при -35°C . Определением давления пара насыщенных растворов озонида калия в жидком аммиаке установлено [43], что растворимость KO_3 при $-63,5^\circ\text{C}$ равна примерно 12 г/100 г NH_3 . Диаграмма состояния системы NH_3 — KO_3 приведена на рис. 40 [57].

Кристаллы озонида калия не обладают спаянностью зерна, бесформенны и проявляют плеохроизм [38]. Кристаллы одноосны, отрицательные, с большим двупреломлением. Показатели преломления $N_p = 1,396$, $N_m = 1,694$. В направлении N_p они окрашены в светло-желтый цвет, в направлении N_m — в краснобурых [54].

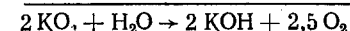
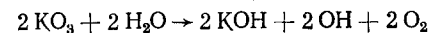
Таблица 8. Плотность и молярные объемы перекисей, надперекисей и озонидов

Соединение	Плотность, г/см ³	Молярный объем, см ³	Соединение	Плотность, г/см ³	Молярный объем, см ³
Na_2O_2	2,60	30,0	K_2O_2	2,40	46,0
NaO_2	2,21	24,9	KO_2	2,158	33,0
NaO_3	1,6	44,4	KO_3	1,99	43,7
Rb_2O_2	3,65	55,6	Cs_2O_2	4,74	62,6
RbO_2	3,06	38,4	CsO_2	3,80	39,0
RbO_3	2,75	48,5	CsO_3	3,19	57,0

Механизм образования озонида калия обсуждался в работах [8, 28, 55, 58, 59]. Следует учесть, что утверждение авторов [59] о том, что KO_2 с озоном не реагирует, не отвечает действительности.

Реакционная способность

Озонид калия — сильнейший окислитель и содержит 46 вес. % активного кислорода. Он обладает характером свободного радикала [59a] и мгновенно реагирует при комнатной температуре и при 0°C с водой, выделяя кислород через промежуточное образование радикала OH по уравнениям



Эта реакция могла бы быть использована для анализа озонидов [60], но, так как они могут содержать примеси надперекиси и перекиси, более достоверных результатов добиваются, используя свойство озонидов разлагаться при сравнительно низких температурах [61, 62]. Озонид калия разлагается термически, как мы видели [33], при $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Выделяющийся при этой температуре кислород принадлежит озониду.

Анализ остатка термического разложения, проведенный по Сейбу [63] или по Бертольо-Риоло [64], позволяет контролировать наличие примесей надперекиси и перекиси, которые при указанной температуре не отдают кислород. Данные изучения термического распада озонида калия в интервале температур 42 — 100°C , проведенного автором [65], полностью согласуются с ранее опубликованными данными советских ученых [8, 32, 33]. Исследована реакция озонида калия не только с водой, но и со льдом [59] и перекисью водорода [66].

С кислотами озонид калия реагирует также с выделением кислорода и образованием OH по уравнению $\text{KO}_3 + \text{HX} \rightarrow \text{KX} + \text{OH} + \text{O}_2$, где X — галоген [59]. Образование свободного радикала OH было обнаружено по специфическим реакциям и быстрому изотопному обмену с H_2^{18}O [66]. Изучены реакции муравьиной и уксусной кислот с гидроксильными радикалами и молекулярным кислородом, генерируемыми озонидом калия. Опыты при комнатной температуре с водными растворами муравьиной кислоты дали в качестве продуктов реакции углекислый газ, кислород и перекись водорода. При взаимодействии с безводной муравьиной кислотой образуются углекислый газ, кислород, окись углерода и водород [67]. С парами уксусной кислоты при 50°C реакция протекает мгновенно, почти нацело, с голубым свечением. Основные продукты реакции — CO_2 , CO , H_2 , H_2O и небольшое количество метана [68]. Озонид калия инертен по отношению к F_2O_3 , растворенному во фреоне-13 в

интервале температур — $183 \div -103^\circ \text{C}$. F_2O_2 при этом разлагается на фтор и кислород [69].

Особый интерес представляет изучение реакции озонида калия с водяным паром и углекислым газом в связи с перспективой его использования в качестве генератора кислорода и в процессе регенерации состава воздуха в замкнутом цикле [28, 70]. В интервале температур $0-20^\circ \text{C}$ озонид калия энергично взаимодействует с водяным паром с полным выделением активного кислорода и образованием дигидрата гидроокиси калия [70]. При 24°C и 50%-ной влажности средняя скорость выделения кислорода во время активного периода составляет $10,9 \text{ мл/г} \cdot \text{час}$ [70], при той же температуре и 100%-ной влажности — $29 \text{ мл/г} \cdot \text{час}$.

Взаимодействие озонида калия с углекислым газом идет только в присутствии водяного пара через стадию полного гидролиза озонида. В отсутствие влаги реакция не идет. Последующая за образованием гидроокиси реакция приводит к образованию карбоната калия и его гидратов [70] или бикарбоната калия [28]. Отсутствие промежуточных продуктов и легкое образование бикарбоната говорят в пользу использования озонида в качестве регенеративного средства. Однако следует учесть, что ввиду его высокого коэффициента регенерации, равного 2,5, он, в отличие от KO_2 , мог быть использован только в смеси с гидроокисью или перекисью лития, обладающей большой емкостью по CO_2 [28].

Препятствием к использованию KO_2 для указанных целей является его малая устойчивость при хранении и сравнительно низкая температура термического распада. По-видимому, его практическое использование будет возможно только после того, как будут разработаны способ его флегматизации и аппаратура для его эксплуатации при температуре ниже комнатной. Когда в 1862 г. А. В. Гаркур впервые получил надперекись калия в чистом виде, а это вещество на воздухе расплывается, никто не думал, что через сто лет оно окажется одним из немногих веществ, способных обеспечивать жизнедеятельность шахтеров, подводников и астронавтов в их нелегком труде. В космических исследованиях озонид калия, по-видимому, окажется в будущем весьма полезным в качестве источника кислорода.

Для более глубокого понимания химии озонидов интерес представляют работы по механизму распада озона в щелочных средах, опубликованные в [71—76].

До сравнительно недавнего времени принималось существование окисла K_2O_3 , о котором писали в начале века А. Жоанни [77] и другие. Снятием ИК-спектра препарата, отвечающего указанному составу, было доказано отсутствие иона O_3^{2-} [78]. С помощью тензиметрических измерений [79] было показано, что при термическом разложении надперекиси калия давление кислорода остается постоянным до достижения состава K_2O_2 и не наблюдается образования промежуточного окисла между

KO_2 и K_2O_2 . Эти два экспериментальных факта являются свидетельством отсутствия окисла K_2O_3 . По-видимому, в процессе окисления металлического калия кислородом, вследствие вторичной реакции между недоокисленным металлом и KO_2 , образуются смеси KO_2 и K_2O_2 , которые и были приняты за индивидуальные соединения. На это обратил внимание еще Д. И. Менделеев [80].

В одной из обзорных статей [81] этим смесям приписывается, без достаточного основания, формула $\text{K}_4^+(\text{O}_2^-)_2\text{O}_2^{2-}$ и название тетракалий-перекись-дисупероксид, несмотря на то что и рентгенографические исследования показали отсутствие подобных соединений между KO_2 и K_2O_2 [82]. Недавно доказана возможность существования молекул K^+O_4^- , полученных при реакции атомов калия и кислорода в кислородной матрице [83].

ЛИТЕРАТУРА

1. Schoenbein C.— J. Pract. Chem., 1866, vol. 45, p. 1, 469.
2. Würtz E. Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Paris, 1868, vol. 2, p. 721.
3. Bayer A., Villiger V.— Chem. Ber., 1902, Bd. 35, S. 3038.
4. Bach A.— Ibid., S. 2539.
5. Traube W.— Ibid., 1912, vol. 45, p. 2201.
6. Traube W.— Ibid., 1916, vol. 49, p. 1670.
7. Казарновский И. А., Никольский Г. П.— Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 69.
8. Никольский Г. П., Багдасарян З. А., Казарновский И. А.— Там же, 1951, т. 77, с. 69.
9. Жданов Г. С., Звонкова З. В.— Журн. физ. хим., 1951, т. 1, с. 100.
10. McLacklan H.— J. Chem. Soc., 1959, p. 953.
11. Пискунов А. К., Фролов Н. И.— Журн. эксп. теор. физ., 1959, т. 34, вып. 1 (7), с. 32.
12. Bennet J. E.— Proc. Phys. Soc., 1956, vol. A69, p. 556.
13. Marshall J., Ostenburg C. van.— Phys. Rev., 1960, vol. 117, p. 712.
- 13a. Schwab G. M.— Z. phys. Chem., 1956, Bd. 6, S. 60.
14. Fredenhagen F.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1927, Bd. 128, S. 1—24.
15. Skessarewsky M.— J. chim. phys., 1916, vol. 14, p. 164.
16. Whaley T.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 79.
17. Solomon I. J.— J. Phys. Chem., 1960, vol. 64, p. 168.
18. Макаров С. З., Соковнин Е. И.— Докл. АН СССР, 1960, т. 135, с. 606.
19. Карпенко В. Г., Потеряйко А. С.— В кн.: Химия перекисных соединений М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 193.
20. Milas N. A., Djotic S. M.— Chem. and Ind., 1962, N 9, p. 405.
21. Milas N. A., Djotic S. M.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3088.
22. Вольнов И. И., Соковнин Е. И., Матвеев В. В.— Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1127.
- 22a. Giguère P. A., Herman K.— Chem. Phys. Letters, 1976, vol. 44, p. 273.
23. Marshall H. D., Braiton R. F. Pat. 3139327 (USA).
24. Fichter F.— Helv. chim. acta, 1927, vol. 10, p. 549.
25. Riesenfeld E.— Chem. Ber., 1904, Bd. 42, S. 2180.
26. Mahieux F.— Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 2.
27. Вольнов И. И., Токарева С. А.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1267.
28. Petrocchi A. W., Capotosto A. The Synthesis and Utilization of Low Molecular Weight Ozonides for Air Revitalization Purpose. Washington: NASA, 1964.

29. Казарновский И. А., Липихин Н. П., Козлова И. В.— Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 1299.
- 29а. Kacmarek A., Solomon I. J. Pat. 3421861 (USA).
30. Hayden W., McCain D. C.— J. Chem. Phys., 1972, vol. 57 (1), p. 171.
31. Вольнов И. И., Добролюбова М. С., Ценципер А. Б.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1665.
32. Казарновский И. А., Райхштейн С. И.— Докл. АН СССР, 1956, т. 108, с. 641.
33. Соковнин Е. И. Исследования процесса озонирования гидрата окиси калия и изучение растворимости озонида калия в жидком аммиаке: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1962; Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 181.
34. Казарновский И. А., Райхштейн С. И.— Докл. АН СССР, 1958, т. 123, с. 475.
35. Solomon I. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 34.
36. Hughes R.— J. Chem. Phys., 1956, vol. 24, p. 131.
37. Smith P.— J. Phys. Chem., 1956, vol. 60, p. 1471.
38. Azarov L. V., Corvin J.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1963, vol. 49 (1), p. 1.
39. Боровик-Романов А. С., Добролюбова М. С., Ценципер А. Б., Чернышев А. И.— В кн.: Тезисы докладов на XVI Всесоюзном совещании по физике низких температур. Л.: Ин-т физики твердого тела АН СССР, 1970, с. 158; Proceedings of the XVI Congress A.M.P.E.R.E., 1970. Bucharest, 1971, p. 515.
40. Алиханов Р. А., Бузин В. И., Смирнов Л. С., Токарева С. А.— В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 178.
41. Herman K., Giguere P. A.— Canad. J. Chem., 1965, vol. 43, p. 1746.
42. Kacmarek A. J., McDonough J. M., Solomon I. J.— Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 659.
43. Solomon I. J., Kacmarek A. J., McDonough J. M., Hattori K.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5640.
44. Bennett J. E., Ingram D. J. E., Symons M. C. R., George P., Griffith J. S.— Phil. Mag., 1955, vol. 46, p. 443.
45. Карелин А. И., Росоловский В. Я., Токарева С. А., Вольнов И. И.— Докл. АН СССР, 1972, т. 206 (3), с. 641; в кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 172.
46. Jacox M. E., Milligan D. E.— Chem. Phys. Letters, 1972, vol. 14, p. 518.
47. Jacox M. E., Milligan D. E.— J. Mol. Spectrosc., 1972, vol. 43, p. 148.
48. Bates J. B., Brooker M. H., Boyd G. E.— Chem. Phys. Letters, 1972, vol. 16, N 2, p. 391.
49. Andrews L.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 4, p. 4487.
50. Spiker R. C., Andrews L.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, N 4, p. 1851.
51. Andrews L., Spiker R. C.— Ibid., p. 1863.
52. Evans J. C.— Chem. Commun., 1969, N 12, p. 682.
53. Blunt F. J.— Ibid., 1969, N 6, p. 278.
54. Сокол В. И., Токарева С. А., Соковнин В. И.— Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 2220; Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2561.
55. Никольский Г. П., Казарновский И. А.— Докл. АН СССР, 1950, т. 73, с. 713.
56. Wood R. H., D'Orazio L. A.— J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2562.
57. Макаров С. З., Соковнин Е. И.— Докл. АН СССР, 1961, т. 137, с. 612.
58. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1183.
59. Казарновский И. А., Липихин Н. П.— Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 1299.
- 59а. Казарновский И. А.— В кн.: Первая Всесоюзная межвузовская конференция по озону: Тезисы докладов. М.: Изд-во МГУ, 1960, с. 24.
60. Вольнов И. И., Матвеев В. В.— АН СССР. ОХН, 1963, с. 1136.
61. Токарева С. А. Исследование процесса озонирования гидроокисей натрия и изучение некоторых свойств озонида натрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1964.
62. Petrocelli A. W., Capotosto A.— Anal. Chem., 1964, vol. 36, p. 175.

63. Seyb E., Kleinberg J.— Ibid., 1951, vol. 23, p. 115.
64. Bertoglio-Riolo C.— La Chimica e l'Industria, 1966, vol. 48, p. 846.
65. Petrocelli A. W., Capotosto A.— Inorg. chim. acta, 1971, vol. 5, p. 453.
66. Казарновский И. А., Липихин Н. П.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1332; Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 107.
67. Казарновский И. А., Липихин Н. П.— Журн. физ. хим., 1956, т. 30, с. 1429.
68. Казарновский И. А., Липихин Н. П.— В кн.: Межвузовское совещание по проблеме строения, кинетики и реакционной способности: Тезисы докладов. Рига: РПИ, 1961, с. 118.
69. Streng A.— Chem. Revs., 1963, vol. 63, p. 620.
70. Фирсова Т. П.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 973.
71. Heidt L., Landi V.— J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 176; Chem. Engng-News, 1964, vol. 42, p. 38.
72. Казарновский И. А., Горбенко Д. С.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 197.
73. Rao K. V. S., Symons M. C.— J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 3030.
74. Козлова И. В. Исследование механизма реакций озона в щелочных водных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1974.
75. Gardner E. L.— Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 1782; 1974, vol. 52, p. 930.
76. Горбенко-Германов Д. С.— В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 161—172.
77. Joannis A.— C. r., 1893, vol. 116, p. 1372; Ann. chim. phys. 1906, (8), vol. 7, p. 66.
78. Giguere P. A., Harvey K. B.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 5891.
79. Казарновский И. А., Райхштейн С. И.— Журн. физ. хим., 1947, т. 21, с. 245.
80. Менделеев Д. И. Основы химии. 2-е изд. Ч. 2. СПб., 1871; Соч. М.: Изд-во АН СССР, 1949, т. 19, с. 78.
81. Vannerberg N. G.— In: Progress in Chemistry. New York: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 128.
82. Helms A., Klemm W.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 242, S. 201.
83. Smordzewski R., Andrews L.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 57, p. 1327.

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

Глава I

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛИТИЯ

Перекись лития Li_2O_2

Способы получения

Перекись лития была получена впервые в начале текущего столетия Р. де Форкраном [1] в результате длительного высушивания над фосфорным ангидридом в вакууме соединения, которому была приписана формула $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Оно образуется при взаимодействии перекиси водорода с водно-спиртовым раствором гидроокиси лития. Впоследствии было показано, что это соединение содержит не 3, а 2 молекулы кристаллизационной воды. Этот способ не претерпел существенных изменений, и в лабораторных условиях в настоящее время перекись лития с содержанием 99,6 вес. % Li_2O_2 получают [2] добавлением к водно-спиртовому раствору 2 г/л LiOH 30%-ного водного раствора H_2O_2 с последующим промыванием осадка $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ этиловым спиртом и высушиванием над фосфорным ангидридом.

Данные по растворимости системы $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при -21 , $-10,0$ [3] и $30,5^\circ\text{C}$ [4—6], а также данные по термической устойчивости $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3, 6, 7] и $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4—6] представляют значительный интерес для выбора оптимальных условий синтеза гидрата, гидрата пероксигидрата и дипероксигидрата перекиси лития, соединений, из которых можно получить безводную перекись лития. В табл. 9 приведены значения

Таблица 9. Система $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Твердая фаза	Содержание H_2O_2 в жидкой фазе, вес. %				
	$30,5^\circ\text{C}$	10	0	-10	-21°C
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0—1,63	0—4,78	0—4,59	0—4,57	—
$\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,63—6,17	—	—	—	—
$\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,17—58,36	4,78—58,57	4,59—55,50	4,57—54,45	22,96—57,08
$\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	58,36—64,57	58,57—64,84	55,50—68,73	54,45—75,66	57,08—83,96

Примечание. Подробнее об этой системе см. работы [6—8].

пределов равновесных концентраций перекиси водорода для областей существования твердых фаз системы при указанных температурах.

Следует учесть, что индивидуальность соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, о существовании которого сообщалось в работах [1, 3—6], не была впоследствии подтверждена [7]. Перегиб на кривой растворимости, который ранее объясняли как точку перехода от фазы $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к фазе $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, следует рассматривать как синклиналиную складку в поле кристаллизации соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8]. Для изображения взаимодействия $2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ авторами [3—7] была широко использована треугольная диаграмма окиси металла—вода—активный кислород. Поскольку вода является одним из участвующих в приведенной выше реакции веществ, состав исходных растворов, по предложению [9], может быть однозначно представлен в виде квадратной диаграммы тройной взаимной системы. В этом представлении ветвь растворимости, следующая за ветвью $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, принадлежит устойчивому, конгруентно растворимому соединению $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и изгиб ветви растворимости изотермически отражает стабильность диаграммы $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$ в рассматриваемой системе. Однако следует отметить, что при том и другом способе изображения нельзя в полной мере использовать приемы построения равновесных диаграмм, когда изучают системы с участием перекиси водорода без учета данных кинетики ее разложения.

Интересно отметить, что в тройном соединении $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перекись водорода и вода присутствуют в том же отношении, в котором они находятся в двойном соединении $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]. Если система $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ поддается изучению изотермическим методом при положительной температуре, подобные системы с гидроокисями натрия, калия, рубидия, цезия и аммония можно изучить только при температуре ниже нуля методом плавкости [8], что, очевидно, обусловлено более сильным разложением растворов перекиси водорода, вызванным действием этих гидроокисей. Это наглядно иллюстрируется данными [10], представленными на рис. 41 для 0,045 М растворов H_2O_2 , к которым при 20°C добавлялось 0,01 М окиси металла.

Содержание окиси лития в жидких фазах системы $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ колеблется в пределах 7—2 вес. % в зависимости от концентрации перекиси водорода, температуры и природы твердой фазы. По данным [11], растворимость перекиси лития в воде при 20°C равна 100 г/л, а при 60°C — 75 г/л. В водных растворах гидроокиси лития растворимость перекиси лития при 20°C понижается монотонно с повышением концентрации гидроокиси и равна 31,6 г/л в растворе, содержащем 99 г/л LiOH . Кроме соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известно и соединение $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не проявляющееся в тройной системе. Оно получено [6] обезвоживанием при 20°C дигидрата, а также взаи-

модействием при 0—5°С гидроокиси лития и пероксигидрата мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в абсолютированном спирте [12].

Изучение термического распада $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом дифференциально-термического анализа показало, что первое соединение обезвоживается при 100—140°С [4], второе в интервале температур 85—150°С теряет кислород кристаллизационной перекиси водорода и всю кристаллизационную воду. Эти исследования позволили рекомендовать оптимальную температуру сушки для получения, например, из

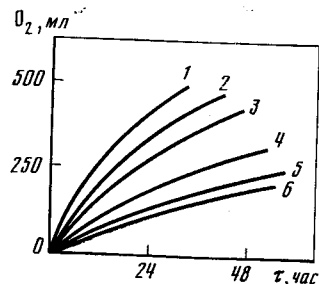


Рис. 41. Зависимость скорости разложения 0,045 М раствора H_2O_2 при добавлении различных гидроксидов при 20°С [10]

- 1 — NH_4OH ;
- 2 — $\text{Be}(\text{OH})_2$;
- 3 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- 4 — KOH ;
- 5 — NaOH ;
- 6 — LiOH

$\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ продукта, содержащего 95 вес.% перекиси лития в заводских условиях [4].

При взаимодействии концентрированного раствора перекиси водорода с раствором этилата [13] или метилата [14] лития в соответствующем спирте получают соединение $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По мнению А. Когена [10], его истинная формула — $\text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с параметрами ромбической решетки $a=7,92$; $b=9,52$; $c=3,20$ Å; $Z=4$; плотность $1,69 \text{ г/см}^3$.

Следовательно, $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно было бы рассматривать как димер соединения $\text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, однако другие веские доказательства в пользу гидроперекисной формулы в литературе не приведены. Оно, подвергаясь распаду при вакуум-сушке по уравнению реакции $2\text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, дает перекись лития. Полагается [15], что поскольку значение валентных колебаний кислорода этого соединения ($\nu=861 \text{ см}^{-1}$) больше, чем безводной перекиси лития (790 см^{-1}), ему и принадлежит гидроперекисная форма. С другой стороны, И. Цумбрун [16] сообщил, что при взаимодействии гидроокиси лития с растворами перекиси водорода в среде органических веществ, используемых для получения перекиси водорода самоокислением 2-этилантрахингидрона, им получен целый ряд аддуктов $x\text{LiOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ни один из которых не укладывается в формулу LiOOH . Снятием КР-спектров водных растворов, в которых соотношение $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2=1$, было достаточно убедительно показано наличие в них гидропероксильного иона OOH^- . Следовательно, в растворе устойчивой является гидроперекисная форма, но вопрос о возможности выделения LiOOH из вод-

ных растворов остается пока не выясненным [17, 18]. Квантовохимические расчеты по строению LiOOH и Li_2O_2 приведены в [18a].

Через алкоголяты перекись лития можно получить в большем количестве, нежели через водно-спиртовые растворы гидроокиси лития [2], так как растворимость метилата лития в метиловом спирте, например, высока, 90 г/л. Применение этилового спирта не является необходимым условием для получения перекиси лития, хотя и выгодно тем, что она практически в нем нерастворима. Предложено применять метиловый, а также пропиловый спирты, несмотря на то что, например, в метиловом спирте растворимость перекиси лития порядка 3,5 г/л [11].

В патенте [19] рекомендуют следующий способ получения перекиси лития с использованием метилового спирта: 500 г безводной гидроокиси лития растворяют в 7500 мл метилового спирта и фильтруют. К фильтрату добавляют при перемешивании 300 мл водного 27,5%-ного по весу раствора перекиси водорода. Через 30 мин отделяют осадок перекиси лития от маточного раствора фильтрованием, промывают осадок метиловым спиртом и сушат в вакууме при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и температуре 90—100°С. Получают при этом 380 г перекиси лития.

В патенте [20] приведена методика получения перекиси лития с использованием *n*-пропилового или изопропилового спирта. Готовят насыщенный водный раствор гидроокиси лития (113 г $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 500 мл раствора), добавляют к нему 150 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода. Раствор охлаждают до 20°С и добавляют при перемешивании 3 л *n*-пропилового спирта. При этом выпадает соединение $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое отделяют от маточного раствора фильтрованием в вакууме и сушат в течение суток при 90—95°С и остаточном давлении 30—50 мм рт. ст. Для рекуперации непрореагировавшего лития к фильтрату добавляют безводный углекислый калий. Литий при этом выпадает в виде карбоната, а спирт возвращают в цикл. При применении изопропилового спирта сушку дигидрата монопероксигидрата перекиси лития ведут при том же остаточном давлении, но при 80—90°С и в течение полутора суток.

Фирма «Литиум Корпорейшен оф Америка» разработала несколько вариантов промышленного получения перекиси лития. Один из них [21] основан на взаимодействии при комнатной температуре концентрированного водного раствора перекиси водорода с твердым гидратом окиси лития при соотношении компонентов, близком к стехиометрическому. Образующаяся перекись лития отделяется от маточного раствора фильтрованием под давлением или центрифугированием. Осадок промывают метиловым спиртом и сушат в псевдоожигенном слое, созданным током воздуха, предварительно очищенного от углекислого газа. Конечный продукт содержит 95—97 вес.% перекиси лития. Выход по литию равен 85%.

Другой вариант [22] основан на применении насыщенного водного свежеприготовленного раствора гидрата окиси лития, к которому после очистной фильтрации добавляют водный раствор перекиси водорода концентрации 27—35 вес.% в избытке от стехиометрического соотношения в пределах до 20%. Раствор инжeksiруют в распылительную сушилку. Например, растворяют 68 кг $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 378 л воды и после очистной фильтрации добавляют 89 л 27,5%-ного водного раствора перекиси водорода. Раствор инжeksiруют под давлением 21 кг/см² в распылительную сушилку при скорости подачи раствора 378 л/час и скорости подачи воздуха 1880 л/сек. Температура у входа сушилки 230, а у выхода 120°С. Конечный продукт содержит (в вес.%): Li_2O_2 85, Li_2CO_3 9 и LiOH 6.

По третьему варианту [23] готовят суспензию $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в перекиси водорода при 55°С и при интенсивном перемешивании с соотношением компонентов, например, 87 г $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 102 г 35%-ного по весу раствора H_2O_2 . Охлаждают раствор до 20°С и приливают его в 350 мл кипящего толуола или ксилола. Последние образуют с водой азеотропы, которые отделяют перегонкой, оставляя безводную перекись лития. После промывания пентаном (50 мл) осадок сушат в токе азота, а затем в вакууме при 100—155°С. Затем осадок суспендируют в 100 мл метилового спирта, фильтруют, промывают снова пентаном и сушат при 60°С в вакууме. Конечный продукт содержит 96% Li_2O_2 ; выход по литию 83%.

Вместо толуола или ксилола, по данным патента [24], можно применять пропиловый или аллиловый спирты или пиридин. По новым вариантам, предложенным той же фирмой [11, 25], суспензию гидроокиси лития готовят из моногидрата, содержащего 50—60 вес.%, основного вещества. Применяют растворы перекиси водорода концентрации от 27 до 98 вес.%. Соотношение компонентов выбирают из расчета гидроокиси к перекиси 2:1 (в молях), а весовое соотношение воды к образующейся перекиси в пределах 2:1—5:1. Суспензию готовят при интенсивном перемешивании. При этом температура самопроизвольно повышается, и высаливатель (метиловый спирт) добавляют только после того, как суспензия приняла комнатную температуру или в крайнем случае температуру не выше 40°С. Объемное соотношение высаливателя к воде суспензии колеблется в пределах 2:1—1:2. Осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием, промывают метиловым спиртом и сушат в вакууме в течение 2 час при 30—55°С или в токе воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , в течение 7—8 час, постепенно повышая температуру от комнатной до 107—115°С. Выход по активному кислороду составляет 80—98%, а содержание перекиси лития в конечном продукте 95,5—96,9 вес.%.

Авторы патента [26] при разработке условий синтеза исходят из предположения, что образование перекиси лития из гидроокиси и перекиси водорода протекает в две стадии. Пер-

вая стадия — экзотермическая реакция $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiOOH} + \text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию гидроперекиси, вторая стадия — эндотермическая реакция $\text{LiOH} + \text{LiOOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию перекиси. Поэтому предлагается нагревать реагирующую смесь при протекании второй реакции, т. е. нагревать смесь до 70°С после самопроизвольного повышения температуры, вызванного первой реакцией, и фильтровать при этой же температуре. Рекомендуется применять 70%-ные водные растворы перекиси водорода при мольных соотношениях $\text{LiOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1,25$ и воды к образующейся перекиси 2 : 5. Высушивание осадка рекомендуют вести в вакууме 0,5—1 мм рт. ст. при 110°С. Содержание Li_2O_2 в конечном продукте 96—98 вес.%.

Другие способы получения перекиси лития — окисление амальгамы кислородом [27], взаимодействие азотнокислого лития с надперекисью натрия в жидком аммиаке при —30°С [28] — не представляют интереса для практики и приводят к образованию продуктов, содержащих от 30 до 75% перекиси лития. Смеси перекиси и окиси лития получены также окислением кислородом раствора металлического лития в жидком аммиаке [29, 30].

Попытки получить перекись лития окислением гидроокиси кислородом при избыточном давлении 1 атм при 500°С [31] или окиси под давлением 12 атм и 480°С не увенчались успехом [32]. В системе $\text{LiOH} - \text{O}_2$ при парциальном давлении кислорода, близком к единице, $p_{\text{H}_2\text{O}}$, равным 2 мм рт. ст., и при 477°С в расплаве гидроокиси лития устанавливается концентрация перекиси и надперекиси $0,3 \cdot 10^{-8}$ и $0,25 \cdot 10^{-14}$ М соответственно [33]. Перекись лития не образуется и при действии на гидроокись или окись лития кислорода, активированного в тлеющем разряде [34].

Как видно из табл. 9, перекись лития способна к присоединению кристаллизационной перекиси водорода. Соединение $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, образующееся в системе $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при равновесной концентрации H_2O_2 в жидкой фазе ~55 вес.%, весьма неустойчиво. Оно может быть получено обработкой при —15÷—20°С соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раствором перекиси водорода концентрации 90—95 вес.%, с последующим высушиванием в вакууме при 0°С [35].

Дипероксигидрат перекиси лития начинает разлагаться при 50—60°С. Кривая его нагревания [4, 6] характеризуется наличием экзотермического эффекта распада кристаллизационной перекиси водорода при температуре около 100°С и двух эндотермических эффектов при 110 и 310—334°С. Первый связан с удалением воды, второй отвечает распаду перекиси лития на окись и кислород. Соединение $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, не проявляющееся в системе $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, получено [36] разложением в вакууме при 50—75°С соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По данным спектра ПМР, оно является истинным продуктом молекулярного присоединения перекиси водорода, а не гидроперекисью LiOOH .

Перекись лития обладает значительной термической устойчивостью и при нагревании отдает полностью активный кислород, по данным [37], при 315° С, а по данным [38] — при 360° С. Последние, по-видимому, более достоверны, так как авторы оперировали с чистой перекисью лития и исследовали ее термическое разложение в инертной атмосфере аргона. При разложении безводной перекиси лития и других перекисей щелочных и щелочно-земельных металлов перекисная связь в выделяющемся кислороде разрывается, что можно объяснить происходящим окислительно-восстановительным процессом $O_2^{2-} \rightarrow O^{2-} + \frac{1}{2} O_2$ [39].

При исследовании термического разложения перекиси лития в статических условиях в интервале температур 270—320° С обнаружено образование твердого раствора $Li_2O_2-Li_2O$ до степени превращения Li_2O_2 около 50% [40]. При изучении кинетики термической диссоциации в том же интервале температур установлено [41], что до 300° С процесс протекает с постоянной скоростью, а выше 300° С — с нарастанием скорости. Кажущаяся энергия активации распада перекиси лития оценена в 50—55,9 ккал/моль [41, 42], температурный коэффициент 2,35 [41].

В атмосфере кислорода диссоциация перекиси лития идет преимущественно с постоянной скоростью [42]. В атмосфере аргона и гелия скорость диссоциации перекиси лития меняется незначительно по сравнению с диссоциацией в вакууме [43]. Твердые добавки, способные связывать кислород (активированный уголь, закись меди и закись железа), увеличивают скорость разложения перекиси лития. В смесях с сульфатами элементов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева перекись лития разлагается быстрее, чем в чистом виде, и образует сульфат лития и окись соответствующего элемента [44].

На основании данных дифференциально-термического анализа [37], было высказано предположение, что в системе $Li_2O_2-Li_2O$ при 225° С перекись лития претерпевает полиморфное превращение и что она может существовать в двух модификациях: $\alpha-Li_2O_2$, устойчивой до 225° С, и $\beta-Li_2O_2$, устойчивой до 280—315° С. Однако это не подтвердилось [45].

Плотность перекиси лития равна 2,363 г/см³ [46]. Элементарная ячейка гексагональная с периодами $a=3,142 \pm 0,005$ и $c=7,650 \pm 0,005$ Å; $c/a=2,44$; $Z=2$; расстояние О—О равно 1,50 Å, рентгеновская плотность 2,33 г/см³, молекулярный объем 19,7 см³; пространственная группа C_3h [47, 48].

Газообразные димеры монооксида лития (Li_2O_2) ромбической сингонии не являются молекулами перекиси лития. Они отличаются от последних значением $\Delta H_{298}^\circ = -58 \pm 6$ ккал/моль, тогда как у перекиси лития $\Delta H_{298}^\circ = -151,2 \pm 2$ ккал/моль. Значение $S_{298}^\circ = 65,357$ э. е. также отличается от значения для перекиси лития $S_{298}^\circ = 13,5 \pm 1$ ккал/моль [49]. ИК-спектр перекиси лития не показал характеристических полос для O_2^{2-} . Это согласуется с тем, что ион гомеополярен и, следовательно, не обладает актив-

ными колебаниями в ИК-области спектра [50]. Применение лазерной раман-спектроскопии [15] позволило определить валентные колебания О—О в перекиси лития ($\nu=790$ см⁻¹) и в других перекисях щелочных металлов.

Для реакции Li (тв.) + $\frac{1}{2} O_2$ (газ) $\rightarrow \frac{1}{2} Li_2O_2$ (тв.) $\Delta Z_{298}^\circ = -68$ ккал, $\Delta H_{298}^\circ = -76 \pm 2$ ккал, оценочное значение $S_{298}^\circ = -26$ э. е. [51]. В справочнике [52] приведены значения ΔH и ΔZ также при 400, 452 и 500° К. Энергия решетки перекиси лития оценена в 619,4 ккал/моль [53]. Опубликованные в [54] данные по упругости диссоциации перекиси лития не подтвердились ни результатами кинетических исследований ее термического разложения [6, 40], ни термохимическими данными [41, 42]. Термохимические свойства Li_2O_2 в газовой фазе приведены в работе [55].

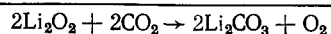
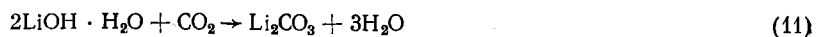
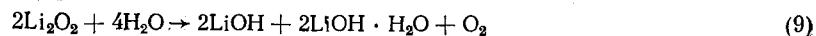
Перекись лития мало гигроскопична. При стоянии в атмосфере с 50%-ной влажностью в течение 152 час образец перекиси лития, по данным [56], поглотил 7,6% влаги. С жидкой водой перекись лития реагирует очень быстро. Например, если выразить скорость выделения кислорода в мл/г образца, разложение 1 г Li_2O_2 протекает полностью за 120 сек [57]. Перекись лития взаимодействует с водяным паром в интервале температур 23—300° С с образованием гидрата окиси лития и выделением кислорода [58]. В атмосфере водорода диссоциация перекиси лития сопровождается гидратацией окиси лития [42].

Нагревание перекиси лития в атмосфере CO_2 в интервале температур 270—300° С и давления CO_2 7—15 мм рт. ст. приводит к полному выделению кислорода [43]. В атмосфере сухой окиси углерода, давление которой в системе составляет 750 мм рт. ст., до температуры 260° С идет диссоциация перекиси лития. Выделяющийся кислород окисляет СО до CO_2 , которая связывается перекисью лития с образованием карбоната [43]. С увлажненным углекислым газом в интервале температур 100—200° С перекись лития образует карбонат и выделяет кислород [58].

Чтобы судить об эффективности взаимодействия перекиси лития с CO_2 по реакции $Li_2O_2 + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + \frac{1}{2} O_2$, протеканию которой благоприятствует значение термодинамического потенциала $\Delta F_{298}^\circ = -39,9$ ккал/моль, ее реакции с CO_2 и водяным паром были более подробно изучены авторами статьи [56]. Они изучили кинетику взаимодействия 98%-ной перекиси лития, полученной при термическом распаде соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ в вакууме при 110° С в течение 16 час с указанными выше веществами. Были испытаны образцы перекиси лития с различной удельной поверхностью — 10,5 и 0,2 м²/г — при их взаимодействии с сухой воздушной смесью, содержащей 4,6% CO_2 , и с той же смесью при 50%-ной влажности. Образцы с удельной поверхностью 10,5 м²/г и 50%-ной относительной влажности при достижении точки проскока выделяли примерно 70% кислорода от стехиометрии и поглощали до 65% CO_2 .

Процесс характеризуется очень длительным индукционным периодом, и поглощение углекислого газа начинается после того,

как образовалась гидроокись лития. Выделение кислорода и абсорбция CO_2 являются независимыми процессами, которые могут быть выражены следующими последовательными уравнениями реакций:



При этом как действие водяного пара на перекись лития, так и вытеснение воды из гидроокиси сопровождаются выделением тепла. С выделением тепла протекает и гидратация гидроокиси, в то время как реакция (11) протекает с поглощением тепла. Полезные сведения о реакции гидроокиси лития с увлажненным углекислым газом в связи с ее использованием как поглотителя CO_2 можно найти в статьях [59, 60].

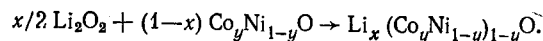
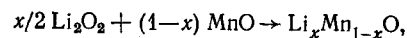
Перекись лития реагирует с этаном в интервале температур 250—300°С с образованием карбоната и гидроокиси. Энергия активации этого взаимодействия 27 ккал/моль [61]. С жидким озоном перекись лития не образует химических соединений [62], но при взаимодействии ее суспензии во феоно-12 при —65°С с озоном, растворенным в той же среде, образует надперекись LiO_2 [63]. Известны некоторые пероксиорганические соединения лития и лабораторный способ получения перекиси лития окислением молекулярным кислородом литийорганических соединений [64].

Области применения

Перекись лития может быть использована для получения окиси лития [14]. Весьма реакционноспособную по отношению к увлажненному углекислому газу окись лития получают следующим образом. Сперва получают перекись лития по способу, описанному в работе [25], но ее не подвергают сразу осушке, а предварительно формуют в виде шариков диаметром 22 мм под давлением 150—164 атм в течение 2—3 мин на гидравлическом прессе. Эти шарики дробят в инертной атмосфере в частицы диаметром 12,5—3 мм и сушат в вакууме, повышая постепенно температуру от комнатной до 192°С при остаточном давлении 1—3 мм рт. ст. в течение 1,5 час. При этом перекись практически не разлагается.

Высушенные таким образом гранулы нагревают со скоростью 5 град/мин при остаточном давлении 1—3 мм рт. ст. до 386°С и выдерживают при этой температуре в течение суток. При этом перекись лития разлагается до окиси, содержащей 96,4% основного вещества, 2,4% карбоната лития, 0,1% активного кислорода и 0,7% воды. Эта окись способна поглощать в стандартных условиях 44% CO_2 и 64% влаги из газо-воздушной смеси, содержащей 3,6% CO_2 [65].

Предложено использовать перекись лития для получения бинарных и тройных соединений, обладающих хорошими полупроводниковыми свойствами и пригодных для создания термогенераторов. Например, такие соединения образуются при спекании перекиси лития при 900°С с окисями марганца, никеля, кобальта [66—68], цинка, меди [69] и с твердыми растворами некоторых других переходных металлов [70] по реакциям



Положительный термоэлемент может быть создан спеканием при указанной температуре 0,92 молей CuO с 0,07 молями ZnO и 0,01 моля перекиси лития с последующим плавлением и кристаллизацией в виде монокристалла [71]. Перекись лития используется для получения оксокобальтата состава Li_6CoO_6 [72] реакцией в твердом состоянии с Co_3O_4 . Она же, как и перекиси натрия и бария, была применена для получения производных семивалентного нептуния, например Li_5NpO_6 , реакцией в твердом состоянии между $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2,5 Li_2O_2 [73]. Перекись лития используется также в качестве газообразующего средства для создания изделий с пузырчатой структурой на основе, например, фосфата и окиси циркония [74].

Перекись лития испытывалась также в качестве окислителя при исследовании пиролиза и горения гидроалюминийлития [75]. Она входит в состав кислородных свечей на основе перхлората лития и служит для связывания хлора, образующегося в небольших количествах при разложении перхлората. Примерный состав таких свечей 84,82% LiClO_4 , 10,94% Mn , 4,24% Li_2O_2 [38, 65, 76].

Несмотря на то что перекись лития превосходит по содержанию активного кислорода (34,8 вес.%) надперекись калия KO_2 (33,8% вес.%), она не может заменить ее в качестве средства для регенерации выдыхаемого человеком воздуха, так как в отличие от последней при поглощении одного объема углекислого газа выделяет не полтора, а половину объема кислорода. Однако расчет показывает, что система регенерации, основанная на совместном применении перекиси лития и жидкого кислорода [77] или перекиси лития и надперекисей натрия или калия [78], могла бы обеспечить жизнедеятельность человека, находящегося в изолированном от внешней среды помещении. При этом система перекись лития — кислород на 11% меньше по объему и на 23% легче системы гидроокись лития — кислород [77].

Реакционноспособную по отношению к увлажненному углекислому газу перекись лития получают по методике [79]. Готовят на холоду суспензию перекиси лития в метиловом спирте или пентане или перекиси лития и силикагеля в пентане. При отрицательной температуре добавляют 98%-ную перекись водорода. Фильтруют при пониженной температуре под давлением в атмо-

сфере, свободной от углекислого газа. Промывают осадок метиловым спиртом или пентаном. Снова фильтруют и сушат при пониженных температурах в токе воздуха, очищенного от CO_2 . Получаемые продукты эмпирического состава $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (где $x=0,6 \div 1,5$ и $y=0 \div 0,3$) характеризуются дыхательным коэффициентом, равным 0,6—1, (при теоретическом значении 0,9), коэффициентом использования кислорода 43—73% и коэффициентом поглощения CO_2 68—83%.

Наилучшими показателями обладал препарат, приготовленный следующим образом. Готовилась суспензия 23 г перекиси лития и 0,8 г силикагеля в 200 мл пентана. Суспензию охлаждали до -1°C и добавляли 18,2 г 98%-ной перекиси водорода. При этом следили, чтобы температура не повышалась выше 5°C . Суспензию фильтровали под давлением при 0°C в токе аргона. Осадок промывали пентаном, снова отфильтровывали под давлением и высушивали при 0°C в токе очищенного от CO_2 воздуха. Эмпирический состав продукта $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$. Содержание силикагеля 2%. Коэффициент использования кислорода 73%, поглощения CO_2 83%, дыхательный коэффициент 1,05.

В работе [80] указано, что наилучшими эксплуатационными свойствами в качестве регенеративного вещества обладает перекись лития в виде гранул с насыпным весом $0,40 \text{ г/см}^3$ с примесью 2 вес.% сернокислого никеля, служащего в качестве катализатора разложения. Однако при подаче в регенеративный патрон больших объемов CO_2 и водяного пара температура в патроне с перекисью лития повышалась до $242\text{—}353^\circ\text{C}$, и, следовательно, необходимо было пользоваться дополнительным устройством для регулирования температуры [81].

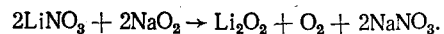
Подробное исследование кинетики реакций порошкообразных и брикетированных препаратов перекиси лития различного состава с водяным паром и углекислым газом, а также исследование их термической устойчивости в присутствии или отсутствии катализаторов (в частности, порошка металлического серебра) выполнено А. В. Петрочелли с сотрудниками [82]. В индивидуальных системах жизнеобеспечения для перспективных длительных космических полетов предусмотрено наличие подсистемы регулирования содержания CO_2 и примесей, а также снабжения кислородом, состоящей из контейнера и патрона с перекисью лития, блока удаления примеси и свечи из хлората натрия [83].

Надперекись лития LiO_2

Предположение о возможности существования надперекиси лития было высказано на основании косвенных наблюдений: сопоставления спектров поглощения растворов металлических лития, натрия и калия в жидком аммиаке, подвергнутых быстрому окислению кислородом при -77°C [84—87]; по данным химического анализа продуктов взаимодействия азотнокислого лития с надперекисью натрия при -30°C в жидком аммиаке [87];

по данным химического анализа продуктов распада в вакууме соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ [88, 89].

Аммиачные растворы, образующиеся по способу [84—86], окрашены в желтый цвет, и в спектре поглощения была обнаружена полоса при 380 нм, которая была приписана катиону O_2^- . Однако если при испарении растворов натрия и калия выпадают осадки, отвечающие составу надперекиси, при испарении раствора лития уже при -33°C раствор обесцвечивается с образованием суспензии, содержащей окись и перекись лития. Как отмечалось в главе, посвященной надперекиси калия, максимум при 380 нм был ошибочно приписан иону O_2^- . В аргоновой матрице спектр молекулы надперекиси лития характеризуется полосой при 250 нм, отвечающей O_2^- . Взаимодействие азотнокислого лития с надперекисью натрия при -30°C в жидком аммиаке [88] подчиняется уравнению



Выделяющийся при этом кислород авторы [88] относят к разложению первично образовавшейся неустойчивой надперекиси лития, а не к разложению исходной надперекиси натрия. При распаде в вакууме соединения $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ при $100\text{—}120^\circ\text{C}$ и 100 мм рт. ст. остаточного давления были получены перекисные препараты, содержащие наряду с перекисью и гидроокисью лития 7—9 вес.% надперекиси лития [89, 90]. Однако их спектр ЭПР не показал сигналов, характерных для O_2^- .

Попытки, предпринятые автором настоящей книги, синтезировать надперекись лития по реакции $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiO}_2$ при 200°C и 7000 атм кислорода не увенчались успехом, что следовало ожидать, так как оценка ΔH° и ΔF° дает значения порядка $+28 \text{ ккал/моль}$ [90а]. Также не увенчались успехом попытки получения надперекиси лития из гидроокиси лития и кислорода в электроразряде [91, 92]. Анализируя строение аналогичных соединений натрия и калия, Н. Ваннерберг [93] высказал предположение, что трудность получения надперекиси лития обусловлена малым радиусом иона лития (0,60 Å), так как для устойчивой структуры надперекиси значение радиуса катиона должно лежать в пределах 0,66—1,15 Å.

Более конкретным доказательством возможности существования LiO_2 в смесях, содержащих относительно большие количества окислов лития более низкой степени окисления, были получены автором этой книги с сотрудниками при изучении реакции перекиси лития с озоном. Литературные данные по взаимодействию перекиси лития с озоном исчерпывались наблюдением [94] о том, что жидкий озон разлагается незначительно при контакте с перекисью лития. Нами было замечено, что при взаимодействии порошкообразной перекиси лития с озоно-кислородной смесью, содержащей 9 вес.% озона, при -100°C перекись окрашивается в светло-лимонный цвет.

Прибегнуть к экстракции окрашенного соединения жидким аммиаком для определения его природы было нецелесообразно ввиду возможности образования аммиакатов. Поэтому была использована разработанная нами [95] методика окисления перекисных соединений, суспендированных во фреоне-12, концентрированным озоном, растворенным в той же среде, которая исключает необходимость последующей экстракции жидким аммиаком. Таким образом были получены препараты, содержащие до 47 вес. % LiO_2 , наряду с перекисью лития и примесью карбоната [96]. Препараты были парамагнитными с $g_L = 2,001 \pm 0,001$. Это значение совпадает со значениями, найденными ранее для NaO_2 и KO_2 [97]. Парамагнитные центры этих препаратов не стабилизируются выше -35°C . Надперекись лития кристаллизуется в ромбической системе с параметрами $a = 5,91$, $b = 4,94$ и $c = 4,38 \text{ \AA}$ [98].

Надперекись лития, следовательно, обладает такой же кристаллической решеткой, что и низкотемпературная модификация NaO_2 [99]. Возможность протекания реакции $\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiO}_2 + 2\text{O}_2$ не находится в противоречии со значениями ΔH_{298}° , ΔF_{297}° и ΔS_{298}° , оцененными [96] в $-40,5 \pm 10$ ккал/моль, $-45,1 \pm 10$ ккал/моль и $15,6$ э. е., но не исключено, что обнаруженная в препаратах надперекись является продуктом распада первично образующегося озонида лития.

Молекулы Li^+O_2^- с ионной связью между Li^+ и O_2^- и со строением равнобедренного треугольника были получены при -258°C при реакции в аргоновой матрице атомов лития и молекул кислорода [100—105]. Основные частоты LiO_2 $\nu_1 = 1097,4$, $\nu_2 = 743,8$, $\nu_3 = 507,3 \text{ см}^{-1}$. Расстояние $\text{Li}-\text{O}$ равно $1,74 \text{ \AA}$, угол $\text{O}-\text{Li}-\text{O}$ равен 44° . Расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно $1,33 \text{ \AA}$ [100—105]. Методами квантовой химии оценена геометрия этой молекулы [106, 107].

Энтальпия образования надперекиси лития из простых тел оценена в -62 ± 10 ккал/моль [90a] или -65 ккал/моль [108]; из перекиси лития и кислорода — в $+37$ ккал/моль [109]; из окиси лития и кислорода — в $+18$ ккал/моль при $\Delta F = +25$ ккал/моль [90a]. Энергия решетки оценена в 210 ± 6 ккал/моль [90a].

Озонид лития LiO_3

Молекулы озонида лития желтого цвета получены при конденсации в матрице инертного газа при $-263 \div -251^\circ\text{C}$ атомов лития и молекул озона [110]. В той же статье [110] приведена спектральная характеристика этих молекул. Известен тетрааммиакат озонида лития $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$. Он был синтезирован [111] взаимодействием озono-кислородной смеси, содержащей 3% озона, с гидроокисью лития, увлажненной аммиаком при -112°C и при отношении гидроокиси к аммиаку, равном 5 : 0,2 (г). Озонирование гидроокиси подвергалась экстракции жидким аммиаком. Из раствора жидкого аммиака тетрааммиакат озонида лития высаливали трифторметаном. После испарения трифторметана и аммиака соответственно при -126 и -78°C красный твердый

осадок представлял собой соединение $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$ со значительной примесью нитрата и нитрита лития.

Стандартная энтальпия образования тетрааммиаката озонида лития из простых веществ равна $-135,5$ ккал/моль [111]. Стандартная энтальпия образования озонида лития из простых веществ оценена в -63 ккал/моль [112]. Из окиси лития и кислорода термодинамические функции образования озонида ΔH° и ΔF° оценены соответственно в $+16$ и $+44$ ккал/моль, из перекиси лития и кислорода — в $+26$ и $+46$ ккал/моль, а из надперекиси лития и кислорода — в -2 и $+19$ ккал/моль [112]. По-видимому, причиной того, что при способе, аналогичном способу получения озонидов натрия, калия, рубидия и цезия, озонид лития не образуется, является малый радиус иона Li^+ , $0,60 \text{ \AA}$. Комплексный катион $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, обладающий большим размером, нежели Li^+ , более способен соединяться с малоустойчивым анионом O_3^- .

ЛИТЕРАТУРА

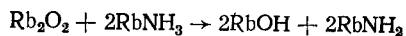
- Forcrand R. de.— C. r., 1900, vol. 130, p. 1465.
- Feher F.— Chem. Ber., 1953, Bd. 86, S. 1429.
- Макаров С. З., Добрынина Т. А.— Изв. АН СССР. ОХН, 1955, с. 412.
- Добрынина Т. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1957.
- Добрынина Т. А.— Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 962.
- Добрынина Т. А. Перекись лития. М.: Наука, 1964.
- Макаров С. З., Добрынина Т. А.— Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 294.
- Добрынина Т. А.— В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 83.
- Миронов К. Е.— Там же, с. 93.
- Pierron P.— C. r., 1946, vol. 222, p. 1107.
- Lithium Corp. of America. Pat. 1429876 (France).
- Beltran J.— An. Real Soc. esp. fis. y quim., 1963, vol. 59, B, p. 421.
- Cohen A. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3762.
- Aubry J., Gleitzer Ch.— Bull. Soc. chim. France, 1957, p. 109.
- Eysel H. H.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97.
- Zumbun I. L'utilisation de composés organiques reducto-oxydables pour la preparation de l'eau oxygénée et de peroxydes: Thèse. Univ. Paris, 1965, p. 26.
- Simon A., Uhlig U.— Chem. Ber., 1955, Bd. 85, S. 977.
- Simon A., Kriegsman K.— Naturwissenschaften, 1959, Bd. 42, S. 14.
- Peslak J.— J. Mol. Struct., 1972, vol. 12, p. 235.
- Strater H. H. Pat. 2292358 (USA).
- Klebba E. L. Pat. 3212850 (USA).
- Bach R. O., Boardman W. W.— Chem. Engng News, 1962, vol. 40, N 47, p. 54.
- Bach R. O. Pat. 3134646 (USA).
- Bach R. O., Boardman W. W. Pat. 3147075 (USA).
- Winternitz P. Pat. 2488485 (USA).
- Bach R. O., Boardman W. W. Pat. 3185546 (USA).
- Smith W. N. Pat. 3446588 (USA).
- Hohn H.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1954, Bd. 275, S. 35.
- Schechter D., Kleinberg J.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297.
- Centnerszwer M., Blumenthal M.— Bull. Acad. Polon. Sci., 1933, p. 98.
- Pierron P.— Bull. Soc. chim. France, 1939, p. 235.
- Lux H.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1959, Bd. 298, S. 298.
- Milbauer J.— Chem., Ztg, 1916, Bd. 40, S. 587.
- Антропов Л. И., Ткаченко Д. А.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 429.

34. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И.—Журн. неорг. хим., 1967, т. 12, с. 2253.
35. Макаров С. З., Добрынина Т. А.—Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 1321.
36. Добрынина Т. А., Ахапкина Н. А., Чуваев В. Ф.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 493.
37. Роде Т. В., Добрынина Т. А., Гольдер Г. А.—Изв. АН СССР. ОХН, 1955, с. 61.
38. Meyer M., Markowitz M.—Ind. Engng Chem., 1964, vol. 3, p. 321.
39. Куприй В. З. Исследование механизма разложения перекисей металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1970.
40. Пенципер А. Б., Кузнецова З. И.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 902.
41. Павлюченко М. М., Попова Т. И.—В кн.: Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1965, с. 80.
42. Павлюченко М. М., Попова Т. И.—Докл. АН БССР, 1969, т. 13, с. 133.
43. Попова Т. И. Реакционная способность перекиси лития в твердом состоянии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИОХН АН БССР, 1969.
44. Павлюченко М. М., Попова Т. И.—Докл. АН БССР, 1968, т. 12, с. 632.
45. Notz K., Bach R.—Chimia, 1963, vol. 17, p. 158.
46. Markowitz M., Baryta D. A., Stewart H.—Chem. Engng News, 1963, vol. 41, N 3, p. 5.
47. Foerpl H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46.
48. Wyckoff R. W. G. Crystal Structures. 2nd. ed. New York: Intersci. Publ., 1963, vol. 1, p. 166.
49. Stull R. D., Prophet H. JANAF. Washington, NSRDD, 1971.
50. Brame E.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, vol. 291, p. 46.
51. Brewer L.—Chem. Revs, 1953, vol. 52, N 1, p. 6.
52. Coughlin J. P.—Bull. Bur. Mines, 1954, N 542.
53. Wood R. H., D'Orazio L. A.—J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558.
54. Blumenthal M.—Roczn. Chem., 1932, vol. 12, p. 112.
55. Wu C. H.—J. Chem. Phys., 1979, vol. 70, N 4, p. 1815.
56. Markowitz M., Baryta D., Stewart H.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2028.
57. Cohen S. H., Margrave J. L.—Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 1462.
58. Селезнева К. И.—Журн. неорг. хим., 1960, т. 5, с. 1688.
59. Williams D. D., Miller R. R.—Ind. Engng Chem., Fund., 1971, vol. 9, p. 454.
60. Baryta D. A., Maas A. J.—Ind. Engng Chem., PDD, 1971, vol. 10, p. 489.
61. Ценципер А. Б., Кузнецова З. И.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2083.
62. Latneck J. H.—J. Chem. Engng Data, 1960, vol. 5, N 2, p. 233.
63. Вольнов И. И., Токарева С. А.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1411.
64. Брилкина Г. Г., Шушунов В. А. Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями. М.: Наука, 1966.
65. Bach R. O. Pat. 332177 (USA).
66. Johnston W. D., Heikes R. R.—J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, p. 582.
67. Johnston W. D., Heikes R. R.—J. Phys. Chem. Solids, 1958, vol. 7, p. 1.
68. Johnston W. D., Heikes R. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 3255.
69. Heikes R. R., Johnston W. D. Pat. 2921973 (USA).
70. Johnston W. D., Miller R. C., Maselsky R.—J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, p. 198.
71. Heikes R. R., Johnston W. D. Pat. 2953617 (USA).
72. Jausen M., Hoppe R.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1973, Bd. 398, S. 54.
73. Awasthi S. K.—In: Proceedings of the Symposium on Chemistry. Madras, 1970, vol. 1, sect. N 1, p. 105.
74. Becker E. W., Paul R. D.—NASA Accession N 66-31363, Report NASA CR 76406; C. A., 1967, vol. 67, 5416h.
75. MacLain W. H.—West State Combustion Institute (Pap.), 1967, WSS/CI-67-31; U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Techn. Inform. AD 1969, AD-692527; C. A., 1971, vol. 72, 68825, 68829.
76. Markowitz M., Dremolyk E.—NASA Accession, 1964, N 64-18600, Report AD 435815; C. A., 1964, vol. 61, 15926f.
77. Prince R. N., Dresser K. J.—AIAA Papers, 1969, N 69-620, p. 1-11.
78. Petrocelli A. W., Capotosto A.—Aerospace Med., 1964, vol. 35, p. 440.
79. Bach R. O., Boardman W. W. Pat. 3293187 (USA).
80. Dresser K. J., Prince R. N.—NASA Spec. Publ. 1969. NASA Sp-234, 343-371; C. A., 1973, vol. 73, 89490n.
81. Baum N. A., Jr., Fitzsimmons E., Dresser K. J.—NASA Contract Rep. 1969. NASA-CR-92490; C. A., 1971, vol. 71, 83033c.
82. Capotosto A., Jr., Petrocelli A. W.—U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Techn. Inform., AD 1968, AD-678076; C. A., 1970, vol. 70, 80640s.
83. Геймлиг П., Сатток Дж., Теннер Е.—Вопросы ракетной техники, 1973, т. 23(5/24), с. 83.
84. Thomson J., Kleinberg J.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 73, p. 1243.
85. Chem. Engng News, 1953, vol. 31, N 39, p. 4012.
86. Davidson A., Kleinberg J.—J. Phys. Chem., 1953, vol. 57, p. 571.
87. Andrews L.—J. Mol. Spectrosc., 1976, vol. 61, p. 337.
88. Schechter D. L., Kleinberg J.—J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297.
89. Вольнов И. И., Шатунина А. Н.—Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 762.
90. Вольнов И. И., Шатунина А. Н.—Журн. неорг. хим., 1959, т. 4, с. 257.
- 90a. D'Orazio L., Wood R.—J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2550.
91. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И., Филатов Е. Я.—Журн. неорг. хим., 1967, т. 12, с. 2253.
92. Sadhuhan P., Bell A. T.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, vol. 18, p. 1570.
93. Vannerberg N. G.—In: Progress in Inorganic Chemistry. New York: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 137.
94. Latneck J. H.—J. Chem. Engng Data, 1960, vol. 5, p. 233.
95. Вольнов И. И., Токарева С. А., Климанов И. В.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1267.
96. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. и др.—Там же, 1967, с. 1411.
97. Bennet J. E., Ingram D., Symons M.—Phil. Mag., 1955, vol. 46, p. 443.
98. Бакулина В. М., Токарева С. А., Вольнов И. И.—Журн. структ. хим., 1967, т. 8, с. 1104.
99. Carter G. F., Templeton D. U.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 5247.
100. Andrews L.—Ibid., 1968, vol. 90, p. 2368.
101. Andrews L.—J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 4288.
102. Hatzenbuehler D., Andrews L.—Ibid., 1972, vol. 56, p. 3398.
103. Andrews L., Smardzewski R.—Ibid., 1973, vol. 58, p. 2258.
104. Andrews L.—In: Cryochemistry/Ed. M. Moskovitz. New York: Wiley, 1976, p. 208.
105. Hüber H., Ozin G.—J. Mol. Spectrosc., 1972, vol. 41, p. 595.
106. Billingsley F.—J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2995.
107. O'Neil S., Boer F.—J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3608.
108. Snow R. H.—C. A., 1967, vol. 67, 1484.
109. Gaidon A. G.—In: Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. London: Chapman and Hall, 1968, p. 42.
110. Andrews L.—J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 4465.
111. Kackmarek A., Solomon I. J.—Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 659.
112. Wood R., D'Orazio L.—J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2562.

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУБИДИЯ

Перекись рубидия Rb_2O_2

Перекись рубидия получают, как и перекись калия, окислением металлического рубидия в жидком аммиаке [1]. Е. Ренгад [1] отмечает, что чистота перекиси зависит не только от строгой дозировки кислорода, но и от скорости окисления и концентрации металла в растворе. При очень медленном окислении может наступить вторичная реакция



с полным превращением перекиси в амид. Перекись рубидия образуется также при нагревании в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. окиси рубидия при температуре выше 500°C . При 630°C она возгоняется [2]. Как и в случае NaOH и KOH , при электрохимическом окислении расплавленной RbOH в зависимости от pH среды может образовываться кислород, перекись или надперекись рубидия [3].

В отличие от других перекисей щелочных металлов, перекись рубидия существует в двух модификациях — ромбической и кубической. Перекись рубидия, полученная окислением кислородом раствора металлического рубидия в жидком аммиаке, кристаллизуется в ромбической системе. Параметры кристаллической решетки: $a=4,201$, $b=7,075$, $c=5,983$ Å; рентгеновская плотность $3,802$ г/см³; пикнометрическая плотность $3,65$ г/см³; молекулярный объем $53,5$ см³; $Z=2$; пространственная группа D_{2h}^{25} [4]. На рис. 42 представлено схематическое изображение кристаллической решетки ромбической модификации перекиси рубидия [4].

Перекись рубидия, полученная разложением надперекиси в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) при 350°C , кристаллизуется в кубической системе с параметром $a=9,000$ Å. Плотность кубической модификации $3,97$ г/см³. Число молекул в элементарной ячейке $Z=8$.

Ромбическая модификация переходит в кубическую при $122-125^\circ\text{C}$; превращение необратимо [5]. Значение энергии решетки Rb_2O_2 оценено в 484 ккал/моль [6]. Перекись рубидия диамагнитна [7]. По мнению авторов статьи [5], поскольку K_2O_2 имеет форму деформированного октаэдра, а Rb_2O_2 — тригональной деформированной призмы и последний тип симметрии ниже предыдущего, а также потому, что соотношение радиуса иона калия к радиусу иона O_2^{2-} меньше соотношения радиуса иона рубидия к радиусу иона O_2^{2-} , следовало бы ожидать и у K_2O_2 кубической модификации. Однако кубическая модификация K_2O_2 не известна.

Перекись рубидия растворяется в эвтектической смеси нитратов лития и калия (т. пл. 127°C), диссоциируя на три иона по схеме $\text{Rb}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Rb}^+ + \text{O}_2^{2-}$, что было доказано тем, что $\Delta t/M = 460$, т. е. в три раза больше значения криоскопической постоянной указанной выше смеси, равной 156 [5].

Для реакции $2\text{Rb} + \text{O}_2$ энтальпия образования Rb_2O_2 оценена в $-101,5 \pm 10$ ккал/моль, $\Delta Z = -86,5 \pm 11,5$ ккал/моль. Рассчитаны значения ΔH и ΔZ до 1500°K [8]. Термическое разложение перекиси рубидия изучено в интервале температур $300-360^\circ\text{C}$ и рассчитаны термодинамические функции этого процесса [9]. Перекись рубидия присоединяет перекись водорода с образованием пероксигидратов состава $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$, способных превращаться в надперекись рубидия RbO_2 [10]. При изучении плавления в системе $\text{RbOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ [11] установлено образование пероксигидрата состава $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$, разлагающегося при $30-40^\circ\text{C}$. Плотность этого соединения равна $1,62$ г/см³ [12].

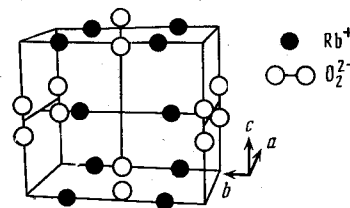


Рис. 42. Схематическое изображение кристаллической ромбической решетки Rb_2O_2 [4]

Надперекись рубидия RbO_2

Способы получения

Надперекись рубидия была впервые синтезирована в 1896 г. [13]. Способы получения надперекиси рубидия аналогичны способам получения надперекиси калия. С содержанием 98 вес. % основного вещества она была синтезирована в лабораторных условиях распылением металла с помощью специальной форсунки в атмосферу кислорода и аргона по способу, аналогичному описанному для получения надперекиси цезия [14]. С таким же содержанием основного вещества она была получена окислением кислорода при -50°C металлического рубидия, растворенного в жидком аммиаке [15]. С содержанием $99,1$ вес. % она получена при окислении малых навесок ($0,2-0,5$ г) металла кислородом при 150°C и давлении $0,03$ мм рт. ст с последующим доокислением при 300°C [9]. До окисления металлический рубидий помещался в реактор, заполненный азотом, а окисление проводили постепенным замещением азота кислородом.

Менее чистые препараты получены окислением гидроокиси кислорода при 410°C и 1 атм избыточного давления и внутримолекулярным окислением — восстановлением соединения $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ при сушке в пистолете Фишера при 56°C . В первом случае получен препарат, содержащий $56,5$ вес. % RbO_2 [16], во втором — $76,3$ вес. % [10]. Надперекись рубидия была получена так-

же автором [7] из металла и кислорода, а авторами [17] в плазме безэлектродного разряда в кислороде из гидроокиси рубидия. Монокристаллы надперекиси рубидия получены длительной перекристаллизацией из жидкого аммиака [18a]. Молекулы Rb^+O_2^- получены в аргоновой матрице при реакции атомов рубидия с молекулами кислорода при -258°C [18].

Физико-химические свойства

Надперекись рубидия окрашена в желтый цвет и парамагнитна. Ее магнитный момент равен $1,89 \mu_{\text{B}}$ [15]. Элементарная ячейка надперекиси рубидия тетрагональная с периодами $a=4,215 \pm 0,005$ и $c=7,0 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [15, 19, 21]; удельный вес $3,06 \text{ г/см}^3$ [15]. Эта α -модификация устойчива при комнатной температуре до -79°C . При этой температуре она переходит в β -модификацию [15, 19—21], устойчивую до -258°C , а по данным [22], до -247°C .

β -Модификация может быть разделена на три субмодификации, устойчивые соответственно в пределах $-79 \div -138$ [19, 21], $-138 \div -203$ [21] и $-203 \div -258^\circ\text{C}$ [21]. Первая субмодификация — псевдотетрагональная с параметрами $a=4,164 \pm 0,005$ и $c=7,004 \pm 0,002 \text{ \AA}$, вторая — орторомбическая с параметрами $a=4,117 \pm 0,005$, $b=4,158 \pm 0,005$ и $c=7,004 \pm 0,002 \text{ \AA}$, третья — моноклинная с параметрами $a=4,105 \pm 0,002$, $b=4,146 \pm 0,002$ и $c=7,004 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $v=90,69 \pm 0,01^\circ$ [21]. Вблизи -258°C в пределах $0,4^\circ$ якобы существует еще одна модификация γ [19], которая не изучалась подробно [21].

Ниже -258°C устойчива δ -модификация, моноклинная с параметрами $a=4,099 \pm 0,002$, $b=4,148 \pm 0,002$ и $c=7,003 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $v=90,71 \pm 0,001^\circ$ [21]. α -Модификация устойчива до 130°C [20]. В интервале температур $130\text{—}150^\circ\text{C}$ она переходит в ϵ -фазу, кубическую с параметром $a=6,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [19]. В температурном интервале $-260 \div +24^\circ\text{C}$ исследовалась [23] теплоемкость надперекиси рубидия. На кривой температурной зависимости теплоемкости обнаружены аномальные максимумы, которые находятся при -258 и -95°C . Значение $C_{\text{p } 298}^\circ = 18,54 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ [24].

Сведения о температуре плавления надперекиси рубидия противоречивы. Х. Эрдман [13] писал, что она плавится без разложения, превращаясь в черную маслянистую жидкость. Е. Ренгад [1] утверждает, что надперекись рубидия в атмосфере кислорода плавится при нормальном давлении около $600\text{—}650^\circ\text{C}$. При нагревании ее в вакууме выделение кислорода становится уже значительным при 500°C , а при 600°C давление кислорода достигает 30 мм рт. ст. Блюменталь [25] для препарата, содержащего около 100% RbO_2 , приводит значение т. пл. 412°C .

При исследовании распада в вакууме ($10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) препарата, содержащего $99,1 \text{ вес. \%}$ RbO_2 , установлено [9], что распад $\text{RbO}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ протекает в интервале температур $280\text{—}360^\circ\text{C}$. Давление диссоциации при этом растет от $0,11$ до $0,88 \text{ мм}$

рт. ст. По данным термогравиметрического анализа [7], распад до Rb_2O_2 в атмосфере аргона наблюдается при 380°C . Авторы [26, 27] провели термографическое исследование препарата, содержащего $98,1 \text{ вес. \%}$ RbO_2 и $1,8 \text{ вес. \%}$ RbOH , в никелевых пробирках. По окончании записи кривых нагревания вещество анализировали на содержание «перекисного кислорода» (титрованием $0,1 \text{ N}$ раствором KMnO_4 в сернокислой среде), «перекисного + надперекисного кислорода» газометрически — разложением $0,5\%$ -ным водным раствором CuSO_4 , щелочности — ацидометрически.

На кривых нагревания, снятых до температуры 200°C , при нормальном давлении кислорода при температуре около 150°C обнаруживается небольшой эндотермический эффект с небольшим выделением кислорода и обратимый эндотермический эффект при 540°C . Первый эффект отвечает небольшому разложению вследствие взаимодействия RbO_2 с адсорбированной влагой и приводящему к образованию соответствующей количеству влаги доли гидроокиси рубидия. Образующаяся при этом смесь RbO_2 и RbOH с содержанием $6,8 \text{ вес. \%}$ последней плавится при нормальном давлении кислорода и 540°C без разложения. Следовательно, значение т. пл. 412°C чистой RbO_2 , приведенное в литературе, неверно. В вакууме ($p_{\text{взв}} = 10 \text{ мм рт. ст.}$) эта же смесь плавится вслед за начинающейся диссоциацией RbO_2 при 504°C и образует эвтектические смеси с продуктами диссоциации надперекиси.

На основании тензиметрических измерений [9], проведенных в интервале температур $280\text{—}360^\circ$, оценены значения $\Delta H^\circ = -9,30 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S^\circ = -7,39 \text{ э. е.}$, $K_p = p_{\text{O}_2}^{1/2} = 2,10 \cdot 10^{-2}$, $\Delta Z^\circ = 4,55 \text{ ккал/моль}$ для реакции $\text{RbO}_2 (\text{тв.}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{O}_2 (\text{тв.}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{газ})$ при 320°C и $\Delta H^\circ = 6,85 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S^\circ = 2,13 \text{ э. е.}$, $K_p = = p_{\text{O}_2}^{1/2} = 8,78 \cdot 10^{-3}$, $\Delta Z^\circ = 5,58 \text{ ккал/моль}$ для реакции $\text{Rb}_2\text{O}_2 (\text{тв.}) \rightarrow \text{Rb}_2\text{O} (\text{тв.}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{газ})$ при 330°C . Авторы исследования [9] при изучении термического распада RbO_2 не обнаружили образования соединения Rb_2O_3 и твердых растворов между RbO_2 и Rb_2O_2 . Это является дополнительным доказательством отсутствия подобных соединений для щелочных металлов. Относительно соединения $\text{Rb}_4^+(\text{O}_2^-)_2\text{O}_2^{2-}$ данные рентгеноструктурного анализа [28] пока не опровергнуты. Этому соединению и подобному соединению цезия приписана кубическая решетка с a , равным соответственно $9,30$ и $9,86 \text{ \AA}$.

Энтальпия образования надперекиси рубидия из простых веществ составляет $-68,0 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$. Значение энергии решетки оценено в $168,7 \text{ ккал/моль}$ [29], значение энтропии в $31,09 \pm 0,15 \text{ э. е.}$ [29]. Эффективный магнитный момент надперекиси рубидия $2,05 \mu_{\text{B}}$ при -261°C и $2,11 \mu_{\text{B}}$ при -247°C [30]; g -фактор равен $2,007$ [31]. Сжимаемость кристаллов RbO_2 $4,8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ [18a]. Коэффициенты преломления $n_0 = 1,428$, $n_e = 1,575$ [32]. Характеристические частоты надперекиси рубидия $\nu_1 = 1111,3$, $\nu_2 = 255,0$, $\nu_3 = 282,5 \text{ см}^{-1}$ [33—36].

При взаимодействии с неорганическими и органическими веществами надперекись рубидия ведет себя подобно надперекиси калия. Следует отметить ее реакцию с озоном, приводящую к образованию озонида [37], и ряд реакций в твердом состоянии с окислами переходных металлов. Например, авторами [38] действием надперекиси рубидия на окись никеля в атмосфере кислорода при 450 и 310°С соответственно были получены никеляты рубидия состава Rb_2NiO_3 и $\text{Rb}_2\text{NiO}_{2.5}$. Реакцией между надперекисью рубидия и ReO_2 получен перренат состава Rb_3ReO_5 [39]. Реакцией с MnO_2 при 420°С получен манганат Rb_2MnO_4 [40]. Реакцией с TeO_2 получен теллурат Rb_2TeO_4 [41], с SeO_2 получен селенат состава Rb_2SeO_4 , а реакцией с Sb_2O_3 получены соединения RbSbO_3 и Rb_3SbO_4 [42]. С NpO_2 по реакции $\text{NpO}_2 + 3\text{RbO}_2 \rightarrow \text{Rb}_3\text{NpO}_5 + \frac{3}{2}\text{O}_2$ получено соединение семивалентного нептуния [43]. Мезопериодат рубидия состава Rb_3JO_5 получен реакцией надперекиси с иодным ангидридом [41] и с метапериодатом RbJO_4 [44].

Озонид рубидия RbO_3

При озонировании гидроокиси рубидия с последующей экстракцией жидким аммиаком не удалось выделить чистый озонид рубидия, так как растворимость гидроокиси рубидия в жидком аммиаке при -40°С составляет 1 г/100 мл NH_3 . Наиболее чистый препарат озонида рубидия, полученный по этому способу [45], содержал 66,6 вес. % RbO_3 и 28,6 вес. % RbOH . Приемы озонирования, подробно описанные в статье [46], были использованы для надперекиси рубидия, содержащей 93,3 вес. % основного вещества, 4,4 вес. % перекиси рубидия Rb_2O_2 и 2,3 вес. % окиси рубидия. Надперекись была получена по методике [14]. Озонирование проводилось при 0°С в течение 50 мин в псевдоожигенном слое, созданном током озонированного кислорода. Интересно отметить, что до экстракции жидким аммиаком озонированная надперекись рубидия уже содержала 76,5 вес. % RbO_3 , что значительно превышает значения ранее найденных при проведении аналогичной реакции с надперекисями натрия, калия и цезия. В этих случаях в озонированных надперекисях до экстракции жидким аммиаком было найдено соответственно ~4% озонида натрия, 5% озонида калия и ~32% озонида цезия [47-48].

Экстракцией жидким аммиаком получен озонид рубидия, содержащий 96,6 вес. % RbO_3 и 3,4 вес. % RbO_2 [37, 47-48, 49]. Рентгеноструктурное исследование, проведенное на двойниковых монокристаллах, выращенных из жидкого аммиака, показало, что озонид рубидия характеризуется следующими параметрами кристаллической решетки: $a=6,44$, $b=6,01$ и $c=8,75$ Å; пространственная группа $P2_1/C$, $\beta=122^\circ$, $Z=4$. Структура определена при -16°С методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов. Кристаллическая структура состоит из пересекающихся слоев озонидных групп и находящимися между ними рядами атомов рубидия [50].

Система RbO_3-NH_3 относится к типу систем с простой эвтектикой. Растворимость озонида рубидия в жидком аммиаке при -48°С составляет 10,5 г/100 г NH_3 [51], его плотность равна 2,75 г/см³ при 20°С [52]. Кристаллы озонида рубидия анизотропны, оптически двуосны и характеризуются тремя показателями преломления: $N_p=1,456$, $N_m=1,576$; $N_g=1,750$ [52]. Магнитная восприимчивость RbO_3 при 298°С $\chi_s=8,1 \cdot 10^{-6}$ [47-48, 53]. В интервале температур 18—50°С озонид рубидия значительно устойчивее, чем озониды калия и цезия и в отличие от этих озонидов разлагается без самоускорения [47-48, 54].

Молекулы Rb^+O_3^- получены конденсацией в аргоновой матрице при -258°С атомов рубидия и молекул озона [55—57]. ИК-спектр озонида рубидия характеризуется интенсивной полосой при 800 см⁻¹ и более слабой при 600 см⁻¹ [55]. Спектр комбинационного рассеяния характеризуется интенсивной полосой при 1010 см⁻¹ [56, 57].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rengade E.— С. г., 1906, vol. 142, p. 1533; Ann. chim. phys., 1907, [8], vol. 11, p. 348—432.
2. Klemm W., Scharf H. J.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1960, Bd. 303, S. 263.
3. Doisneau R. G., Tremillon B.— J. chim. phys., 1974, vol. 71, p. 1445.
4. Foeppl H.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46.
5. Chretien A., Allamagny P.— С. г., 1964, vol. 260, p. 1425.
6. Wood R., D'Orazio L.— J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558.
7. Allamagny P.— Rev. chim. min., 1965, vol. 2, p. 650.
8. Coughlin J. P.— Bull. Bur. Mines, 1954, N 542.
9. Kraus D. L., Petrocelli A. W. Dissert. Abstr., 1960, vol. 21, N 5, p. 1081; J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 1255.
10. Kuhbier F. Beiträge zur Kenntniss der Peroxyde und Tetroxyde des Rubidiums, Cäsium und Tetramethylammoniums und des Tetramethylammoniumhydroxyds: Dissertation. Berlin: Friedrich-Wilhelm Univ., 1929.
11. Добрынина Т. А., Дзяткевич Б. С., Ахапкина Н. А.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 398.
12. Добрынина Т. А., Чернышова А. М., Ахапкина Н. А.— В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 81.
13. Erdmann H., Koethmer P.— Lieb. Ann., 1896, Bd. 294, S. 63.
14. Вольнов И. И., Матвеев В. В.— В кн.: Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.; Л.: Наука, 1965, с. 303.
15. Helms A., Klemm W.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 241, S. 97.
16. Lux H.— Ibid., 1959, Bd. 298, S. 285.
17. Hollahan J., Wydeven T.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 1079.
18. Andrews L.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 48, p. 748.
- 18a. Böesch M., Kaenzig W.— Helv. Phys. Acta, 1976, vol. 48, p. 743.
19. Ziegler M., Rosenfeld M., Kaenzig W.— Ibid., 1976, vol. 49, p. 57—90.
20. Дударев В. Я., Ценципер А. Б., Добролюбова М. С.— Кристаллография, 1973, т. 18, с. 759.
21. Rosenfeld M. X-ray Studies of Low Temperature Phases of Alkali Hyperoxides: Dissertation. Zürich: ETH, 1977.
22. Смит Г. Д.— В кн.: Седьмой международный конгресс по кристаллохимии: Тезисы докладов. М.: Наука, 1966, с. 194.
23. Пауков И. Е., Рахменкулов Ф. С.— Физика твердого тела, 1971, т. 13, с. 2198.
24. Пауков И. Е., Рахменкулов Ф. С., Добролюбова М. С.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2135.

25. Centnerzwer M., Blumenthal A.—Bull. Acad. Polon. Sci., 1933, A, p. 510.
26. Добролюбова М. С. Изучение процесса озонирования надперекиси рубидия и некоторых свойств озонида рубидия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1970.
27. Ценципер А. Б., Добролюбова М. С.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 175.
28. Helms A., Klemm W.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 242, S. 208.
29. D'Orazio L., Wood R.—J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2550.
30. Zumsteg A.—Phys. Cond. Matter, 1974, vol. 17, p. 267; Magnetische und kalorische Eigenschaften von Alkali Hyperoxid Kristallen: Dissertation. Zürich: ETH, 1973.
31. Lindsay D., Herschbach D.—Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 25, p. 175.
32. Boesch M., Hoffman R.—J. Phys. Chem. Solids, 1975, vol. 36, p. 1077.
33. Andrews L.—J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 4935.
34. Bates J., Brooker M. H., Boyd G. E.—Chem. Phys. Letters, 1972, vol. 16, p. 391.
35. Smardzewski R., Andrews L.—J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, p. 801.
36. Moskovitz M.—In: Cryochemistry. New York: Wiley, 1976, p. 211.
37. Вольнов И. И., Добролюбова М. С., Ценципер А. Б.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1665.
38. Broyer W., Bode H., Klemm W.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1964, Bd. 333, S. 188.
39. Chrétien A., Duquenoy G.—C. r., 1969, vol. C268, p. 509.
40. Duquenoy G.—Ibid., p. 828.
41. Duquenoy G. Nouvelle methode de synthèses dans l'état solide de sels alcalins en valences supérieurs: Thèse. Paris, 1971.
42. Duquenoy G.—Rev. chim. min., 1974, vol. 11, p. 474.
43. Pagès M., Krohl G.—Radiochem. Radioanalyt. Letters, 1971, vol. 7, p. 155.
44. Troemel M., Dölling H.—Z. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 49.
45. Никольский Г. П., Казарновский И. А.—Докл. АН СССР, 1951, т. 77, с. 70.
46. Вольнов И. И., Матвеев В. В.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1136.
- 47-48. Вольнов И. И., Матвеев В. В.—В кн.: Редкие щелочные элементы: Доклады Второго совещания по редким щелочным металлам. Новосибирск: Наука, 1966, с. 44.
49. Добролюбова М. С., Ценципер А. Б., Вольнов И. И., Бакулина В. М.—В кн.: Редкие щелочные элементы: Доклады Третьего всесоюзного совещания по редким щелочным металлам. Пермь: Политехн. ин-т, 1969, с. 7.
50. Сарин В. А., Дударев В. Я., Добролюбова М. С.—Кристаллография, 1974, т. 19, с. 74; в кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 183.
51. Ценципер А. Б., Данилова М. С.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2740.
52. Сокол В. И., Добролюбова М. С.—Там же, с. 2561.
53. Borovik-Romanov A. S.—In: Proceedings of the XVI Congress of AMPERE. Bucharest, 1970, p. 515.
54. Добролюбова М. С., Ценципер А. Б.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 146.
55. Andrews L., Spiker R.—J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 1851.
56. Andrews L.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 4487.
57. Andrews L., Spiker R.—J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 1869.

Глава III

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦЕЗИЯ

Перекись цезия Cs_2O_2

Перекись цезия получают так же, как и перекись калия и рубидия, двумя способами: 1) окислением раствора металлического цезия в жидком аммиаке дозированным количеством кислорода; 2) окислением металлического цезия дозированным количеством кислорода. Дозировка кислорода в том и другом случае является неперемным условием для получения соединения состава Cs_2O_2 , так как при недостатке кислорода образуется ряд субоксидов состава Cs_xO — Cs_3O [1] и окись Cs_2O , а при избытке кислорода образуется смесь перекиси и надперекиси или чистая надперекись CsO_2 .

По первому способу, заимствованному у А. Жоанни [2], который им пользовался для синтеза перекиси калия, при быстром окислении (в течение 3 мин для навески цезия 0,3 г) раствора цезия в жидком аммиаке при $-50 \div -70^\circ\text{C}$ дозированным количеством кислорода Е. Ренгадом было выделено кислородное соединение цезия, которое, судя по содержанию активного кислорода (5,60%), отвечало формуле Cs_2O_2 (теор. 5,43%) [3—5].

По второму способу — окислением металлического цезия, помещенного в алюминиевой лодочке, по утверждению автора [3] (данные химического анализа в статье не приведены), было получено соединение такого же состава, но, поскольку продукт был желтоватого цвета, можно предполагать о наличии надперекиси. В отличие от гидроокисей натрия, калия и рубидия при электрохимическом окислении расплавленной гидроокиси цезия образуется, независимо от рН среды, только надперекись CsO_2 [6]. По наблюдениям Е Ренгада [5], перекись цезия плавится около $400-450^\circ\text{C}$ и в расплавленном состоянии не разлагается до 650°C . Плотность, определенная с использованием толуола в качестве пикнометрической жидкости, при 15°C равнялась $4,47 \text{ г/см}^3$.

В справочнике [7] приведены как более надежные следующие термохимические данные для реакции $2\text{Cs} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -92,5 \pm 15 \text{ ккал/моль}$; $\Delta Z_{298}^\circ = -79,5 \pm 17 \text{ ккал/моль}$; т. пл. 597°C . Термическое разложение перекиси цезия изучено в интервале температур $300-340$ [8] и $320-500^\circ\text{C}$ [9]. Рассчитаны термодинамические функции этого процесса.

Вопрос о строении перекиси цезия был решен лишь спустя более 50 лет после ее открытия. В 1957 г. Г. Фэппл [10] снова синтезировал ее окислением металлического цезия, растворенного в жидком аммиаке, кислородом. Он получил соединение эмпирического состава $\text{Cs}_2\text{O}_{2,2}$ и определил параметры его кристаллической решетки методом порошка. Элементарная ячейка

перекиси цезия ромбическая с параметрами $a=4,322$, $b=7,517$, $c=6,340$ А. Значение рентгеновской плотности $4,74 \text{ г/см}^3$ резко отличается от значения, найденного Е. Ренгадом пикнометрическим методом ($4,47 \text{ г/см}^3$). Число молекул в элементарной ячейке равно 2. Молекулярный объем $63,0 \text{ см}^3$. Пространственная группа $D_2^{25}h$. Значение энергии решетки оценено в $465,5 \text{ ккал/моль}$ [11].

Синтез перекиси цезия окислением раствора металлического цезия в жидком аммиаке кислородом был воспроизведен также Л. Алламани [12]. Он установил, что перекись цезия диамагнитна и что в эвтектическом расплаве азотнокислых калия и лития она диссоциирует на ионы $2\text{Cs}^+ + \text{O}_2^{2-}$. Образование перекиси цезия наблюдалось также [13] при изучении реакции диспропорционирования окиси цезия при 500°C в вакууме ($10^{-5} \text{ мм рт ст.}$) по уравнению реакции $2\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{Cs}$.

Перекись цезия образуется также при разложении в токе кислорода цезиевой соли 5-нитробарбитуровой кислоты [14]. Она способна к присоединению перекиси водорода с образованием пероксигидратов валового состава $\text{Cs}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$. Эти соединения получены действием раствора перекиси водорода на раствор гидрата окиси цезия при отрицательной температуре, и некоторые авторы рассматривают их как пероксигидраты гидроперекисей с формулой $\text{CsOON} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [15].

При изучении плавкости в системе $\text{CsOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ было установлено [16] образование одного пероксигидрата перекиси цезия состава $\text{CsO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$. Это соединение малоустойчивое, плавится при 45°C и при 50°C разлагается. Плотность ее $2,71 \text{ г/см}^3$. При нагревании в вакууме в интервале температур $56-100^\circ \text{C}$ Ф. Кубир [17] наблюдал его превращение в надперекись CsO_2 . Содержание последней в полученных препаратах достигало 94 вес. %.

По данным [18], перекись цезия может служить одновременно источником цезия и кислорода и может быть использована в термоэмиссионных преобразователях энергии с целью увеличения выходной электрической мощности.

Надперекись цезия CsO_2

Способы получения

Надперекись цезия, как и надперекиси калия и рубидия, получают следующими шестью способами: 1) окислением металла, растворенного в жидком аммиаке, кислородом; 2) окислением металла кислородом; 3) окислением амальгамы цезия кислородом; 4) окислением окиси цезия кислородом; 5) окислением гидроокиси цезия кислородом; 6) термическим разложением пероксигидрата перекиси цезия.

По второму способу, по которому надперекись цезия была открыта Е. Ренгадом в 1906 г. [19—21], получается соединение,

отвечающее стехиометрическому составу CsO_2 . По остальным способам получают смеси, содержащие наряду с надперекисью перекись и гидроокись цезия.

В статье [19], где Е. Ренгад сообщил о получении надперекиси цезия окислением металлического цезия, растворенного в жидком аммиаке, не приведены ни данные химического анализа полученного соединения, ни данные о каких-либо ее свойствах; сказано лишь, что если через жидкий аммиак, в котором растворена навеска цезия, пропускать при $-50 \div -70^\circ$ избыток кислорода, а не дозированное количество его, то вместо перекиси цезия получается соединение, отвечающее составу CsO_2 , т. е. надперекись. Также не приводятся данные химического анализа полученного соединения и данные об его свойствах в статье [20], где отмечается, что надперекись цезия можно получить окислением окиси кислородом при 150°C .

Более подробно описан [21, 22] способ синтеза, основанный на окислении металлического цезия кислородом. При окислении малых навесок металла ($0,3 \text{ г}$) при атмосферном давлении кислорода, $300-350^\circ \text{C}$ и медленном охлаждении расплава удалось получить соединение стехиометрического состава CsO_2 . Для больших навесок металла был разработан [22, 23] форсуночный способ, позволяющий получить большие количества достаточно чистой надперекиси (99%-ной) распылением металла в атмосферу кислорода и аргона в лабораторных условиях.

Попытки применения других способов синтеза надперекиси цезия, как отмечалось выше, привели к получению менее чистых продуктов. Например, при окислении амальгамы цезия сухим кислородом [24] был получен продукт эмпирического состава $\text{Cs}_2\text{O}_{3,6}$. На основании термодинамических расчетов в 1910 г. Р. де Форкран [25] пришел к выводу, что синтез надперекиси цезия возможен и путем окисления CsOH при температуре около 500°C кислородом при удалении воды, образующейся по реакции $2\text{CsOH} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Экспериментальная проверка этого способа была осуществлена впервые два года спустя [26]. В результате окисления CsOH кислородом при 100 атм и 350°C была получена, по-видимому, смесь перекиси и надперекиси цезия. Общее содержание перекисных соединений цезия в продукте, в пересчете на Cs_2O_2 , было равно 95,5%.

Гораздо позднее [27] при атмосферном давлении, 410°C и в отсутствие влаги был получен продукт, содержащий, без сомнения, CsO_2 , так как пересчет на Cs_2O_2 дал значение 164,9%. При распаде соединения $\text{Cs}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$ в вакууме в пистолете Фишера при $78-100^\circ$ была получена [17] смесь, состоящая из 93,7% CsO_2 , 0,28% CsOH и 5,99% H_2O . Надперекись цезия можно получить из гидроокиси в кислородной плазме безэлектродного разряда [27a].

Надперекись цезия желто-золотистого цвета. Известна и ее белая модификация, образующаяся при окислении пленки цезия жидким кислородом [28]. В атмосфере кислорода CsO_2 плавится, по Ренгаду [20], при 515°C . Из данных упругости диссоциации [29] точка плавления была оценена в 432°C , а записью дифференциальных кривых нагревания точка плавления установлена в 450°C [23]. Надперекись цезия начинает диссоциировать при 350°C , а при 400°C упругость диссоциации ее достигает 7 мм рт. ст. Плотность, измеренная в толуоле при 19°C и отнесенная к воде, равна $3,77 \text{ г/см}^3$, а измеренная в керосине при 0°C равна $3,68 \text{ г/см}^3$. Термическое разложение надперекиси цезия изучено в интервале температур $280\text{—}360^\circ\text{C}$ и рассчитаны термодинамические функции этого процесса [30]. По данным [31], энтальпия образования CsO_2 из простых веществ равна $-69,2 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$. Энергия кристаллической решетки оценена в $162,2 \text{ ккал/моль}$ [31].

Как и все надперекиси, характеризующиеся наличием молекулярного иона O_2^- , надперекись цезия парамагнитна. Удельная магнитная восприимчивость при 293°K $\chi_s \cdot 10^{-6} = 9,3$, что соответствует эффективному моменту $\mu_{\text{эф}} = 1,89 \mu_B$ [32]. g -Фактор равен 2,0069. Исследование строения надперекиси цезия методом порошка [32] с образцами, содержащими $\sim 98\%$ CsO_2 , полученными окислением металлического цезия в жидком аммиаке, показало, что элементарная ячейка ее тетрагональна с параметрами $a = 4,477$ и $c = 7,350 \text{ \AA}$. Значение рентгеновской плотности $3,80 \text{ г/см}^3$ совпало со значением плотности, определенной пикнометрически. Число молекул в элементарной ячейке равно 4. Эта α -модификация устойчива при температуре ниже комнатной до -83°C . При более низкой температуре, вплоть до $-263,6^\circ\text{C}$, она переходит в ромбическую β -фазу с тремя субфазами, характеризующимися соответственно следующими параметрами кристаллической решетки (\AA):

a	b	c
$4,552 \pm 0,01$	$4,402 \pm 0,02$	$7,334 \pm 0,005$
$4,457 \pm 0,01$	$4,437 \pm 0,02$	$7,336 \pm 0,005$
$4,461 \pm 0,01$	$4,438 \pm 0,02$	$7,337 \pm 0,005$

При $-263,6^\circ\text{C}$ β -модификация переходит в ромбическую δ -модификацию с параметрами $a = 4,460 \pm 0,01$, $b = 4,375 \pm 0,05$ и $c = 7,336 \pm 0,05 \text{ \AA}$ [34, 35]. Переход при $-263,6^\circ\text{C}$ проявляется и на кривой теплоемкости [33].

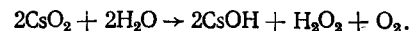
При температуре выше комнатной α -модификация при 130°C переходит в γ -модификацию кубическую с $a = 6,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [36]. Сжимаемость CsO_2 равна $5,70 \cdot 10^{-12} \text{ ккал/см}^2 \cdot \text{дин}$ [37]. Коэффициенты преломления $n_0 = 1,453$, $n_c = 1,570$ [37].

Молекулы надперекиси цезия Cs^+O_2^- получены в аргоновой матрице из атомов металла и молекул кислорода при -258°C .

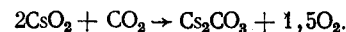
Они характеризуются следующими значениями основных частот: $\nu_1 = 1115,6$, $\nu_2 = 236,5$, $\nu_3 = 268,6 \text{ см}^{-1}$ [39—41]. Известны молекулы Cs^+O^- с характеристической частотой 1002 см^{-1} [39].

Реакционная способность

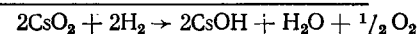
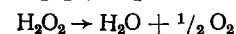
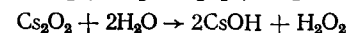
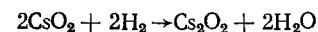
По данным [5], по отношению к абсолютированному спирту надперекись цезия инертна. С водой она реагирует по уравнению



С сухим углекислым газом реагирует лишь при нагревании по уравнению



Водород восстанавливает ее при 300°C с образованием CsOH , воды и выделением кислорода. Реакция, по-видимому, проходит через следующие стадии:



При взаимодействии с озонированным кислородом надперекись цезия образует озонид цезия CsO_3 [42]. Интерес представляют ее реакции в твердом состоянии. При нагревании надперекиси цезия с окисью никеля при 300°C в соотношении $\text{Cs} : \text{Ni} = 2 : 1$ получен никелят состава $\text{Cs}_2\text{NiO}_{4,56}$, а при 340°C и соотношении $\text{Cs} : \text{Ni} = 3 : 1$ — соединение состава $\text{Cs}_3\text{NiO}_{4,96}$. Оба соединения кубические с $a = 6,55 \text{ \AA}$ [43]. С ReO_2 при 304°C впервые получен мезоперенат Cs_3ReO_5 [44]. С MnO_2 при 420°C с количественным выходом получен манганат состава Cs_2MnO_4 , обладающий парамагнетизмом [45]. С SeO_2 надперекись цезия образует селенаты Cs_2SeO_4 [46], с Sb_2O_5 — антимонаты Cs_3SbO_4 [46], с TeO_2 — теллулаты CsTeO_4 [47], с J_2O_5 — мезопериодаты Cs_3JO_5 [47], с CsJO_4 — также мезопериодаты [48], а с NpO_2 образует Cs_3NpO_5 [49].

Озонид цезия CsO_3

Данные о синтезе озонида цезия, опубликованные до 1963 г., можно оценить лишь как поисковые. Исследуя взаимодействие озонированного кислорода с гидроокисью цезия, В. Маншо и В. Кампшулте [50] заметили, что она окрашивается в красный цвет и что окраска исчезает при нагревании до $140\text{—}160^\circ\text{C}$. В. Траубе [51] подверг озонированию тщательно осушенную гидроокись при -20 и 0°C . Окрашенный продукт разлагался водой с выделением около 2% кислорода и образованием незначи-

тельного количества перекиси водорода. При хранении озонированной цезиевой щелочи на холоду окраска сохранялась в течение 14 сут. Окрашенный неустойчивый продукт эмпирического состава $\text{CsOH} \cdot \text{O}_2$ был получен [52] при озонировании раствора металлического цезия в жидком аммиаке.

При исследовании взаимодействия озонированного кислорода с гидроокисью цезия в неподвижном слое при отрицательной температуре и извлечении образовавшегося окрашенного продукта жидким аммиаком авторами [53] был получен препарат с содержанием 67,3 вес. % CsO_2 и 31,2 вес. % CsOH . Значительная примесь гидроокиси была обусловлена тем, что она растворяется в жидком аммиаке в количестве $\sim 1 \text{ г}/100 \text{ мл NH}_3$.

Учитывая, что в процессе образования озонида из гидроокиси выделяется вода, исходным веществом в новой реакции по получению озонида должно было быть соединение, обладающее не только меньшей растворимостью в жидком аммиаке по сравнению с гидроокисью цезия, но и не содержащее атомов водорода. Как отмечалось во второй части этой книги, в главе, посвященной озониду калия, поисковые исследования [54] убедили авторов [55], что реакция $\text{MO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{MO}_3 + \text{O}_2$ (где М — щелочной металл) возможна и для надперекиси цезия и что экстракция жидким аммиаком озонида цезия должна приводить к получению чистого CsO_3 , если растворимость CsO_2 в этом растворителе будет незначительной, как и в случае KO_2 .

Поскольку взаимодействие озono-кислородной смеси с твердыми гидроокисями является диффузионным процессом, использование надперекиси вместо гидроокиси в качестве исходного вещества должно быть выгоднее не только по указанным выше причинам — отсутствие водорода в его составе и меньшая растворимость в жидком аммиаке, — но и вследствие более благоприятного соотношения мольных объемов озонида и надперекиси по сравнению с соотношением мольных объемов гидроокиси и надперекиси, как явствует, например, в случае соединения калия из отношений $V_{\text{KO}_3} : V_{\text{KOH}} = 1,6$ и V_{KO_3} и $V_{\text{KO}_2} = 1,3$.

С учетом изложенных выше факторов при реакции надперекиси цезия, содержащей 98,6% основного вещества, полученной по способу [22, 23], с озono-кислородной смесью при 0°C в псевдооживленном слое с последующей экстракцией жидким аммиаком при $-45 \div -50^\circ \text{C}$ был получен озонид, содержащий в среднем 94 вес. % CsO_3 [42]. Получение чистого озонида цезия позволило определить следующие ее свойства: 1) предел его термической устойчивости, равный $+82^\circ \text{C}$, определен методом дифференциальной записи кривых нагревания с одновременным наблюдением за происходящими фазовыми превращениями и измерением выделяющегося кислорода [42]; 2) магнитная восприимчивость равна $\chi_s \cdot 10^6 = 6,3$ [42]; 3) плотность, равная $3,19 \text{ г}/\text{см}^3$, определена методом гидростатического взвешивания в иодистом этиле [56]; 4) показатели преломления $N_m = 1,523$ и $N_g = 1,69$ измерены иммерсионным методом [56].

Кристаллы озонида цезия анизотропны, в направлении наименьшего показателя окрашены в светло-желтый цвет, в направлении наибольшего — в темно-вишневый. Кристаллы оптически одноосные, положительные. Из данных молекулярной рефракции озонидов щелочных металлов рассчитано значение молекулярной рефракции иона O_3^- , равное $11,63 \text{ см}^3$ [57]. Индицирование рентгенограмм порошка озонида посредством кривых Хэлла дало хорошее согласие межплоскостных расстояний, измеренных и вычисленных для объемноцентрированной тетрагональной решетки с отношением $c/a = 0,90$ и периодами $a = 9,73$ и $c = 8,76 \text{ Å}$ [58]; рентгеновская плотность $3,22 \text{ г}/\text{см}^3$, пространственная группа $J4/\text{cm}$. Методика химического анализа озонидов цезия и рубидия не отличается от методики, описанной в настоящей книге для озонида калия.

Образование озонидного иона наблюдалось при облучении γ -лучами молярных водных растворов CsOH при 60°C так же, как и в случае NaOH и KOH [59, 60]. g -Фактор CsO_3 равен 2,006 [61].

Молекулы Cs^+O_3^- получены конденсацией атомов цезия и молекул озона при -258°C в аргоновой матрице [62]. Они характеризуются интенсивными полосами при $1016, 800 \text{ см}^{-1}$ и более слабой при 600 см^{-1} [63, 64].

ЛИТЕРАТУРА

1. Brauer G. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1947, Bd. 255, S. 101.
2. Joannis A. — C. r., 1893, vol. 110, p. 1370.
3. Rengade E. — C. r., 1905, vol. 140, p. 1536.
4. Rengade E. — Bull. Soc. chim. Paris, 1906, (3), vol. 35, p. 1775.
5. Rengade E. — Ann. chim. phys., 1907, (6), vol. 11, p. 348—432.
6. Doisneau R., Tremillon B. — Ibid., 1974, vol. 71, p. 1445.
7. Coughlin J. P. — Bull. Bur. Mines, 1954, N 542.
8. Morris G. V. Dissert. Abstr., 1963, vol. 23, 2343.
9. Berardinelli S. P., Kraus D. L. — Inorgan. Chem., 1974, vol. 13, p. 189; Dissert. Abstr. Intern., B, 1972, vol. 32, 5125.
10. Foepl H. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 50.
11. Wood R., D'Orazio L. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558.
12. Allamagny P. — Rev. chim. min., 1965, vol. 2, p. 650.
13. Klemm W., Scharf H. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1960, vol. 303, p. 263.
14. Goheen M. W., Robinson R. J. — Anal. chim. acta, 1964, vol. 30, p. 462.
15. Partington J., Fathallah A. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1934.
16. Добрынина Т. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1858; в кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 86.
17. Kuhlbiel F. Beiträge zur Kenntniss der Peroxyde und Tetroxyde des Rubidiums, Cäsium und Tetramethylammoniums und des Tetramethylammoniumhydroxoxys: Dissertation. Berlin: Friedrichs-Wilhelm Univ., 1929.
18. Геерцителу И. Г., Гогидзе Н. М. — Журн. техн. физ., 1972, т. 42, с. 100.
19. Rengade E. — Bull. Soc. chim. Paris, 1906, (3), vol. 35, p. 769.
20. Rengade E. — C. r., 1906, vol. 142, p. 1150.
21. Rengade E. — Ann. chim. phys., 1907, (6), vol. 11, p. 348.
22. Вольнов И. И., Матвеев В. В. — В кн.: Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.: Наука, 1965, с. 304.
23. Вольнов И. И., Матвеев В. В. — В кн.: Труды Второго всесоюзного совещания по редким щелочным металлам. Новосибирск: Наука, 1966, с. 44.
24. Ostertag H., Rink E. — C. r., 1952, vol. 234, p. 958.

25. Forcrand R. de.— C. r., 1910, vol. 150, p. 1399.
26. Fischer F., Plöetze H.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1912, Bd. 75, S. 30.
27. Lux H.— Ibid., 1959, Bd. 298, S. 285.
- 27a. Hallahan J. R., Wydeven C.— J. Inorgan. Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 1079.
28. Борисяк П. Г.— Журн. техн. физ., 1950, т. 20, с. 928.
29. Centnerzwer M., Blumenthal M.— Bull. Acad. Polon. Sci., 1933, A, p. 498—522.
30. Morris G. V. Dissert. Abstr., 1963, vol. 23, 2343.
31. D'Orazio L., Wood R.— J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2550.
32. Helms A., Klemm W.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 241, S. 9.
33. Zumsteg A.— Phys. Cond. Matter, 1974, vol. 17, p. 267; Magnetische und kalorische Eigenschaften von Alkali Hyperoxid Kristallen; Dissertation. Zürich: ETH, 1973.
34. Rosenfeld M. X-ray Studies of the Low Temperature Phases of Alkali Hyperoxides: Dissertation. Zürich: ETH, 1977.
35. Ziegler M., Kaenzig W.— Helv. Phys. Acta, 1976, vol. 49, p. 57.
36. Дударев В. Я., Сарин В. В., Добролюбова М. С.— Кристаллография, 1973, т. 18, с. 759.
37. Boesch M., Kaenzig W.— Helv. Phys. Acta, 1975, vol. 48, p. 743.
38. Boesch M., Hofmann R.— J. Phys. Chem. Solids, 1975, vol. 36, p. 1077.
39. Smardzewski R., Andrews L.— J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, p. 801.
40. Andrews L., Jenn-Tai Hwang.— Ibid., p. 1065.
41. Moskovits M.— In: Cryochemistry. New York: Wiley, 1976, p. 211.
42. Матвеев В. В. Разработка способа синтеза озонида цезия через надперекись цезия и изучение некоторых его свойств: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1967.
43. Broyer W., Bode H., Klemm W.— Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1124.
44. Chrétien A., Duquenoy G.— C. r., 1969, vol. C268, p. 509.
45. Duquenoy G.— Ibid., p. 828.
46. Duquenoy G.— Rev. chim. min., 1974, vol. 11, p. 474.
47. Duquenoy G. Nouvelle méthode de synthèses dans l'état solide de sels alcalins en valences supérieurs: Thèse. Paris, 1971.
48. Troemel M., Dölling H.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 49.
49. Pagès M., Krohl G.— Radiochem. Radioanalyt. Letters, 1971, vol. 7, p. 155.
50. Manchot W., Kampschulte W.— Bericht, 1907, Bd. 40, S. 4986.
51. Traube W.— Bericht, 1916, Bd. 49, S. 1673.
52. Strecher W., Thieneman H.— Bericht, 1920, Bd. 53, S. 2105.
53. Казарновский И. А., Никольский П. Г.— Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 69.
54. Вольнов И. И., Соковнин Е. И., Матвеев В. В.— Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1127.
55. Вольнов И. И., Матвеев В. В.— Там же, 1963, с. 1136.
56. Сокол В. И., Матвеев В. В., Вольнов И. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2235.
57. Сокол В. И., Добролюбова М. С.— Там же, 1967, с. 2561.
58. Бакулина В. И., Вольнов И. И., Матвеев В. В., Зимина А. Н.— Ж. структ. хим., 1966, т. 7, с. 851.
59. Nazhat N. B., Weiss J. J.— J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 4298.
60. Rao K. V. S., Symons M. C. R.— Ibid., 1971, vol. 75, p. 3030.
61. Marshall S. A., Ostenburg D. van.— Phys. Res., 1960, vol. 117 (3), p. 712.
62. Andrews L.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 4487.
63. Spiker R., Andrews L.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 1851.
64. Andrews L., Spiker R.— Ibid., p. 1863.

Глава IV

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АММОНИЯ

Гидроперекись аммония NH_4OONH

В 1898 г. П. Г. Меликов и Л. В. Писаржевский [1] из эфирных растворов аммиака и перекиси водорода, охлажденных до -40°C , впервые получили соединение эмпирического состава $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ сначала в виде кристаллогидрата, а затем в безводном состоянии [2]. Они рассматривали это соединение как перекись аммония $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$. Однако исследования последующих лет показали, что аммиак образует с перекисью водорода два молекулярных соединения, существующих лишь в растворе. Одно из них $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2)$ при переходе в твердое состояние преобразуется в гидроперекись аммония NH_4OONH по схеме $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OONH}$. Это было доказано сопоставлением спектров растворов NH_3 в H_2O_2 и твердого соединения.

Спектр комбинационного рассеяния [3, 4] указывает, что соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ в жидком состоянии является действительно молекулярным аддуктом аммиака и перекиси водорода, а КР- [5] и ИК-спектры [6] затвердевшего соединения указывают на наличие в нем ионов NH_4^+ и HO_2^- . Характеристические частоты NH_4OONH следующие: 1630 и 1450 см^{-1} , относящиеся к иону NH_4^+ [7], 1100 см^{-1} , относящиеся к HO_2^- [6], 836 см^{-1} , характерная для связи $\text{O}-\text{O}$ в HO_2^- [4, 6] (у H_2O_2 связь $\text{O}-\text{O}$ характеризуется частотой 880 см^{-1}). Следовательно, было доказано, что при переходе из жидкого в твердое состояние имеет место превращение $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ в NH_4OONH .

Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили формулу NH_4OONH [8]. Гидроперекись аммония кристаллизуется в моноклинной системе с периодами элементарной ячейки $a=6,580$, $b=6,767$ и $c=6,143 \text{ Å}$; $\beta=121^\circ 73'$; пространственная группа P_2/C ; $Z=4$. В решетке NH_4OONH гидроперекисные ионы соединены короткими водородными связями ($2,72-2,85 \text{ Å}$). Соединение NH_4OONH диамагнитное.

Изучением плавкости в системе $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ [9, 10] было установлено наличие двух соединений, которым был приписан эмпирический состав $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Соединение $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, принятое П. Г. Меликовым и Л. В. Писаржевским [1, 2] за перекись аммония $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$, плавится при $-93,5^\circ\text{C}$ incongruently с отщеплением аммиака, переходя в соединение эмпирического состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, плавящееся при $+22 \div +23^\circ\text{C}$. Как было отмечено выше, речь идет здесь о соединении NH_4OONH . Плавление NH_4OONH влечет за собой процесс необратимого разложения, завершающийся при $+45^\circ\text{C}$ выделением кислорода с экзотермическим эффектом [11]. Изучением плавкости в указанной выше системе [11] было установлено, что система

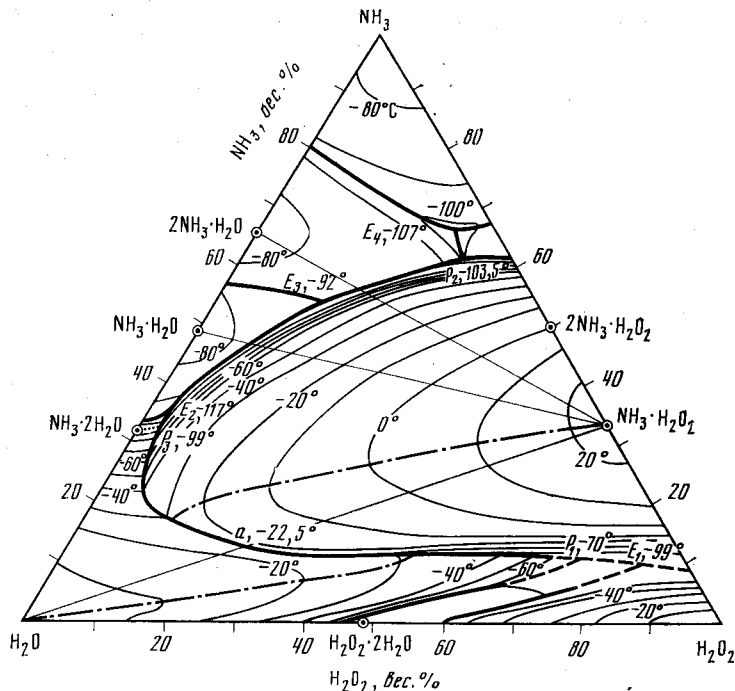


Рис. 43. Диаграмма фазовых превращений системы $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ [10]

характеризуется наличием восьми полей, отвечающих выделению трех компонентов, четырех двойных соединений $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и NH_4OONH_2 . Поле последнего занимает примерно 53% площади диаграммы (рис. 43). На рисунке сохранена для обозначения этого поля формула $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, приведенная в оригинале.

При исследовании разреза $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до концентрации аммиака, равной 20%, в указанной выше тройной системе было якобы обнаружено [12] тройное соединение $\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, плавящееся при $-28,8^\circ\text{C}$, и соединение, отвечающее составу $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ с точкой плавления $+15^\circ\text{C}$. Однако в статьях [13—15] было разъяснено, что сечение $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не квазибинарное, так как для него не соблюдается правило Ван Рейна ван Алкемаде, и, следовательно, дистектика, принятая авторами работы [12] за доказательство существования соединения $\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, появляется в результате пересечения хребтовой линии в поле кристаллизации льда. Ветвь же, отвечающая кристаллизации соединения NH_4OONH_2 , неправильно принята за свидетельство образования соединения $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Гидроперекись аммония можно получить не только смешением эфирных растворов аммиака и перекиси водорода [1], но и

насыщением газообразным аммиаком эфирного раствора 98%-ной H_2O_2 [16], а также на основании данных системы $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ [11]. При этом способе проводилось насыщение газообразным аммиаком водного раствора перекиси водорода концентрации 30—99 вес. %, охлажденного смесью поваренной соли и льда. Кристаллы NH_4OONH_2 , полученные из водной среды, менее устойчивы при хранении, нежели кристаллы, полученные из эфирного раствора. В последнем случае освобождение от маточного раствора следует производить отжатием кристаллов между листами фильтровальной бумаги, а не в вакуум-экситаторе над серной кислотой, как рекомендовано в [16].

Поскольку в руководствах по препаративной химии способ синтеза гидроперекиси аммония не описан, целесообразно более подробно изложить данные, приведенные в работах [11, 16]. Для получения NH_4OONH_2 медленно пропускают ток сухого аммиака в охлажденный до -10°C раствор 98%-ной по весу перекиси водорода в абсолютированном этиловом эфире. Через непродолжительное время выделяются, особенно у выхода трубки, по которой аммиак поступает в колбу с раствором перекиси, белые кристаллы, которым автором [16] была неверно приписана формула NH_4OONH_2 . Автором [11] было показано, что это были кристаллы H_2O_2 , что согласуется с данными диаграммы рис. 43. При дальнейшем пропускании аммиака первичные кристаллы плавятся, и на дне сосуда образуется тяжелый слой маслянистой жидкости. При этом легкий слой состоит из раствора аммиака и следов перекиси водорода в эфире, а маслянистый слой является раствором аммиака в перекиси водорода и эфире.

Не рекомендуется пропускать аммиак с большой скоростью, так как при концентрации его в растворе больше 60 вес. % выпадает не NH_4OONH_2 , а $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Маслянистый слой замерзает при -40°C . При этом образуется паста, которую переносят на фильтр в специально сконструированном приборе, где ее можно хранить без доступа воздуха при пониженной температуре и многократно промывать охлажденным этиловым эфиром. Пробу пасты переносят в мерную колбу, растворяют в 1 M растворе серной кислоты и титруют его аликвотные части 0,1 M растворами перманганата калия и гидроксида натрия. Расчетное содержание аммиака и активного кислорода в пересчете на H_2O_2 составляет для NH_4OONH_2 соответственно 33,34 и 66,66 вес. %. Кристаллы гидроперекиси аммония выпадают также при испарении эфира фильтра после промывки пасты и при хранении маслянистого слоя при $+2^\circ\text{C}$. Реакционная способность гидроперекиси аммония по отношению к другим веществам изучена очень мало. Исследована лишь ее реакция с пятиокисью азота в среде четыреххлористого углерода при -20°C . При этом был впервые синтезирован пероксонитрат аммония NH_4OONO_2 [17].

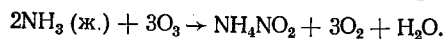
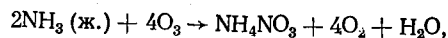
Известные перекисные соединения тетрагидраммония с формулами $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}_2$ [18, 19] и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{O}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}_2$ [19]. В отличие от раствора аммиака в перекиси водорода, КР-спект-

ры растворов гидроокисей лития, натрия, калия и тетрагидраммония в перекиси водорода, в которых соотношение $\text{MOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1$, свидетельствуют о наличии иона HO_2^- [3, 4]. Следовательно, для лития, натрия, калия и тетраметиламмония в растворе устойчивой является гидроперекисная форма, а в твердом состоянии — пероксигидратная.

В вакууме пероксигидрат $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ превращается в надперекись $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_2$ [19]. Точное значение молекул кристаллизационной перекиси водорода в этих соединениях не установлено. При изучении плавкости в системе $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ до равновесной концентрации перекиси водорода 55 вес. % автором настоящей книги с сотрудниками были установлены только границы полей кристаллизации льда и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При более высокой концентрации перекиси водорода наблюдалось сильное разложение растворов.

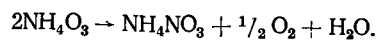
Озонид аммония NH_4O_3

Рядом исследователей [20, 21] наблюдалось, что при пропускании озонированного кислорода через жидкий аммиак в интервале температур $-46 \div -77^\circ\text{C}$ аммиак окрашивается в красный цвет. Окраска быстро исчезает при прекращении подачи озона. Анализ осадка, полученного после испарения аммиака, показал, что он состоит из 98 вес. % нитрата аммония и 2 вес. % нитрита аммония [21]. Образование нитрата и нитрита аммония подчиняется уравнениям



Нитрат аммония образуется не только при действии озона на жидкий аммиак, но также на его водные [22] и неводные растворы [23]. Нитрат аммония образуется также при реакции газобразных аммиака и озона [24]. Стехиометрия этой реакции, как установлено недавно [25], такая же, как и в случае реакции жидкого аммиака с газобразным озоном. При действии озона на жидкий аммиак при температуре ниже -77°C , т. е. ниже ее точки замерзания, а точнее при $-100 \div -105^\circ\text{C}$, авторами [26] был получен твердый осадок красного цвета, который был идентифицирован как озонид аммония NH_4O_3 .

Озонид аммония — вещество парамагнитное со значением g -фактора 2,0119. Его спектр поглощения в жидком аммиаке характеризуется максимумом при 450 нм. Озонид аммония устойчив при -126°C . При -78°C он разлагается в течение 1,5 час на 74%. Продуктами его разложения при комнатной температуре являются нитрат аммония, кислород и вода согласно уравнению



При отрицательных температурах он, по-видимому, разлага-

ется с образованием пероксонитрата аммония NH_4OONO_2 . Удельный импульс NH_4O_3 оценен в 285 сек, поэтому предложено использовать его в качестве унитарного ракетного топлива [27].

Известен и озонид тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_3$, полученный впервые В. Траубе [28]. Условия его синтеза были уточнены [29] и определены некоторые его физико-химические свойства. Озонид тетраметиламмония получен озонированием гидрата окиси тетраметиламмония при $+25^\circ\text{C}$ с последующей экстракцией жидким аммиаком. Он растворяется в жидком аммиаке в количестве $1,3 \pm 0,01$ г/100 мл NH_3 при -63°C . Устойчив до $+25^\circ\text{C}$. Энтальпия образования $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_3$ равна $-49,5 \pm 4,5$ ккал/моль, g -фактор равен 2,0144 [26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Меликов П. Г., Писаржевский Л. В. — Журн. РФХО, 1898, т. 30, с. 214.
2. Меликов П. Г., Писаржевский Л. В. — Там же, с. 475.
3. Simon A., Marsland M. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1959, Bd. 262, S. 192.
4. Simon A., Uhlig U. — Chem. Ber., 1952, Bd. 85, S. 977.
5. Simon A., Kriegsmann K. — Naturwissenschaften, 1955, Bd. 42, S. 14.
6. Кноп О., Гигуэ П. — Canad. J. Chem., 1959, vol. 37, p. 1794.
7. Miller F. A., Wilkins C. H. — Anal. Chem., 1952, vol. 24, p. 1253.
8. Tegenfeldt J., Olovson J. — Acta crystallogr., 1966, vol. 21, p. 934.
9. Maass O., Hatcher W. — J. Amer. Chem. Soc., 1922, vol. 44, p. 2472.
10. Миронов К. Е. — Журн. неорг. хим., 1959, т. 4, с. 153.
11. Миронов К. Е. Диаграмма фазовых превращений тройной системы $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и свойства соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1953.
12. Giguere P., Chin D. — Canad. J. Chem., 1959, vol. 37, p. 2064.
13. Миронов К. Е. — Изв. СО АН СССР, 1960, с. 143.
14. Mironov K. E. — Canad. J. Chem., 1959, vol. 38, p. 2269.
15. Миронов К. Е. — В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 93.
16. D'Ans J., Wedig O. — Bericht, 1913, Bd. 46, S. 3075.
17. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Изв. АН СССР, 1977, с. 715.
18. Traube W., Burmeister C. — Chem. Ber., 1927, Bd. 60B, S. 439.
19. Kuhlber F. Beiträge zur Kenntniss der Peroxyde und Tetroxyde des Rubidiums, Cäsium und Tetramethylammoniums und des Tetramethylammoniumhydroxyoxyds: Dissertation. Berlin: Friedrich-Wilhelm Univ., 1929.
20. Manchot W. — Chem. Ber., 1907, Bd. 40, S. 4984; Ibid., 1913, Bd. 46, S. 1089; Ibid., 1930, Bd. 63B, S. 1225, 7246.
21. Strecker W., Thieneman H. — Bericht, 1920, Bd. 53, S. 2096.
22. Папко С. И. — Журн. прикл. хим., 1949, т. 22, с. 667; Журн. физ. хим., 1957, т. 31, с. 1636.
23. Папко С. И. — Журн. хим., 1960, т. 34, с. 386; в кн.: Тезисы докладов первой всесоюзной межвузовской конференции по озону. М.: Изд-во МГУ, 1960, с. 33.
24. Зинченко И. М. — В кн.: Тезисы докладов десятой всесоюзной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Днепродзержинск: Политехн. ин-т, 1970, с. 239.
25. Heicklen J., Dunant P. — J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, p. 438; Intern. J. Chem. Kinet., 1976, vol. 8, p. 357.
26. Solomon I. I., Kackmarek D. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 34.
27. Solomon I. I., Kackmarek D. Pat. 3180771 (USA).
28. Traube W. — Chem. Ber., 1927, Bd. 60, S. 442 Ibid., 1929, Bd. 62B, S. 800.
29. Solomon I. I., Kackmarek D. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5640; Pat. 2951869 (USA).

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изложенный в предыдущих главах фактический материал по химии перекисных соединений натрия, калия, лития, рубидия и цезия свидетельствует о том, что этот раздел неорганической химии представлен сегодня довольно обстоятельно в периодической литературе, что свидетельствует о значимости этих соединений как в теоретическом, так и в прикладном аспекте. Проведенное обобщение и систематизация опубликованных данных позволяет выявить некоторые закономерности в их образовании. Этот вопрос привлек в свое время внимание Д. И. Менделеева, который подчеркивал необходимость глубокого изучения перекисных соединений, так как, по господствующим в его время понятиям, наличие у элементов перекисей могло «дать шататься периодическому закону» [1].

В первом томе первого издания «Основ химии» [2] Д. И. Менделеев называл, как это было принято в то время, все окислы типа RO_2 перекисями, но в статье «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов», опубликованной в 1870 г. [3], и в «Заметке о перекисях» [4], опубликованной годом позже, он счел необходимым подчеркнуть, что «понятие о перекисях лишено определенности, если к числу их относить не только H_2O_2 , Na_2O_2 и BaO_2 , но и MnO_2 и PbO_2 ». Он предложил называть «перекисями только те окислы, которые способны давать перекиси водорода» при взаимодействии с разбавленными водными растворами кислот. В этих статьях Д. И. Менделеев не ограничился определением понятия перекиси, он писал, что «деление на перекиси и соляные окислы необходимо иметь в виду, применяя закон периодичности к определению понятия высших окислов. Только соляные окислы встречаются во всех группах элементов, только для них и справедливо то, что элементы, расположенные в порядке по возрастанию атомного веса, дают повторяющиеся ряды высших окислов состава R_2O , RO , R_2O_3 , R_2O_4 , R_2O_5 , R_2O_6 , R_2O_7 , R_2O_8 . Истинные перекиси встречаются только в первых группах, соляные окислы которых имеют ясный основной характер... Между перекисями состава RO_2 и соляными окислами того же состава нет никакого подобия в реакциях». «Истинные

перекиси», — написал Дмитрий Иванович в другой статье [5], «суть особые высшие формы соединений элементов».

Особенно большое место уделено перекисным соединениям в шестом издании «Основ химии» (1895 г.). В главе «Сходство элементов и периодический закон» [6] Д. И. Менделеев впервые включил в таблицу, озаглавленную «Периодическая зависимость состава простейших соединений и свойств простых тел от атомного веса элементов», 15-й столбец, где приведен состав известных в то время перекисей, «считая их безводными», 21 элемента. Они расположены в порядке возрастания атомного веса элемента: H_2O_2 , C_2O_5 , N_2O_6 , Na_2O_2 , S_2O_7 , K_2O_2 и KO_2 , CaO_2 , TiO_3 , Cr_2O_7 , Cu_2O_5 или CuO_2 , ZnO_2 , Rb_2O_2 , SrO_2 , Mo_2O_7 , Ag_2O_2 , CdO_2 , SnO_3 , Cs_2O_2 и CsO_2 , BaO_2 , W_2O_7 , UO_4 .

Пытаясь установить периодичность свойств в этих соединениях, Д. И. Менделеев высказывается определенно лишь в отношении перекисей первой группы. Он пишет: «...у перекисей должно ждать своей периодичности. Элемент, дающий высшую степень окисления R_2O_n , может давать как низшие степени окисления R_2O_{n-m} , так и перекиси R_2O_{n+1} , R_2O_{n+2} или с еще большим содержанием кислорода» [7]. «В ныне известных видна некоторая периодичность, потому что элементы первой группы..., дающие R_2O , образуют перекиси» [6].

Как отмечалось в предыдущих главах, изучение строения перекисных соединений натрия, калия и редких щелочных элементов показало, что они построены по ионному типу и характеризуются наличием молекулярных анионов O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- . Таким образом, кажущееся несоответствие окислов $M_2^I O_2$, $M^I O_2$, и $M^I O_3$, образуемых этими элементами, с закономерностью, по которой высшая их валентность по кислороду должна отвечать номеру группы периодической системы, отпало. Перефразируя слова Д. И. Менделеева, можно сказать, что эти элементы с увеличением атомного веса дают повторяющиеся ряды окислов $M_2^I O$, перекисей $M_2^I O_2$, надперекисей $M^I O_2$ и озонидов $M^I O_3$. Перекиси, названные Д. И. Менделеевым «истинными», следует теперь назвать простыми или ионными.

Из приведенных в настоящей книге табл. 1—3 и 8 (где представлены основные свойства этих соединений) видно, что свойства меняются в полном соответствии с законом периодичности. Например, из данных табл. 1—3 видно, что по мере увеличения порядкового номера элемента увеличивается как плотность перекисей, надперекисей и озонидов, так и предел их термической устойчивости. Озониды являются наименее термически устойчивыми. Стандартная теплота образования перекисей из простых веществ по абсолютной величине уменьшается с увеличением значения порядкового номера элемента, а стандартная теплота образования надперекисей растет.

Несколько отклоняются от монотонного хода значения плотности и ΔH для соединений калия, что обусловлено таким

же отклонением для калия в ряду радиусов атомов и ионизационных потенциалов щелочных металлов [8].

Если, как на рис. 44, нанести в системе прямоугольных координат, согласно правилу термодинамической логарифмики А. Ф. Капустинского, по оси ординат отношение $\Delta H^\circ/W$ (где W — валентность элемента, образующего перекись и надперекись), а по оси абсцисс — логарифмы порядкового номера элемента, то можно установить что полученная зависимость монотонна.

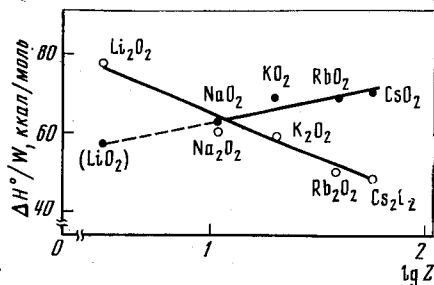


Рис. 44. Зависимость соотношения $\Delta H^\circ_{298}/W$ для перекисей и надперекисей щелочных металлов

Различие в зависимости энтальпий образования перекисей и надперекисей щелочных металлов от порядкового номера находит свое объяснение в следующем. Энтальпия образования этих веществ определяется уравнением, в которое входят значения теплоты испарения металла, его энергии ионизации, сродства двух электронов или одного электрона к молекуле кислорода, энергии образования окислов из ионов. Для всего ряда M_2O_2 характерно постоянное слагаемое — сродство молекул кислорода к двум электронам, равное 110 ккал.

По мере увеличения порядкового номера щелочного металла значения теплот испарения (λ_M), энергий ионизации (I_M) и энергий решетки (U_{MO_2}), приведенные в табл. 10, уменьшаются по абсолютной величине, но разность между значениями U_{MO_2} для пар Li—Na, Na—K и т. д. намного больше разности между значениями λ_M и I_M , и поэтому энтальпия образования перекисей падает. Для ряда MO_2 постоянен экзoeffект сродства к электрону молекул кислорода, равный 20 ккал. Увеличе-

Таблица 10. Теплоты испарения (λ), энергии ионизации (I) щелочных металлов и энергии решетки (U , ккал/моль) их перекисей и надперекисей

Металл	λ_M	I_M	ΔI_M	$U_{M_2O_2}$	$\Delta U_{M_2O_2}$	U_{MO_2}	ΔU_{MO_2}
Li	37,07	125,79		619,4		210±10	—
Na	25,89	120,03	5,76	551,8	67,6	190,9	—
K	21,51	101,56	18,47	505,3	46,5	177,1	13,8
Rb	20,51	97,78	3,78	484,0	21,3	168,7	8,4
Cs	18,83	91,25	6,53	465,5	18,5	162,2	6,5

Таблица 11. Стандартные теплоты образования окисей, перекисей и надперекисей натрия и калия из простых веществ

Соединение	ΔH°_{298} , ккал/моль	Δ	Соединение	ΔH°_{298} , ккал/моль	Δ
Na_2O	$-99,4 \pm 1,5$		K_2O	$-86,4 \pm 2$	
Na_2O_2	$-122,0 \pm 1,2$	22,6	K_2O_2	$-118,0 \pm 10$	32,6
$2NaO_2$	$-124,2 \pm 0,7$	2,2	$2KO_2$	$-135,2 \pm 0,8$	17,2

ние значения энтальпий образования по абсолютной величине соединений этого ряда обусловлено, как видно из данных табл. 10, тем, что разность между значениями U_{MO_2} для пар Li—Na, Na—K и т. д. такого же порядка, как разность значений энергий ионизации, а значения $U_{MO_2} < U_{M_2O_2}$ на 300—400 ккал.

Если сопоставить, как в табл. 11, стандартные теплоты образования окисей, перекисей и надперекисей натрия и калия, то видно, что остается в силе эмпирическое правило де Форкрана, согласно которому по мере дальнейшего присоединения кислорода к окисям щелочных металлов тепловой эффект, входящий на один атом кислорода, падает.

Причина того, что именно щелочные металлы наиболее легко образуют перекиси, заключается в следующем: величина энергии решетки окисей щелочных металлов наименьшая по сравнению с величиной энергии решеток окисей других металлов, следовательно, наименьшее значение имеет и величина энергии, необходимой для преобразования их решеток в новые решетки перекисей. Энергия решеток перекисей меньше энергии решеток соответствующих окисей в среднем на 50 ккал. Переход окисей в перекиси совершается, по С. А. Шукареву [9], за счет экзотермического эффекта диссипации отрицательных зарядов по схеме $M_2O^{2-} + O \rightarrow M_2(O-O)^{2-}$, в силу образования координативной связи между атомами кислорода. Затрата энергии, необходимой для преобразования решеток окисей в решетки перекисей, компенсируется энергией образования ионов O_2^{2-} из ионов O^{2-} и кислорода: $O^{2-} + O \rightarrow O_2^{2-} + 175,6$ ккал [10].

Переход окисей в надперекиси совершается, по Шукареву [9], за счет диссипации отрицательных зарядов иона O^{2-} по схеме: $M_2O^{2-} + 3O \rightarrow 2M(O_2)^-$, а переход перекисей в надперекиси происходит, по Казарновскому [11], за счет отрицательных зарядов перекисей по схеме: $M_2(O-O)^{2-} + O_2 \rightarrow 2M(O-O)^-$.

Все сказанное выше в меньшей степени относится к литию, так как в окиси лития ион O^{2-} стабилизируется маленьким катионом. Вследствие своего небольшого радиуса ион лития

окрыжен более сильным положительным полем, нежели ионы других щелочных металлов. Напряженность поля иона обратно пропорциональна квадрату ионного радиуса. В ряду Li, Na, K, Rb, Cs значения $1/r^2$: 1,64; 1,04; 0,57; 0,46; 0,35. Сильное положительное поле вокруг иона лития вблизи кислородного аниона ограничивает распространение отрицательного заряда кислородного аниона к другому атому кислорода, затрудняя образование перекиси. Чем меньше сила положительного поля вокруг иона щелочного металла, тем легче образуется перекись. Это подтверждается тем, что калий, рубидий и цезий не только легко образуют перекиси, но и тем, что образующиеся перекисные анионы O_2^{2-} еще способны отдавать свои отрицательные заряды другим атомам кислорода, образуя надперекиси, включающие анион O_2^- , и озониды, включающие анион O_3^- . Перекись же лития образуется при взаимодействии гидроокиси лития с растворами перекиси водорода по механизму, аналогичному механизму образования нерастворимой соли.

В ряде перекись—надперекись—озонид, как упоминалось в главе, посвященной озониду калия (см. табл. 8), озониды обладают наименьшей плотностью, но наименьшим молярным объемом обладают надперекиси. В ряде надперекисей вследствие возрастающего поляризующего влияния иона металла на анион O_2^- константа спин-орбитальной связи падает с уменьшением порядкового номера [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Архив Д. И. Менделеева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1956, т. 1, с. 68.
2. Менделеев Д. И. Основы химии. 1-е изд. Ч. 1. СПб., 1869. Соч. М.: Изд-во АН СССР, 1949, т. 12, с. 309—322.
3. Менделеев Д. И.—Журн. РФХО, 1870, т. 2, вып. 1, с. 14.
4. Менделеев Д. И.—Там же, 1871, т. 3, вып. 8, с. 284.
5. Менделеев Д. И.—Там же, 1881, вып. 9, ч. хим., протоколы, с. 561.
6. Менделеев Д. И. Основы химии. 6-е изд. СПб., 1895, с. 439, 456.
7. Менделеев Д. И.—Там же, с. 445.
8. Шукарев С. А.—Журн. общ. хим., 1958, т. 28, с. 857.
9. Шукарев С. А.—В кн.: Химия в естественных науках. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965, с. 18.
10. Павлюченко М. М., Попова Т. И.—Докл. АН БССР, 1963, т. 7, с. 456.
11. Казарновский И. И.—Журн. физ. хим., 1940, т. 14, с. 333.
12. Вольнов И. И. Исследования в области химии перекисных соединений щелочных и щелочноземельных металлов: Дисс. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1967.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
-----------------------	---

Часть первая

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НАТРИЯ	5
--	---

Глава I

Перекись натрия Na_2O_2	5
-------------------------------------	---

Способы получения	5
-----------------------------	---

Меры предосторожности при работе с перекисью натрия и другими перекисными соединениями щелочных металлов	13
--	----

Методика химического анализа	14
--	----

Физико-химические свойства и реакционная способность	15
--	----

Гидраты и пероксигидраты перекиси натрия	18
--	----

Реакции перекиси натрия с водяным паром и углекислым газом	22
--	----

Гидроперекись натрия	23
--------------------------------	----

Использование перекиси натрия как генератора кислорода и для регенерации состава воздуха в замкнутом цикле	24
--	----

Реакции перекиси натрия с окислами азота и нитратами	27
--	----

Реакции перекиси натрия с производными серы	28
---	----

Реакции перекиси натрия с окислами металлов	29
---	----

Другие реакции перекиси натрия с неорганическими соединениями	32
---	----

Реакции перекиси натрия с органическими соединениями	34
--	----

Применение перекиси натрия для отбеливания естественных и искусственных волокон и древесной массы	35
---	----

Другие области применения перекиси натрия	37
---	----

Литература	38
----------------------	----

Глава II

Надперекись натрия NaO_2	45
--------------------------------------	----

Способы получения	45
-----------------------------	----

Методика химического анализа	49
--	----

Физические свойства	50
-------------------------------	----

Реакционная способность	53
-----------------------------------	----

Литература	56
----------------------	----

Глава III	
Озонид натрия NaO_3	59
Способ получения	59
Методика химического анализа	60
Физико-химические свойства	60
Литература	62
 Часть вторая	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛИЯ	63
Глава I	
Перекись калия K_2O_2	63
Способы получения	63
Физические свойства и реакционная способность	64
Продукты молекулярного присоединения воды и перекиси водорода к перекиси калия	65
Некоторые реакции с участием перекиси калия	67
Литература	67
Глава II	
Надперекись калия KO_2	69
Способы получения	69
Поведение надперекиси калия при нагревании	73
Физико-химические свойства и реакционная способность	77
Реакции надперекиси калия с водой, водяным паром и углекислым газом	80
Использование надперекисей калия и натрия как генераторов кислорода и для регенерации состава воздуха в замкнутом цикле	84
Реакции надперекиси калия с окислами азота и нитратами	89
Реакции надперекиси калия с производными серы	90
Реакции надперекиси калия с окислами переходных металлов	91
Реакции надперекиси калия с другими неорганическими веществами	92
Реакция надперекиси калия с гидроокисями тетраалкил-аммония	94
Реакции надперекиси калия с органическими соединениями	95
Литература	97
Глава III	
Озонид калия KO_3	102
Способы получения	103
Физико-химические свойства	106
Реакционная способность	111
Литература	113

Часть третья	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ	116
Глава I	
Перекисные соединения лития	116
Перекись лития Li_2O_2	116
Способы получения	116
Физико-химические свойства	122
Области применения	124
Надперекись лития LiO_2	126
Озонид лития LiO_3	128
Литература	129
Глава II	
Перекисные соединения рубидия	132
Перекись рубидия Rb_2O_2	132
Надперекись рубидия RbO_2	133
Способы получения	133
Физико-химические свойства	134
Озонид рубидия RbO_3	136
Литература	137
Глава III	
Перекисные соединения цезия	139
Перекись цезия Cs_2O_2	139
Надперекись цезия CsO_2	140
Способы получения	140
Физико-химические свойства	142
Реакционная способность	143
Озонид цезия CsO_3	143
Литература	145
Глава IV	
Перекисные соединения аммония	147
Гидроперекись аммония NH_4OOH	147
Озонид аммония NH_4O_3	150
Литература	151
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	152
Литература	156

ИЛЬЯ ИВАНОВИЧ ВОЛЬНОВ

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Утверждено к печати
ордена Ленина
Институтом общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Редактор издательства Р. А. Баранова
Художник В. Г. Ефимов
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор В. Д. Прилепская
Корректоры Т. С. Козлова, В. С. Федечкина

ИБ № 16244

Сдано в набор 15.05.80
Подписано к печати 20.08.80
Т-15624. Формат 60×90^{1/16}
Бумага типографская № 2
Гарнитура литературная
Печать высокая
Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 11,6
Тираж 1200 экз. Тип. зак. 5002
Цена 1 р. 70 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7. Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10