

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

И.И. Вольнов
В.Л. Антоновский

ПЕРОКСИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И АДДУКТЫ КАРБОНАТОВ

Ответственный редактор
доктор химических наук
В.Я. РОСОЛОВСКИЙ



МОСКВА
"НАУКА"

1985

36671

Вольнов И.И., Антоновский В.Л. Пероксидные производные и аддукты карбонатов. — М.: Наука, 1985. — 180 с.

В монографии представлен материал по химии неорганических и органических производных, не выделенных в свободном состоянии пероксокарбоновых кислот H_2CO_4 , H_2CO_5 , $H_2C_2O_6$. Неорганические производные — пероксомонокарбонаты и пероксодикарбонаты — используются в качестве мягких окислителей. Органические производные представлены тремя типами пероксидов ацилов — монопероксикарбонатами, дипероксикарбонатами и пероксидикарбонатами, а также перосокарбама-тами. Некоторые из них выпускаются промышленностью и применяются преимущественно в качестве инициаторов радикальной полимеризации. В монографии описаны также молекулярные аддукты перекиси водорода к карбонатам щелочных металлов — пероксисольваты карбонатов, которые находят применение в качестве отбеливающего компонента в составе моющих средств.

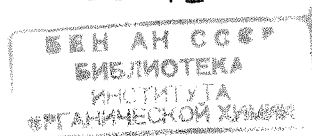
Книга предназначена для специалистов в области неорганической и органической химии.

Табл. 49. Ил. 40. Библиогр. 681 назв.

Рецензенты

Г.Б. Равич, А.П. Пурмаль

36671



ПРЕДИСЛОВИЕ

Не выделенные в свободном состоянии пероксокарбоновые кислоты H_2CO_4 , H_2CO_5 и $H_2C_2O_6$ образуют неорганические и органические производные, представляющие значительный интерес как для теории химического строения, так и для практики.

Согласно номенклатуре, утвержденной ЮПАК*, неорганические производные пероксокарбоновых кислот принято называть пероксокарбонатами, а органические — пероксикарбонатами.

Известны кислые и средние соли пероксомонокарбоновой кислоты H_2CO_4 и средние соли пероксодикарбоновой кислоты $H_2C_2O_6$, в состав которых входят комплексные анионы $[C(O)_2NO_2]^-$, $[C(O)_2(O-O)]^{2-}$, $[C_2(O)_4(O-O)]^{2-}$. Они используются в качестве мягких окислителей. Особый интерес представляет калиевая соль $K_2C_2O_6$, играющая известную роль в процессе низкотемпературного взаимодействия двуокиси углерода с KO_2 . Последняя используется в качестве средства регенерации состава воздуха в автономных системах жизнеобеспечения.

Органические пероксикарбонаты, в состав которых входит группа $-O-O-$, связанная с карбонатным атомом углерода, известны для всех трех пероксокислот. Этот класс включает три типа ацильных пероксидов монопероксикарбонаты, дипероксикарбонаты, пероксидикарбонаты. Известны и пероксикарбаматы. Ряд органических пероксикарбонатов выпускается в промышленном масштабе и применяется преимущественно в качестве инициаторов радикальной полимеризации при невысоких температурах.

Кроме этих производных пероксокарбоновых кислот, существует обширный класс молекулярных аддуктов перекиси водорода к карбонатам щелочных металлов — пероксисольваты карбонатов. Пероксисольват карбоната натрия производится в многотоннажном масштабе и служит в качестве вспомогательного отбеливающего компонента в составе моющих средств. Некоторые соли других карбоновых кислот — уксусной и щавелевой — также образуют пероксисольваты.

В монографии обобщены литературные сведения по всем указанным выше классам соединений. Наряду с обзором работ зарубежных исследователей в монографии широко представлены опубликованные исследова-

* International Union of pure and applied chemistry. Nomenclature of inorganic chemistry. London: Butterworths Scientific Publications, 1959, p. 88.

ния по пероксокарбонатам и пероксисольватам карбонатов, выполненные в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР Т.П. Фирсовой и Т.А. Добрыниной, а по органическим пероксикарбонатам — академиком Г.А. Разуваевым и сотрудниками его горьковской школы и академиком Н.М. Эмануэлем с сотрудниками в Институте химической физики АН СССР.

Приведена литература по 1984 г. Первая и вторая части монографии написаны И.И. Вольновым (ИОНХ АН СССР), третья часть — В.А. Антоновским (ИХФ АН СССР).

Авторы благодарят Г.П. Пилипенко и Ю.Б. Фогельсона за помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ПЕРОКСОКАРБОНАТЫ

Глава первая

ПЕРЕКИСЬ КАРБОНИЛА И ПЕРОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Неорганические пероксокарбонаты — соли не выделенных в свободном состоянии пероксомонокрбонной H_2CO_4 и пероксодикарбонной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ кислот. Известны органические производные этих кислот, а также дипероксомонокрбонной кислоты H_2CO_5 . Сведения о существовании солей этой кислоты, в частности K_2CO_5 , не подтвердились.

До утверждения ЮПАКом [1] приведенных выше терминов для обозначения этих соединений в русской химической литературе встречались термины надугольные кислоты, надуглекислые соли, перкарбонаты. Последний термин употреблялся как зарубежными, так и русскими авторами для обозначения не только производных пероксокарбонных кислот но и (неправильно) молекулярных аддуктов карбонатов и перекиси водорода.

Почти сто лет тому назад А.Н. Бах в статье [2], перевод которой помещен в сборнике его избранных трудов [3], изложил гипотезу, согласно которой в процессе ассимиляции угольного ангидрида хлорофильными растениями угольный ангидрид реагирует в виде гидрата H_2CO_3 . Для того чтобы расщепляться под действием солнечных лучей с освобождением кислорода, он должен образовывать в качестве промежуточного соединения малоустойчивое перекисное соединение H_2CO_4 , которое можно рассматривать как гидратированный надугольный ангидрид CO_3 . М. Бертло [4] предполагал, что этот ангидрид образуется при действии электрического разряда на углекислый газ или на смесь углекислого газа и кислорода, однако ему не удалось обнаружить какое-либо свойство, по которому можно было бы отличить CO_3 от O_3 . Озон тоже может образовываться в указанных условиях.

Пероксомоноугольная кислота H_2CO_4 произвольно или под влиянием солнечных лучей разлагается, по Баху [5], на угольный ангидрид, воду и кислород, вероятно, с образованием перекиси водорода как промежуточного продукта по уравнению реакции $2\text{H}_2\text{CO}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Эта гипотеза, по мнению А.Н. Баха [5, 6], дает удовлетворительный ответ не только на вопрос ассимиляции углекислого газа хлорофильными растениями, но и на вопрос о происхождении атмосферной перекиси водорода. В более поздней работе [7] А.Н. Бах высказал предположение, что при горении окиси углерода или при окислении ее кислородом в присутствии воды и гидроксида палладия также образуется надуголь

ный ангидрид, или иначе перекись карбонила CO_3 , с вероятным строением



Авторы книги [8], опубликованной в 1938 г., утверждали, что существование гипотетического (но не немислимого) окисла CO_3 , построенного предположительно по приведенному выше типу, возможно, а в статьях [9, 10] 1950-х годов также утверждалась возможность существования CO_3 на основании изучения электронного [9] и ИК-излучения [10] пламени CO и O_2 . Затем в работе [11] было установлено, что, когда смесь озона и CO_2 различного изотопного состава подвергается УФ-облучению, кислород, образующийся при распаде озона, обменивается частично с кислородом CO_2 . На основании более ранних наблюдений Х. Таубе [12] объясняет это явление тем, что водные растворы озона, облученные УФ-лучами, генерируют электронно-возбужденные метастабильные атомы $\text{O}(^1D)$, обладающие большой реакционной способностью. Он пришел к выводу о том, что и в газовой фазе образуются такие же атомы, которые, реагируя с CO_2 по уравнению $\text{O}(^1D) + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3 + \text{M}$, образуют неустойчивые молекулы CO_3 . Последние распадаются по уравнению $2\text{CO}_3 = 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$.

Позднее подтвердилось, что фотолиз кислородных молекул под влиянием УФ-радиации при длине волны $\lambda \leq 1750 \text{ \AA}$ подчиняется уравнению $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{O}(^1D)$, т. е. один из атомов кислорода становится возбужденным, что влечет за собой ряд новых реакций, а другой $\text{O}(^3P)$ — обыкновенный атом кислорода. Этот процесс особенно заметен в земной атмосфере на больших высотах. Уже на высоте 25 км в 1 см^3 земной атмосферы содержится 10^{14} возбужденных атомов кислорода $\text{O}(^1D)$. В результате избыточного запаса энергии в таком атоме и его повышенной реакционной способности в атмосфере могут протекать особые реакции, например образование молекул CO_3 и молекулярных анионов CO_3^- и CO_4^- [13, с. 192–194].

Обыкновенный атом кислорода $\text{O}(^3P)$ не взаимодействует с молекулой CO_2 , так как реакция эндотермична: $\text{CO}_2 + \text{O}(^3P) + 35 \text{ ккал} = \text{CO}_3$ [13]. Но если возбудить атом $\text{O}(^3P)$ до состояния $\text{O}(^1D)$, тогда $\text{O}(^3P) + 45,5 \text{ ккал} \rightarrow \text{O}(^1D)$ и осуществляется (рис. 1) образование CO_3 по уравнению реакции $\text{CO}_2 + \text{O}(^1D) - 10,5 \text{ ккал} = \text{CO}_3$ [13].

Процесс образования CO_3 из CO_2 и $\text{O}(^1D)$ идет довольно быстро, так как энергия активации не превышает 14 ккал [13]. Скорость реакции $\text{O}(^1D) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3$ в газовой фазе оценена в $2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Молекула CO_3 может существовать без разложения (в "ложном равновесии") только при низких температурах. При нагревании или освещении CO_3 экзотермически распадается на CO_2 и $\text{O}(^3P)$.

Было высказано предположение [14–16], что снижение наблюдаемого квантового выхода кислорода, выраженного соотношением $R = [\text{O}_2]/[\text{CO}]$, при фотолизе CO_2 в вакууме в области $\lambda = 1200 \div 1700 \text{ \AA}$ могло бы быть объяснено именно образованием молекулы CO_3 при реакции CO_2 с генерируемыми в указанных условиях атомами $\text{O}(^1D)$.

При изучении изотопного обмена $\text{O}(^1D)$ с CO_2 в процессе облучения

радиацией с $\lambda = 1470 \text{ \AA}$ $\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ и $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ авторы [17] подтвердили выводы авторов [11] о возможности образования при этом молекул CO_3 . Образование таких молекул допускалось [17а] при обсуждении механизма радиолитического разложения CO_2 .

Образование CO_3 в качестве промежуточного соединения было постулировано авторами [18] при исследовании фотолиза O_2 в CO при 77К радиацией с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, а также авторами [18а] при исследовании фотолиза смесей $\text{CO} + \text{CO}_2$, $\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{CO}_2$ радиацией с $\lambda = 1470 \text{ \AA}$. Наблюдаемая скорость образования CO_3 превышала $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$.

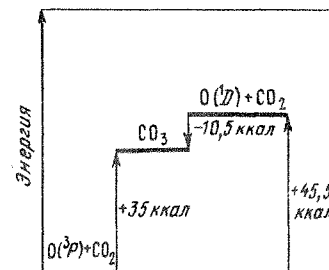


Рис. 1. Энергетика образования CO_3 [13]

Окончательный положительный ответ на вопрос о существовании пероксоугольного ангидрида был получен в конце 1960-х годов, когда он был синтезирован различными способами и идентифицирован спектральными методами. Его можно синтезировать по одному из следующих способов

1) при фотолизе твердого CO_2 при 77К излучением с $\lambda = 1470 \text{ \AA}$; в этих условиях имеют место реакции $\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1D) + \text{CO}$ и $\text{O}(^1D) + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3 + \text{M}$ [19, 20];

2) при фотолизе озона в матрице CO_2 при 50–60К [19, 20], или 60–80 [21] излучением с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, или при фотолизе смесей озона и CO_2 в аргонной матрице [21, 22]; в этих условиях имеют место реакции $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1D) + \text{O}_2$ и $\text{O}(^1D) + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3 + \text{M}$;

3) при радиочастотном разряде газообразного углекислого газа с последующим улавливанием продуктов разряда при 50–70К [19, 20];

4) при фотолизе озона в жидком CO_2 при -45°C излучением с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ [23]; образование CO_3 при этом происходит по тем же реакциям, что и в пункте 2; пероксоугольный ангидрид не реагирует ни с озоном, ни с кислородом, а его неустойчивость обусловлена рекомбинацией $\text{CO}_3 + \text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$;

5) при фотолизе газообразного CO_2 при давлении 1 мм рт. ст. излучением с $\lambda = 1470 \text{ \AA}$ с последующим улавливанием продуктов реакции при 77К [22]; в этих условиях CO_3 образуется по реакции $\text{O}(^1D) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3$. Наличие кислорода в газовой фазе увеличивает выход CO_2 , видимо, вследствие увеличения концентрации $\text{O}(^1D)$, образующегося по реакции $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{O}(^1D)$ [24].

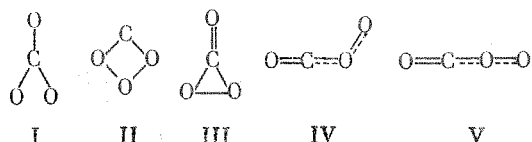
CO_3 устойчив в интервале температур $-196 \div -178^\circ\text{C}$. Продолжительность его жизни, по данным [24], $(4,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Авторы [25], изучавшие фотолиз смесей озона и углекислого газа при -30°C в интервале давлений 69–1725 атм излучением с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, считают, что выход CO_3 в газовой фазе по реакции $\text{O}(^1D) + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3 + \text{M}$ при малых давлениях незначителен.

Таблица 1

Частоты колебания (см⁻¹) изотопных разновидностей CO₃ [19]

Соединение	ν_3	ν_2	ν_4	ν_1				
¹² C ¹⁶ O ₃	568	593	972	1073	1880	2045	3105	3922
¹³ C ¹⁶ O ₃	565	592	947	1074	1835	1991	3050	
¹² C ¹⁸ O ₃	540	562	955	1015	1845	2008	3011	

чительный. Авторы [26] полагают, что при фотолизе CO₂ в присутствии влаги в интервале температур 20–100°C образуется не CO₃, а бикарбонатный радикал HCO₃. Данные ИК-спектрального анализа твердого CO₃, синтезированного по способам 1–3 и 5, представлены в табл. 1. На основании этих данных из возможных структур молекулы CO₃ авторами [19] была выбрана плоскостная структура III C_{2v} с двумя эквивалентными атомами кислорода. Значение характеристических частот ИК-спектров, приведенное в более поздних работах [21, 22, 24], тождественно со значением работы [19]. В статье [27] дается предпочтение формуле IV.



Геометрия и электронное строение молекулы CO₃ с 22 валентными электронами рассмотрены в работе [28], авторы которой тоже приходят к выводу, что ее строение должно быть изображено по типу III с углом ОСО, равным 90°, и расстояниями С=О 1,15 и С–О 1,40 Å. Молекулярная энергия такой конфигурации отвечает значению 454 эВ. Формула III была подтверждена и в работах [29–31].

Фотолизом ($\lambda = 1216$ Å) при 14К твердой CO₂ [32] была получена CO₃ с большим выходом, чем в работе [19]; было уточнено значение $\nu_1 = 1981,3$, а не 2045 см⁻¹ и подтверждено, что структура молекулы CO₃ отвечает типу III. В работе [33] рассчитано, что циклическая структура III более стабильная, чем открытая IV. Разность в энергии составляет 55 ккал/моль. Открытая структура IV имеет более слабую связь О–О, равную ~2 Å, и более низкую энергию диссоциации на CO₂ и O(¹D), равную ~18 ккал/моль.

С помощью спектральных данных оценены [34] следующие термодинамические функции молекулы CO₃ при 298,16 К: ($H_0 - H_0^0$)T = 8,150 кал/град · моль, $-(F_0 - H_0)/T = 50,086$ кал/град · моль, $S^0 = 58,236$ кал/град · моль, $C_p = 8,990$ кал/моль · град.

Интересно отметить, что на основании наблюдений, полученных космическими кораблями "Маринер-5" и "Венера-4", предполагается [35], что в верхних слоях атмосферы Венеры при рекомбинации CO₂ и О образуется неустойчивый комплекс CO₃. Такая гипотеза была выдвинута теми же авторами [36] для верхних слоев атмосферы Марса на основании наблю-

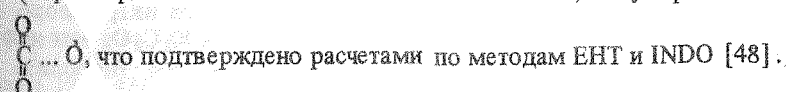
дений, полученных космическим кораблем "Маринер-4". По этом вопросу возникла дискуссия, детали которой освещены в заметках [37, 38].

Кроме молекулы CO₃, существует и анион-радикал CO₃⁻. Он был впервые обнаружен [39] в кристаллах КНСО₃, облученных γ-лучами, затем – при радиолизе этими же лучами водных растворов карбонатов [40, 40a]. Образование CO₃⁻ в этих условиях протекает по реакции OH + CO₃²⁻ → CO₃⁻ + OH⁻. Этот процесс более детально изучен авторами [41].

Дальнейшее окисление CO₃⁻ радикалом OH приводит к образованию аниона HCO₄⁻, который может образовываться и при диспропорционировании 2 CO₃⁻ + H₂O → HCO₄⁻ + HCO₃⁻ [42].

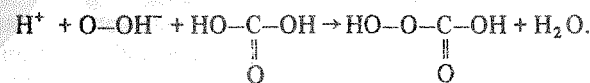
В газовой фазе CO₃ образуется по реакции O⁻ с CO₂ [43] и играет определенную роль в химии D-области ионосферы Земли [44]. В высотных слоях атмосферы Земли имеют место реакции CO₃⁻ + hν → CO₃ + e⁻ и CO₃⁻ · H₂O → CO₃ · H₂O + e⁻ [45, 46].

Анион-радикал CO₃⁻ выделен [47] при соосаждении при 44К смеси Ar : CO₂ : N₂O или Ar : CO : O₂. На основании данных ИК-спектроскопии (характеристических частот 1307 и 1494 см⁻¹) ему приписано строение



В результате анализа равновесий, устанавливающихся между электронами и отрицательными ионами в смесях O₂ + CO₂, авторы [49] пришли к выводу о возможности существования стабильного анион-радикала CO₄⁻, образующегося [50] по реакции CO₂ + O₂⁻ + M → CO₄⁻ + M.

При взаимодействии с водой CO₃ образует нестойкую пероксомонокарбонную кислоту по уравнению реакции CO₃ + H₂O → H₂CO₄. Известно, что слабые кислоты (и, следовательно, H₂CO₄) в растворах перекиси водорода еще более диссоциированы, чем в водных. На этом основании Р. Леблан и М. Целлман [51] рассматривали пероксомоноугольную кислоту как продукт замещения одного атома водорода H₂O₂ кислотным остатком угольной кислоты O=C(OH):



Электронное строение аниона CO₄²⁻ может быть изображено схемой $[:\text{O}: \text{C} : \text{O} : \text{O} : \text{O}:]^{2-}$ [52]. Квантовохимические расчеты по электронной струк-

туре молекулы H₂CO₄ приведены в статье [53]. Молекула H₂CO₄ получается наиболее устойчивой при величине перекисного плоскостного угла 40–50°. Расчет орбитальной заселенности в H₂CO₄ показал, что перекисная связь образуется в результате перекрывания орбиталей 2p_z – 2p_z и 2s – 2p_z и имеет σ-характер. Энергия разрыва перекисной связи оценена в 28 ккал/моль.

На полярограммах водных растворов, содержащих одновременно CO₂ и O₂ или H₂O₂, а также водных растворов K₂C₂O₆ наряду с известными волнами, отвечающими двум ступеням восстановления кислорода, автора

23. *More W. de, Jacobsen C.* Formation of carbon trioxide in the photolysis of ozone. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 2935–2938.
24. *Arvis M.* Existence de l'espèce CO_3 en phase gazeuse par photolyse de CO_2 a 147 nm: Duree de vie de CO_3 . — J. chim. phys., 1969, t. 66, p. 517–521.
25. *More W.B. de, Dede C.* Pressure dependence of carbon trioxide formation in the gas-phase. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2621–2625.
26. *Sethi D.S.* Photolysis of CO_2 in far ultraviolet. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 3669–3672.
27. *La Bonville P.* Normal analysis on the neutral CO_3 and SO_4 molecules. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, p. 1477–1478.
28. *Gimarc B.M., Chou T.S.* Geometry and electronic structure of carbon trioxide. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 4043–4047.
29. *Olsen J., Burnelle L.* Molecular geometry and electronic structure of carbon trioxide. — J. Amer. Chem. Soc. 1969, vol. 91, p. 7286–7290.
30. *Cornille M.* Ab initio calculation of the structure of CO_3 molecule. — Chem. Phys. Lett., 1970, vol. 6, p. 253–254.
31. *Sabin J.R.* Theoretical study of the structure and properties of carbon trioxide. — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 11, p. 593–594.
32. *Jacox M.E.* Infrared spectrum and structure of the species CO_3 . — J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 919–926.
33. *Pople J.A.* The structure of carbon trioxide. — J. Comput. Chem., 1980, vol. 1, p. 199–203.
34. *Nagarian G.* Mittlere Schwimmungsamplituden der Bassiasen-Morino Schreimpfungseffekt und thermodynamische Groessen einiger isotopmarkiert Molekule des Kohlen-trioxid. — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 473–483.
35. *Mc Elroy M.B., Hunden D.M.* The upper atmosphere of Venus. — J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, p. 1513–1521.
36. *McElroy M.B., Hunden D.M.* Photochemistry of CO_2 in the atmosphere of Mars. — J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, p. 1188–1201.
37. *More M.B. de.* The efficiency of CO_3 formation in the Mars and Venus atmospheres. — J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, p. 4898–4899.
38. *Hunden D.M., McElroy M.B.* Reply. — J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, p. 4900.
39. *Chantray G.W.* The structure, electron resonance and optical spectra of trapped CO_3^- and NO_3^- . — Mol. Phys., 1962, vol. 5, p. 589.
40. *Weeks J.L., Rabani J.* The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, p. 2100–2106.
- 40a. *Adams G.E., Boag J.W.* Spectroscopic studies of reactions of the OH radical. — Proc. Chem. Soc., 1964, p. 112.
41. *Behar D., Czapski G.* Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2206–2210.
42. *Haisinski M.* Radiolys de solutions alcaline et neutres. — J. chim. phys., 1966, t. 63, p. 705–715.
43. *Fergusson E.E.* Thermal energy negative ion-molecule reactions. — Accounts Chem. Res., 1970, vol. 3, p. 402–408.
44. *Arnold F.* Negative ions in the lower ionosphere. A mass-spectrometric measurement. — J. Atmos. and Terr. Phys., 1971, vol. 33, p. 1169–1175.
45. *Burt J.A.* Photodetachment cross section for CO_3^- and its first hydrate. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 4649–4650.
46. *Fergusson E.E.* Comment on photodetachment cross section for CO_3^- and its first hydrate. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 53, p. 1565–1566.
47. *Jacox M.E.* Matrix isolation study of the vibrational spectrum and structure of the CO_3^- radical anion. — J. Mol. Struct., 1974, vol. 52, p. 363–379.
48. *So S.P.* Ground electronic state and geometry of the CO_3^- radical anion. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II, 1976, vol. 72, p. 646–649.
49. *Pack J.L., Phelps A.V.* Electron attachment and detachment. II. Mixtures of O_2 and CO_2 and of O_2 and H_2O . — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 4317–4329.
50. *Moruzzi J.L., Phelps A.V.* Survey of negative ion-molecule reactions in O_2 , CO_2 , H_2O mixtures of these gases at high pressure. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 4617–4627.
51. *Le Blanc R., Zellman M.* Beitrag zur Aufklärung der Konstitution der Persalze unter besonderer Berücksichtigung der Percarbonate und Perborate. — Ztschr. Elektrochem., 1923, Bd. 29, S. 179–187, 192–198.
52. *Caven H., Lander Th.* Systematic inorganic chemistry. L.: Backie, 1952. p. 546 p.
53. *Потемская А.П., Кругляк Ю.А.* Электронная структура и реакционная способность пероксомоноугольной и пероксомоноуксусной кислоты. — Укр. хим. журн., 1971, т. 37, с. 303–308.
54. *Rysselberghe P. van.* Polarographic observations on percarbonic acids. — J. Phys. Colloid Chem., 1950, vol. 54, p. 754–763.
55. *Прокопчик А.Ю., Вахьялис А.И.* Электрохимические свойства пероксокарбонатов. — В кн.: Химия перекисных соединений / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 150–155.
56. *Вахьялис А.И., Прокопчик А.Ю.* Полярографическое исследование пероксокарбонатов. — Тр. АН ЛитССР. Сер. Б, 1963, т. 2 (33), с. 75–87.
57. *Вахьялис А.И.* Исследование свойств пероксокарбонатов и пероксофосфатов в водных растворах: Автореф. дис. . . канд. хим. наук. Вильнюс: Вильнюс. ун-т, 1963. 19 с.
58. *Schmidt K.* Anwendung elektrischen Leitfaehigkeitmessungen zum Studium des Radiolys des Wassers. — Ztschr. Naturforsch. B, 1964, Bd. 26, S. 206–217.
- 58a. *Navarro J.A., de la Rosa F.* Carbon dioxide mediated decomposition of hydrogen peroxide in alkalyne solutions. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I, 1984, vol. 80, p. 249–253.
59. *Менделеев Д.И.* Основы химии. Изд. 5-е. СПб., 1889. 780 с.
60. *Glidewell C.* Structure and conformation in molecular peroxides. — J. Mol. Struct., 1980, vol. 67, p. 35–44.

Глава вторая

ПЕРОКСОГИДРОКАРБОНАТЫ

Пероксомоноугольная кислота H_2CO_4 образует кислые и средние соли. Кислые соли MHSO_4 , или, точнее, MSO_2HO_2 (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), принят называть [1] пероксогидрокарбонатами. В более ранних публикация [2, 3] они были названы пероксбикарбонатами, что может создать путаницу с термином "пероксодикарбонат", принятом для обозначения соли пероксодикарбоновой кислоты $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Пероксогидрокарбонат лития не выделен [4], так как он при образовании сразу разлагается, по-видимому, по уравнению реакции $2\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Неустойчивость пероксодикарбоната лития согласуется с известным фактом, что в отличие от других щелочных металлов гидрокарбонат LiHCO_3 нестойкий. Неизвестны и пероксогидрокарбонаты щелочноземельных металлов.

Пероксогидрокарбонат натрия $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В литературных источниках, опубликованных до 1963 г. [4–7], приводятся данные о том, что при насыщении углекислым газом соединения $\text{NaOH} \cdot \text{aq}$ и $\text{NaOON} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}_2$ при отрицательных температурах было получено соединение $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{aq}$. Следует, однако, отметить, что существование гидроперекиси натрия NaOON или ее аква- и пероксисольватов в твердом виде современными методами исследования не доказано [8 с. 23–24], и авторы [4–7] удовлетворялись данными химического анализа. Однозначно доказано [9, 10] наличие гидропероксильного иона HO_2^- и

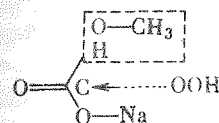
следовательно, гидроперекиси в растворах перекиси водорода, содержащих гидроокись щелочного металла, и, в частности, в водных растворах, где соотношение $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1$ [9, 10]. Следовательно, в растворе устойчивой является гидроперекисная форма. В твердом состоянии, по тем же данным [9, 10] устойчивой является пероксисольватная форма $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. Последние соединения можно рассматривать как димеры NaOON и $\text{NaOON} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$.

Наиболее убедительно существование пероксогидрокарбоната NaHCO_4 .

H_2O было доказано Т.П. Фирсовой, которая синтезировала его в чистом виде по реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определила его основные физико-химические свойства [2, 3].

Способ синтеза $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ защищен авторским свидетельством [10а] и состоит в следующем. При сливании концентрированных растворов гидроокиси натрия и перекиси водорода, взятых в соотношении $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 \pm 1,5 : 10$, при температуре $0 \div -20^\circ\text{C}$ происходит выпадение белого кристаллического осадка состава, близкого к формуле $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Обработка углекислым газом смеси осадка и маточного раствора приводит сначала к растворению исходного перекисного соединения, а затем, через 20–25 мин, — к образованию новой фазы. Данные химического анализа показывают, что состав ее отвечает соединению $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащему 26,3 мас.% Na_2O , 13,6 мас.% активного кислорода и 22,9 мас.% воды (конституционной + кристаллизационной) с некоторым отклонением в отдельных случаях по содержанию воды [11, 11а]. При более длительном, чем 20–25 мин, времени пропускания углекислого газа наступает разложение пероксогидрокарбоната с превращением его в бикарбонат. Попытки получить безводный пероксогидрокарбонат этим способом не увенчались успехом. Дегидратация его над осушителями при 0°C сопровождается одновременной потерей части активного кислорода, а также углекислого газа. Однако если вести реакцию, подвергая карбонатации¹ при -10°C суспензию 75%-ного исходного перекисного соединения натрия в 75%-ном этиловом спирте, получаемый продукт вместо 1 моля содержит 0,3–0,4 моля кристаллизационной воды [4, 6]. Такому примерно составу отвечает продукт, получаемый при реакции алкилкарбоната натрия с перекисью водорода $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ [12]. Этим же способом ранее [4] был получен $\text{KHCO}_4 \cdot \text{aq}$. Автор [12] эту реакцию рассмат-

ривает как реакцию кислотного омыления. Она наступает с установлением водородных связей по схеме



На основании данных влияния разведения на выход и состав осадка, полученного по [11], было рассчитано, что растворимость $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде при 0°C составляет около 22 мас.%. Были изучены некоторые другие физико-химические свойства $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного при карбонатации растворов гидроокиси натрия в перекиси водорода. Термограмма этого соединения [11, 11а] имеет два эндотермических эффекта и экзотермический эффект между ними. При первом эндотермическом эффекте, начинающемся около 65°C , имеет место выделение половины активного кислорода, половины углекислого газа и около 25 мас.% воды. Остаток после нагревания до 80°C отвечает составу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. Экзотермический эффект между 80 и 100°C отвечает разложению присоединенной перекиси водорода, а второй эндотермический эффект при 100°C — выкипанию воды. По всей вероятности, при нагревании до 80°C $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет место реакция $2 \text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{O}_2$. Действительно, по данным патента [12а], если напылять в реактор не холодный, а теплый раствор NaOH и раствор перекиси водорода, имеющий комнатную температуру, и одновременно пропускать воздух, обогащенный углекислым газом, получают не $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$.

Кристаллы $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ анизотропны, имеют форму игл с косым и прямым погасанием; отсюда следует принадлежность их к моноклинной сингонии [2]. В восходящем свете кристаллы дают фигурку, характерную для оптических двухосных кристаллов. Показатели преломления $N_p = 1,399$, $N_m = 1,477$, $N_g = 1,533$ [2]. Плотность D_4^{20} , измеренная в бензоле, керосине и толуоле, равна $1,955 \text{ г/см}^3$ [2]. Молекулярная рефракция равна $17,00 \text{ см}^3/\text{г-ат}$; значение R аниона (среднее) равно $13,13 \pm 0,03 \text{ см}^3$ [2]. В табл. 2 приведены рентгенографические данные для $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KHCO_4 . Принадлежность кристаллов к наиболее низкой сингонии делает невозможным расчет параметров их элементарных ячеек по этим данным.

Кристаллы $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ исследовались методом ЯМР [3]. Значения ширины линии $\Delta H = 2,4 \pm 0,2 \text{ Гс}$ и второго момента $S = 20 \pm 2 \text{ Гс}^2$ подтвердили, что протон находится в составе пероксо-аниона HCO_4^- , а не кристаллизационной перекиси водорода, если предположить, что соединению отвечает не формула $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а его димерная формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_8$, т.е. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Авторами [13] были сняты ИК- и КР-спектры соединения $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного при карбонатации 50 мл 50%-ного раствора перекиси водорода при -20°C , к которому был добавлен по каплям раствор гидроокиси натрия, содержащий 2,8 г NaOH в 10 мл воды. Значения характеристических частот и линий спектров представлены в табл. 3.

Авторы [13] высказали предположение, что соединение $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могло бы быть описано димерной формулой $\text{Na}_2[\text{C}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{O})_2]$

¹ В русской химической литературе слово "карбонизация" употребляется равнозначно как для обозначения процесса превращения какого-либо вещества в уголь (обугливание), так и для обозначения процесса образования карбонатов при действии углекислого газа на какое-либо вещество. Употребление слова "карбонизация" в первом случае правильно (см.: Словарь иностранных слов / Под ред. И.В. Лехина и Ф.Н. Петрова. М.: Гос. изд-во иностр. и нац. словарей, 1954, с. 307). Во втором случае употребление этого слова неправильно. В английской, немецкой, французской и итальянской химической литературе для второго случая применяются термины "carbonatation", "Karbonatation", "carbonatation", "carbonatazione" (см. соответственно: Англо-русский химико-технологический словарь / Под ред. К.М. Герцфельда. М.: Гос. изд-во тех. теорет. лит. 1953, с. 125; Немецко-русский химический словарь / Под ред. В.В. Михайлова. М.: Сов. энцикл., 1966, с. 351; Французско-русский химико-технологический словарь / Под ред. Д.М. Сандомирского. М.: Сов. энцикл., 1969, с. 169; Итальянско-русский химико-технологический словарь / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Сов. энцикл., 1966, с. 90). Автор настоящей книги применяет здесь и дальше для второго случая правильный термин — "карбонатация".

Таблица 2

Данные рентгенографического исследования соединений KHCO_4

$\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]		KHCO_4 [17]**		$\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]		KHCO_4 [17]*	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
сл.	3,34	с.	3,58	о.сл.	1,56	ср.	1,82
сл.	3,09	о.сл.	3,22	о.сл.	1,50	ср.	1,77
сл.	2,86	о.сл.	3,00	сл.	1,43	ср.	1,73
о.с.	2,58	с.	2,91	сл.	1,37	о.сл.	1,68
о.сл.	2,42	с.	2,77	о.сл.	1,31	о.сл.	1,65
с.	1,96	сл.	2,34	о.сл.	1,19	сл.	1,60
о.сл.	1,89	сл.	2,25	сл.	1,16	о.сл.	1,50
о.сл.	1,79	сл.	2,18	сл.	1,06	о.сл.	1,40
сл.	1,71	сл.	2,10	сл.	1,04	о.сл.	1,30
о.сл.	1,65	ср.	2,00	о.сл.	1,01	о.сл.	1,15
о.сл.	1,58	о.сл.	1,93				

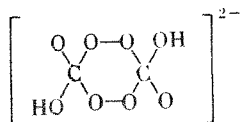
* Описание соединения KHCO_4 см. ниже.

Таблица 3

Колебательные спектры (см^{-1}) $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13]

ИК	КР	Отнесение	ИК	КР	Отнесение
3504 } о.с.	3530 сл.	$\nu (\text{O}-\text{H}) \text{H}_2\text{O}$	1435 о.с.		ООН (деформ.)
3380 } о.с.	3365		1338 } о.с.	1357 сл.	$\text{C} \dots \text{O}$
3080 } о.с.			1310 } о.с.	1308 ср.	
3000 } о.с.	3100 о.сл.		970	986 ср.	
2810 } сл.	2835 о.сл.		885 с.	886 сл.	О-О
1770 } о.с.	1730 сл.	$\text{C} \dots \text{O}$	798 } с.		CO_2 (деформ.)
1685 } о.с.			762 } о.сл.		
1630 с.		H_2O (деформ.)	715 сл.	724 ср.	CO_3 (деформ.)
				592 сл.	
				562 ср.	OCO_2 (деформ.)

с шестичленным циклом

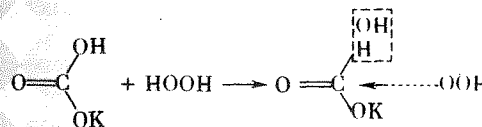


т.е. формулой, подобной той, что была предложена автором [14] на основании рентгеновских данных для пероксобората натрия $\text{Na}_2 [\text{B}_2 (\text{O}_2)_2 (\text{OH})_4]$. На самом деле анионы $[\text{C}_2 (\text{O}_2)_2 (\text{OH})_2 (\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{B}_2 (\text{O}_2)_2 (\text{OH})_4]^{2-}$ квазиизoeлектронные, однако значения колебательных спектров последнего [15] значительно отличаются от первого. Истинное строение аниона HCO_4^- будет описано ниже при обсуждении строения KHCO_4 .

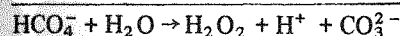
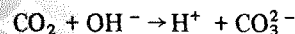
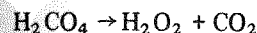
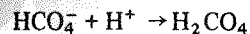
Пероксогоидрокарбонат калия KHCO_4

Авторы [6] предположили, что такое соединение может образовываться при гидролизе пероксодикарбоната калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, но не выделили его. Авторами [4, 12] KHCO_4 был синтезирован при реакции метилкарбоната калия, растворенного в метиловом спирте, с 30%-ным раствором перекиси водорода при -10°C и содержал около 0,3 моля воды. Авторы [4] синтезировали его пропусканием углекислого газа при -10°C через спиртовую суспензию маслообразного продукта, получаемого при взаимодействии 30%-ного раствора перекиси водорода и этилата калия, растворенных в этиловом спирте. В этом случае пероксогоидрокарбонат содержал 1 моль воды. С содержанием 0,3 моля воды пероксогоидрокарбонат был получен в водной среде [10а, 16] при пропускании углекислого газа при $0 \div -20^\circ\text{C}$ через раствор, содержащий KOH и H_2O_2 в соотношении 1 : 1. По истечении 80 мин от начала опыта твердая фаза отделялась от маточного раствора фильтрованием и после промывания этиловым спиртом и сушки воздухом в течение 15 мин анализировалась. Данные химического анализа были близкими и рассчитанными для KHCO_4 : 40,6 мас.% K_2O , 37,9 мас.% CO_2 , 13,8 мас.% активного кислорода.

KHCO_4 был получен [17] также при взаимодействии гидрокарбоната калия при $0 \div -10^\circ\text{C}$ с перекисью водорода концентрации более 46 мас.%. Способ защищен авторским свидетельством [18]. Гидрокарбонат натрия в сопоставимых условиях образует пероксисольват $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ [11а]. Образование KHCO_4 в данном случае происходит, по-видимому, по реакции, аналогичной его образованию из алкилкарбонатов:



По наблюдениям автора [19] гидролиз KHCO_4 и других пероксогоидрокарбонатов можно описать следующими уравнениями реакций:



Скорость гидролиза в большей степени зависит от кислотности раствора, и при $\text{pH } 14,77$ (концентрация $\text{KOH } 1 \text{ M}$) $k = 0,0255 \text{ мин}^{-1}$.

Весьма обстоятельно реакции, протекающие в системе $\text{MOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), были рассмотрены и объяснены Т.П. Фирсовой [1]. Анион HCO_4^- может образовываться в зависимости от условий двумя путями. По первому — "вследствие атаки нуклеофильным реагентом HO_2^- углеродного ядра CO_2 , ставшего доступным благодаря электрополярному смещению π -оболочки. В результате атаки нуклеофильного реагента завершается его присоединение и образуется новая σ -связь с углеродом, ранее связанным σ -связью". В этом случае "образование аниона HCO_4^- из CO_2 и HO_2^- является частным случаем реакции нуклеофильного присоединения

Таблица 4

Колебательные спектры (см⁻¹) КНСО₄ [21]

ИК	КР	Отнесение	ИК	КР	Отнесение
3030					
2700	2730	ν_1 (ОН) (вал.)	853/825		
1680		ν_2 (C=O) (асим. вал.)	795/782		
1492		ν_3 (ООН) (деформ.)	692	701	ν_7 (CO ₂) (деформ.)
1286	1273	ν_4 (C=O) (сим. вал.)	605/575	577	ν_{11} (CO ₂) (деформ.)
955/945	961/942	ν_5 (C=O) (вал.)	450		ν_8 (OCO ₂) (деформ.)
910		ν_{10} (ОН) (крут.)	417		ν_9 (COO) (деформ.)
	906			360	ν_{12} (C—O) (крут.)
882	884	ν_6 (O—O) (вал.)		300	
	869				

типа А и объясняет исключительную неустойчивость пероксомоноугольной кислоты; как правило, реакции подобного типа легко обратимы". По второму пути анион НСО₄⁻ может образовываться "вследствие окисления возникшего первоначально аниона НСО₃⁻, которое идет без разрыва валентной связи в О—О-группе, по пути нуклеофильного замещения гидроксильной группы на гидропероксильную. Эта реакция идет без промежуточной стадии как бимолекулярное взаимодействие нуклеофила с субстратом и относится к типу SN²".

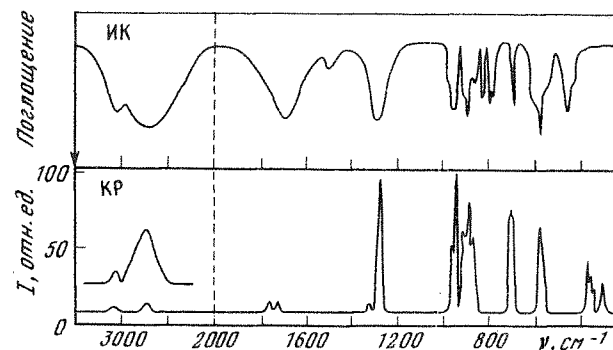
В определенных условиях, при отношении МОН : Н₂О₂, большем, чем в случае образования пероксогидрокарбонатов, совместная кристаллизация одновременно образующихся солей МНСО₃ и МНСО₄ по реакции МНСО₃ + МНСО₄ → М₂С₂О₆ + Н₂О приводит к образованию средних солей пероксодикарбоновой кислоты — пероксодикарбонатов, синтез и физико-химические свойства которых будут описаны в главе четвертой.

Термограмма КНСО₄ имеет два эффекта: экзотермический при 60–80°С, отвечающий разложению соли с выделением всего активного кислорода, и эндотермический при 185–200°С, отвечающий разложению гидрокарбоната [16, 17]. В табл. 2 приведены рентгенографические данные для порошкограмм КНСО₄ [17].

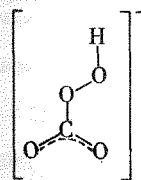
Кристаллы КНСО₄ имеют прямое погасание. По данным кристаллооптических исследований [2], их симметрия могла бы быть ромбической или моноклинной, но первая более вероятна. Плотность 2,080 г/см³ определена [2] пикнометрическим методом с применением бензола, фракции керосина с т. кип. 174–188°С и толуола и проверена также методом гидростатического взвешивания. Показатели преломления: $N_p = 1,436$, $N_m = 1,458$, $N_g = 1,508$. Молекулярная рефракция $R = 15,40$ см³/г-ат, значение R аниона $13,13 \pm 0,03$ см³ [2].

Электроннографическое исследование установило принадлежность кристаллов к ромбической сингонии. Параметры примитивной ромбической элементарной ячейки: $a = 11,32$, $b = 3,25$, $c = 10,5$ Å; $Z = 4$; пр. гр. C_{2v}^4 [20].

Кристаллы КНСО₄ исследовались методом ЯМР [3]. Значения ширины линии $\Delta H = 2,3 \pm 0,2$ Гс и второго момента $S = 2 \pm 0,3$ Гс² позволяют утверждать, что ни перекись водорода, ни вода не входят в состав соединения.

Рис. 2. Колебательные спектры КНСО₄ при температуре жидкого азота [21]

На основании 12 основных частот ИК-спектра и линий КР-спектра [21], приведенных в табл. 4 и на рис. 2, которые были подтверждены в работе [13], для аниона НСО₄⁻ установлена плоскостная конфигурация



с симметрией C_s . Расстояние О—Н ~ 1,4 Å, расстояние ОН...О 2,64 Å. В ИК-спектре область О—Н подобна той же области в КНСО₃ и NaНСО₃. Возможно, что анион НСО₄⁻ в твердом состоянии значительно полимеризован, как это имеет место в структуре КНСО₃ [22].

Свежеприготовленные образцы КНСО₄ дают очень слабый сигнал ЭПР. Когда соль выдержана в сухой атмосфере при -20°С, она начинает приобретать оранжевый цвет. Цвет становится интенсивнее при комнатной температуре. Окраска, по данным [13], вызвана образованием анионов О₃⁻. Порошковая и ИК-спектры частично разложившихся образцов указывают на наличие К₂С₂О₆, что наблюдалось и авторами [16].

Пероксогидрокарбонат рубидия RbНСО₄

Впервые соединение было получено авторами [4] при -10°С насыщением углекислым газом спиртовой суспензии продукта взаимодействия гидроокиси рубидия и 30%-ной перекиси водорода, взятых в мольном соотношении 1 : 1. В водной среде оно было получено [23] пропусанием при -10°С углекислого газа в смесь, содержащую 64%-ный раствор гидроокиси рубидия и 80%-ный раствор перекиси водорода, взятых в мольном соотношении 1 : 1. После отделения осадка от маточного раствора фильтрованием, промывки абсолютным этиловым спиртом и этиловым эфиром и сушкой в вакуум-эксикаторе над перхлоратом магния при -8°С химический анализ показал состав, близкий к теоретическому для соединения RbНСО₄: 57,52 мас.% Rb₂O, 27,08 мас.% CO₂, 9,84 мас.% активного кислорода, 5,54 мас.% воды (по разности).

Методом ДТА показано, что при 80°С. RbHCO_4 разлагается с экзотермическим эффектом с выделением всего активного кислорода и половины CO_2 по уравнению реакции $2\text{RbHCO}_4 \rightarrow \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Плотность, определенная пикнометрическим методом в толуоле, равна 2,56 г/см³ [23]. Спектр ЯМР представляет собой синглет. Ширина сигнала $\Delta H = 2,7 \pm 0,1$ Гс и значение второго момента $S = 2,8 \pm 0,3$ Гс² говорят в пользу представленной выше химической формулы [23].

Пероксогидрокарбонат рубидия при реакции с КJ выделяет иод [29] в количестве, эквивалентном 1/3 содержания активного кислорода согласно уравнению реакции $3\text{RbHCO}_4 + \text{KJ} \rightarrow \text{J}_2 + \text{RbHCO}_3 + \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Закономерности образования и физико-химические свойства пероксокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. — В кн.: Неорганические перекисные соединения / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 101–109.
2. Сокол В.И., Филатов Е.Я., Фирсова Т.П. Рефрактометрические и рентгенографические данные для пероксобикарбонатов натрия и калия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1163–1165.
3. Квилидзе В.И., Фирсова Т.П. Ядерный магнитный резонанс пероксобикарбонатов натрия и калия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1714–1717.
4. Partington J.R., Fathallah A.H. Inorganic peracids. 2. The alkali percarbonates. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1934–1943.
5. Wolfenstein R., Peltner E. Zur Kenntniss ueberkohlen-saurer Salze. — Berichte, 1908, Bd. 41, S. 280–297.
6. Le Blanc R., Zellman M. Beitrag zur Aufklärung der Konstitution der Persalze unter besondere Berücksichtigung der Percarbonate und Perborate. — Ztschr. Elektrochem., 1923, Bd. 29, S. 179–187, 192–198.
7. Riesenfeld E., Mau A. Isomere Percarbonate. — Berichte, 1911, Bd. 44, S. 3595–3606.
8. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 159 с.
9. Simon A., Uhlig U. Zur Kenntniss ammoniakalischen Hydroperoxyds Loesungen und der Struktur von $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_3$. — Berichte, 1955, Bd. 85, S. 977–992.
10. Simon A., Kriegeman K. Zur Konstitution der Ammoniumhydroperoxyd. — Naturwissenschaften, 1959, Bd. 42, S. 14–15.
- 10a. А.с. 141853 (СССР). Способ получения истинных перкарбонатов щелочных металлов / Т.П. Фирсова; Опубл. в Б.И., 1961, № 20, с. 17.
11. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Синтез пероксокарбонатов натрия. — Журн. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 278–284.
- 11a. Фирсова Т.П., Сокол В.И. Взаимодействие бикарбоната натрия с перекисью водорода и некоторые свойства соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1941–1944.
12. Masaguer J.R. Perhidrato-carbonatos y percarbonatos de los metales alcalinos. 3. Monopermonocarbonatos. — An. Real soc. esp. fis. y quim. B, 1956, vol. 52, p. 325–330.
- 12a. Выложенная заявка 2441014 (France). Sodium percarbonate manufacture by spray drying / P. Mellar. Publ. 1975, Cl. CO1 B.
14. Jones D.F., Griffith W.P. Alkali metal percarbonates. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, p. 2528–2532.
14. Hanson A. On the crystal structure of hydrated sodium peroxoborate. — Acta chem. scand., 1961, vol. 15, p. 934–935.
15. Sommer U., Heller G. Die Pehydrolyse von Borsaurermethylester in Gegenwart von Kalium- oder Natrium-ter-butylat in organischen Loesungsmittel. — J. Nucl. and Inorg. Chem., 1972, vol. 34, p. 2713–2720.
16. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Синтез пероксокарбонатов калия. — Журн. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 1066–1071.
17. Фирсова Т.П. Исследование взаимодействия бикарбоната калия с перекисью водорода. — Журн. неорган. химии, 1969, т. 15, с. 22–25.
18. А.с. 199109 (СССР). Способ получения пероксокарбоната калия / Т.П. Фирсова; Опубл. в Б.И., 1967, № 15, с. 22.
19. Вайсхлис А.И. Исследование свойств пероксокарбонатов и пероксофосфатов в водных растворах: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. Вильнюс: Вильн. ун-т, 1963. 19 с.
20. Филатов Е.Я. Исследование физико-химических свойств пероксокарбонатов щелочных металлов: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1970. 17 с.
21. Giguère P.A. Etude spectroscopique des dérivés du peroxyde d'hydrogene. 5. Les percarbonates KHCO_4 et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 1472–1477.
22. Isamu N. The crystal structure of potassium bicarbonate. — Acta crystallogr., 1952, vol. 5, p. 292.
23. Фирсова Т.П., Филатов Е.Я., Квилидзе В.И. Синтез пероксогидрокарбоната рубидия и исследование его методом ЯМР. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1565–1567.

Глава третья

ПЕРОКСОМОНОКАРБОНАТЫ

Из средних солей $\text{M}_2[\text{CO}_2(\text{O}-\text{O})]$ пероксомонокарбонатовой кислоты наиболее полно охарактеризована соль $\text{Li}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для натрия, калия, аммония и щелочноземельных металлов в литературе приведены лишь данные об их получении без строгой физико-химической характеристик свойств и строения.

Пероксомонокарбонат лития $\text{Li}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В работе [1] сообщалось о получении моногидрата пероксомонокарбоната лития при действии углекислого газа на тригидрат монопероксисольвита перекиси лития $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или на $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{aq}$. Однако индивидуальность $\text{Li}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подверглась сомнению [2], так как на рентгенограммах препаратов, полученных по [1], проявлялись лишь линии карбоната лития и исходного вещества. Моногидрат пероксомонокарбоната лития был получен авторами [3] по следующей прописи.

Через раствор перекиси водорода концентрации 36–60 мас. %, охлажденной до температуры $0 \div -10^\circ\text{C}$, пропускали ток углекислого газа одновременно вносили небольшими порциями рассчитанное количество порошкообразной гидроокиси лития. После внесения последней порции гидроокиси пропускание углекислого газа продолжалось еще 10–15 мин так что процесс синтеза занимал 90–120 мин. Твердую фазу отделяли с маточного раствора фильтрованием и промывали охлажденным этиловым спиртом и этиловым эфиром. По данным химического анализа (27,70 мас. Li_2O , 14,83 мас. % активного кислорода, 40,79 мас. % CO_2 и 16,68 мас. H_2O (по разности)), ее состав был близок к расчетному для соединения $\text{Li}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Описанный выше способ получения пероксомонокарбоната лития защищен авторским свидетельством [4]. Строение этого соединения

Таблица 5

Колебательные спектры (см⁻¹) гидрата пероксомонокарбоната лития [5]

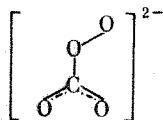
Li ₂ ¹² CO ₄ · H ₂ O		Li ₂ ¹³ CO ₄ · H ₂ O		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	
3420 о.с.		3420 о.с.		ν (O—H) H ₂ O
3340 о.с.		3340 о.с.		
1660 о.с.		1660 о.с.		δ (НОН) H ₂ O
1605 о.с.		1580 о.с.		C=O (вал.)
1350 о.с.	1344 ср.	1330 о.с.	1313 ср.	C...O (вал.)
1035 ср.	1042 ср.	1030 с.	1039 ср.	C—O (вал.)
897 с.	902 о.с.	897 с.	900 о.с.	O—O(вал.)
822 ср.		800 ср.		CO ₂ (деформ.)
735 ср.	740 ср.	730 ср.	736 ср.	CO ₂ (деформ.)
	606 ср.		604 ср.	OCO ₂ (деформ.)

как моногидрата пероксомонокарбоната, а не эквивалентного ему по составу гипотетического соединения Li₂CO₃ · H₂O₂ подтверждено методом ЯМР. Спектр ЯМР полученного соединения представляет собой синглет с шириной линии поглощения ΔH = 14,43 Гс и значением второго момента S = 25,75 Гс², характерными для протонов, входящих в состав кристаллизационной воды.

Гидролиз моногидрата пероксомонокарбоната лития сопровождается в начальной стадии одновременной потерей активного кислорода и некоторого количества углекислого газа, что указывает на промежуточное образование неустойчивой пероксомоноугольной кислоты.

Термическое разложение Li₂CO₄ · H₂O при скорости нагревания 5–6 град/мин начинается при 80°C, сопровождается экзотермическим эффектом и подчиняется уравнению Li₂CO₄ · H₂O → Li₂CO₃ + ½ O₂ + H₂O. Эндотермический эффект на кривой нагревания при 100°C отвечает выкипанию воды.

Колебательные спектры гидрата пероксокарбоната лития с ¹²C и ¹³C, по данным [5], приведены в табл. 5. Рентгенофазовый анализ образцов, использованных для спектральных исследований, показал отсутствие в них карбоната, гидроокиси и перекиси лития. Отсутствие в соединении кристаллизационной перекиси водорода доказано отсутствием в ИК-спектре ее характеристических частот и наличием полос 3420, 3440 и 1660 см⁻¹, характерных для кристаллизационной воды. На основании данных табл. 5 для CO₄²⁻ предложено [5] строение бидентатного комплексного аниона:



Соль проявляет очень слабый сигнал ЭПР, интенсивность которого увеличивается при нагревании ниже 120°C.

Пероксомонокарбонаты Na₂CO₄, K₂CO₄ и (NH₄)₂CO₄

В одном из патентов начала века [5a] было заявлено, что при действии углекислого газа на октагидрат перекиси натрия по реакции Na₂O₂ · 8H₂O + CO₂ → Na₂CO₄ + 8H₂O образуется монопероксокарбонат натрия. В Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР было доказано, что при длительном взаимодействии углекислого газа с Na₂O₂ · ас или KO₂ при температурах, близких к 0°C, образуются соли пероксодикарбоновой кислоты Na₂C₂O₆ или K₂C₂O₆. Этому вопросу посвящена следующая глава. Если прекратить процесс карбонатации, не доводя его до получения указанных солей, можно получить соединения Na₂CO₄ · 1,5 H₂O и K₂CO₄ [6, 7]. Однако, поскольку эти продукты не охарактеризованы никакими методами, кроме химического анализа, по всей вероятности, они не представляют собой индивидуальных соединений, а являются смесями непрореагировавших исходных веществ и карбоната. Относительно Na₂CO₄ в работе [8] было ошибочно заявлено о возможности его образования по реакции COCl₂ + 2Na₂O₂ → 2NaCl + Na₂CO₄ + ½ O₂, но в работе [9] было доказано, что реакция протекает иначе: COCl₂ + Na₂O₂ → 2NaCl + CO₂ + ½ O₂.

Соединение (NH₄)₂CO₄ · H₂O разлагается полностью с экзотермическим эффектом при 45°C [10]; твердый остаток не образуется в связи с тем, что при этой температуре как карбонат, так и бикарбонат аммония термически неустойчивы. Подробности о синтезе соединения не приводятся, но по-видимому, оно было получено при низкотемпературной карбонатации смеси растворов аммиака и перекиси водорода. Интересно было бы исследовать и процесс карбонатации соединения NH₄OOH, единственно известной твердой неорганической гидроперекиси [11, с. 147–150].

Пероксомонокарбонаты щелочноземельных элементов

CaCO₄ · 2H₂O получен следующим образом [12]: к 25%-ному водному раствору аммиака осторожно при 0°C приливали 71%-ный раствор перекиси водорода, а затем насыщенный раствор хлористого кальция. В эту смесь в течение 30 мин пропускали двуокись углерода. Аммиак брали в некотором избытке, а перекись водорода — 1,5 моль на 1 моль гидроокиси кальция. Осадок после фильтрования промывали этиловым спиртом и этиловым эфиром и сушили над пятиокисью фосфора в вакуум-эксикаторе при 0°C. Данные анализа в пересчете на формулу CaCO₄ · 2H₂O показали, что можно получить 90%-ный продукт. Способ защищен авторским свидетельством [4].

Удельный вес этого продукта, определенный в толуоле, равен 2,11 г/см³. Рентгенофазовый анализ показал отличие его от CaCO₃ и Ca(OH)₂. Продукт разлагается экзотермически при 50–55°C. Удаление воды имеет место при 85–110°C. Остатком разложения является карбонат кальция.

Кинетика термического разложения CaCO₄ · 2H₂O была исследована в экзотермических условиях при 52, 60 и 68°C методом волюмометрии [12]. Ход кинетических кривых указывает на топочимический характер процесса. Приближенные значения констант скорости процесса k, рассчитанные

Таблица 6

ИК-спектры пероксокарбонатов платины и палладия (см^{-1})

Соединение	ν_1 (C—O)	ν_s (as) (C—O)	ν_2 (s) (C—O)	$\nu_{\text{сп}}$	ν (O—O)	ν_0 (C—O) + (C—O)	ν_7 (M—O)	ν_4 (M—O)	ν_3 (M—P)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_4]$	1678 о.с.	1243 о.с.	978 с.	836 с.	780 ср.	585 с.	387 с.	305 о.с.	429 сл.
$[(\text{Ph}_3\text{As})\text{PtCO}_4]$	1685 о.с.	1240 о.с.	973 с.	829 с.	773 с.	582 с.	390 ср.	318 о.с.	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCO}_4]$	1604 о.с.	1256 о.с.	978 о.с.	833 с.	780 с.	552 ср.	384 с.	317 с.	423 ср.
$[(\text{дифос})\text{PtCO}_4]$	1620 о.с.	1265 с.	983 ср.	836 с.	780 с.	583 ср.	352 ср.		

ные для участков кривых, близких к линейным на стадии нарастания скорости, приведены ниже:

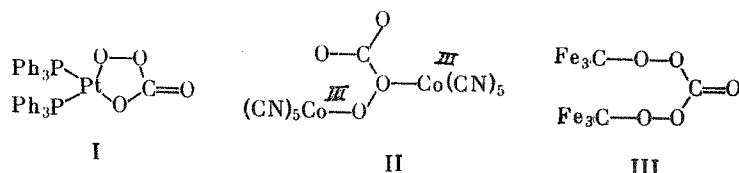
$t, ^\circ\text{C}$	68	60	52
$k, \text{мин}^{-1}$	1,50	0,66	0,28

Энергия активации процесса термического разложения оценена в 21,3 ккал/моль.

По способу [4, 12] получены также соединения $\text{SrCO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, разлагающиеся соответственно при 60–80 и 45–80 $^\circ\text{C}$ [10]. О существовании последнего соединения было заявлено в начале века [13, 13a]. Оно было получено при медленном пропускании углекислого газа до насыщения в кашицу перекиси бария, содержащую 30 мас. % воды при 0–5 $^\circ\text{C}$. Но в более поздней работе [14] высказано сомнение относительно возможности получения пероксокарбоната бария этим способом.

Пероксокарбонаты платины, палладия и кобальта

При пропускании двуокиси углерода и кислорода в бензольный раствор $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}]$ или одной двуокиси углерода в бензольный раствор $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$ образуется [15, 16] серовато-белое кристаллическое соединение, плавящееся при 143–145 $^\circ\text{C}$. Данные химического анализа показали, что его состав отвечает формуле пероксокарбоната $[\text{Pt}(\text{CO}_4)(\text{PPh}_3)_3]$, сольватированного бензолом, с бидентантным лигандом $(\text{CO}_4)^{2-}$. На основании данных ИК-спектра, представленных в табл. 6, пероксокарбонату было придано строение I с пятичленным кольцом



Аналогичным образом были синтезированы [16] соединения $(\text{дифос})_2\text{PtCO}_4$ (где дифос = 1,2-бис(дифенилофосфинэтан) с т. пл. 162–164 $^\circ\text{C}$), $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{PtCO}_4]$ и $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCO}_4]$ с т. пл. 91–94 $^\circ\text{C}$, обладающие тем же строением. Палладиевое соединение желтого цвета, остальные два – белого. Данные ИК-спектров этих соединений приведены в табл. 6. Для соединения $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_4]$ был снят и спектр КР [5], который показал

следующие характеристические линии: 1688 см^{-1} связи C=O, 1250 см^{-1} связи C...O и 771 см^{-1} связи O—O.

При действии CO_2 на суспензию μ -пероксо-бис(пентакобальтата) в 91%-ном этиловом спирте под давлением около 59 мм рт. ст. образуется [17] μ -пероксокарбонат, отвечающий формуле II. В ИК-спектре этого комплекса наряду с полосами цианокобальтата в областях 350–570 и 2100 см^{-1} наблюдаются новые полосы: 793 сл. ($\delta(\text{CO}_3)$), 811 сл. ($\nu(\text{O—O})$), 876 сл. ($\gamma(\text{CO}_3)$), 950 сл. и 977 ср. ($\nu(\text{C—O})$), 1275 с. и 1300 о.с. ($\nu_s(\text{CO}_2)$), 1665 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}}(\text{CO}_2)$). В то время как в соединении $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_4]$ анион с CO_4^{2-} выступает как хелатный лиганд, в пероксокарбонате II он является мостиковым лигандом.

Синтезирован [17a] и бис(трифторметил-бис-перокси)карбонат III который можно рассматривать как производное дипероксомонокарбонной кислоты H_2CO_5 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Partington J.R., Fathallah A.H. Inorganic peracids. 2. The alkali percarbonates. – J. Chem. Soc., 1950, p. 1934–1943.
2. Cohen A.J. Observations on several compounds of lithium and oxygen. – J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3762–3764.
3. Фирсова Т.П., Келивидзе В.И., Молодкина А.Н. Синтез и некоторые свойства пероксокарбоната лития. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1424–1426.
4. А.с. 379535 (СССР). Способ получения пероксокарбонатов металлов I и II группы периодической системы Д.И. Менделеева/ Т.П. Фирсова, А.Н. Молодкина; Оpubл. в Б.И., 1973, № 20, с. 67.
5. Jones D.Ph., Griffith W.P. Alkali metal peroxocarbonates. – J. Chem. Soc., 1980, p. 2528–2532.
- 5a. Pat. 149746 (Germ.). Verfahren zur unmittelbaren Darstellung von festen ueberkohlen-saurer Natrium/ D. Bauer. Publ. 1903, Kl. 12 i 15/10.
6. Wolfenstein R., Peltner E. Zur Kenntniss ueberkohlen-saurer Salze. – Berichte. 1908, Bd. 41, S. 280–291.
7. Макаров С.З., Вольнов И.И. О взаимодействии надперекиси калия с углекислым газом. – Изв. АН СССР. ОХН, 1951, с. 370–376.
8. Blankart A. Dissertation. Zürich, 1922. Цит. по [1].
9. Masaguer J.R. Perhydrato-carbonatos y percarbonatos de los metals alcalinos. 2. Action del cloruro de carbonilo sobre grupos peroхо. – An. Real. soc. esp. fis. y quim. B. 1956, vol. 52, p. 705–710.
10. Фирсова Т.П. Закономерности образования и физико-химические свойства пероксокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. – В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 101–109.
11. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980, 159 с.

12. Фирсова Т.П. Синтез и исследование некоторых физико-химических свойств дигидрата пероксокарбоната кальция. — Журн. неорг. химии, 1977, т. 23, с. 2633–2636.
13. Wolfenstein R., Peltner E. Ueber Bariumpercarbonat. — Berichte, 1908, Bd. 41, S. 275–280.
- 13a. Pat. 178019 (Germ.). Verfahren zur Darstellung Bariumpercarbonat/ E. Merc. Publ. 1905, Kl. 12 i 15/10.
14. Askenasi P., Rose R. Zur Kenntniss der Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus Bariumperoxyd mittelst Kohlensäure. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1939, Bd. 189, Sg 11–22.
15. Hayward P.J. Some novel peroxycarbonate complexes of platinum (II). — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, p. 987–988.
16. Hayward P.J. Some reactions of peroxo-bis(triphenylphosphine)platinum(II) and analogs with carbon dioxide, carbon disulfide and other unsaturated molecules. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 5873–5878.
17. Siebert H. Neuartige Darstellung, Beschreibung eines μ -Hydroperoxokomplexes $K_2[Co_2O_2(OH(CN)_{10}) \cdot 2H_2O]$ und eines μ -Peroxocarbonatkomplexes $K_2[Co_2CO_2CO_4(CN)_{10}] \cdot 2H_2O$. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1980, Bd. 463, S. 155–162.
- 17a. Philipovich D. Chemistry of bis(fluoroformyl)peroxide. Isomerisation and disproportionation. — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 2531–2534.

Глава четвертая

ПЕРОКСОДИКАРБОНАТЫ

В отличие от пероксомонокрбонной кислоты пероксодикарбонная кислота не образует кислых солей. Ее средние соли — пероксодикарбонаты $M_2[C_2O_4(O-O)]$ — известны для натрия, калия, рубидия и цезия. Наиболее важной из них в практическом отношении является калиевая соль $K_2C_2O_6$, играющая существенную роль в процессе низкотемпературного взаимодействия двуокиси углерода с надперекисью калия KO_2 . Последняя используется как средство регенерации состава воздуха в автономных системах жизнеобеспечения [1].

Пероксодикарбонат натрия $Na_2C_2O_6$

Впервые соединение было получено [12] при низкотемпературном (около $0^\circ C$) взаимодействии увлажненной перекиси натрия с углекислым газом, а также при действии твердого углекислого газа на $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ [3].

Согласно данным авторов [4], продукт, полученный по методике [2], содержит около 0,5 моля воды, что было подтверждено авторами [5]. При пропускании углекислого газа через спиртовую суспензию перекиси натрия был получен сольват $Na_2C_2O_6 \cdot C_2H_5OH$ [4].

Авторы [6] на основании данных титрования гипосульфитом фторированных водных растворов карбонатов натрия, калия и рубидия предположили возможность образования при фторировании этих растворов пероксодикарбонатов по уравнению реакции $2M_2CO_3 + F_2 \rightarrow M_2C_2O_6 + 2MF$, где $M = Na, K, Rb$. Однако авторами эти соединения не были выделены. В работе [6a] приводится и следующая возможная реакция образования пероксодикарбонатов с использованием фтора: $2M_2HCO_3 + F_2 \rightarrow 2MHF + M_2C_2O_6$.

Позднее был разработан [7] способ синтеза 94–95%-ного пероксодикарбоната натрия из октагидрата перекиси натрия и углекислого газа заключающийся в сочетании дозированной подачи углекислого газа в реактор с одновременным удалением выделяющейся воды с помощью вакуум-насоса. Синтез идет успешно в интервале температур $0-30^\circ C$ и может быть рекомендован для лабораторного получения этого соединения. Менее чистый обводненный продукт получается при действии углекислого газа на щелочной раствор перекиси водорода с соотношением $NaOH:H_2O_2 = 2:1$ при температуре $0 \div -15^\circ C$ [7a–9a].

Кривая нагревания пероксодикарбоната натрия имеет один эндотермический эффект, начинающийся при $126^\circ C$ и отвечающий выделению всего активного кислорода и половины углекислого газа до состава Na_2CO_3 [8]. Исследована [10] кинетика термического разложения пероксодикарбоната натрия в интервале температур $100-120^\circ C$. Для математической обработки экспериментальных данных применено уравнение Рогинского–Тодеса и рассчитаны константы скорости реакции. Для $120^\circ C$ она составляет $0,071 \text{ мин}^{-1}$. Энергия активации термического разложения составляет $21,3 \text{ ккал/моль}$. Плотность $Na_2C_2O_6$, определенная в бензоле пикнометрическим методом, равна $2,075 \text{ г/см}^3$ [7]. Иммерсионным методом определены [11] показатели преломления ($N_p = 1,410$, $N_m = 1,455$, $N_g = 1,516$) и рассчитана молекулярная рефракция $Na_2C_2O_6$, равная $22,05 \text{ см}^3$, а также R аниона $C_2O_6^{2-}$, равная $21,14 \text{ см}^3$.

Индицирование рентгенограмм дипероксокарбоната натрия с помощью кривых Хелла дало [11, 12] хорошее согласие межплоскостных расстояний, измеренных и вычисленных для ромбоэдрической решетки в псевдогексагональных осях с отношением $c/a = 0,66$; $a_{\text{гекс}} = 10,98$, $a_{\text{ромбоэдр}} = 6,505 \text{ \AA}$; $\alpha = 108^\circ$; $\rho = 2,06 \text{ г/см}^3$.

Значение частот ИК- и КР-спектров $Na_2C_2O_6$ (см^{-1}) представлены ниже [9a]:

ИК: 1745 о.с., 1700, 1440 о.с., 1370 о.с., 1310 о.с., 1280 о.с., 917 о.с., 845 о.с., 820 сл., 786 с., 661 ср., 645 с;

КР: 1753 сл., 1355 с., 974 сл., 885 о.с., 820 сл., 737 с., 460 сл.

Их отнесение не отличается от приведенного в табл. 7 для аналогичного соединения $K_2C_2O_6$.

В сообщениях о том, что пероксодикарбонат натрия может быть получен из надперекиси натрия NaO_2 [13, 14], имеется в виду, что в присутствии водяного пара надперекись переходит в гидратированную перекись $Na_2O_2 \cdot xH_2O$ и образование пероксодикарбоната идет за счет реакции углекислого газа с гидратированной перекисью.

Водные растворы пероксодикарбоната натрия, согласно патенту [14a], могут применяться в текстильной промышленности для отбеливания окрашенных хлопчатобумажных тканей без повреждения окраски. Предложено использовать для этой цели водный раствор, содержащий 5 г/л пероксодикарбоната натрия и 0,3 г/л аминокусусной кислоты. Для отбеливания ацетатного волокна предложено использовать тот же раствор пероксокарбоната, но с заменой аминокусусной кислоты уксусным ангидридом (3,3 г/л) [14б]. $Na_2C_2O_6$ может быть использован в процессе очистки капролактама [14в].

Пероксодикарбонат калия $K_2C_2O_6$

Соединение было открыто задолго до соответствующего соединения натрия — в 1896 г. А. Хансенom [15–16а] при электролизе насыщенных растворов карбоната калия (плотность $1,56 \text{ г/см}^3$) при температуре ниже 10°C . Получить натриевую соль в твердом виде при электролизе насыщенных растворов карбоната натрия невозможно из-за малой растворимости карбоната натрия в воде при температуре ниже нуля. При -2°C растворимость его, выраженная в граммах безводного вещества на 100 г чистого растворителя, составляет лишь 6,06 г, и твердой фазой системы является лед + $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$. При более низкой температуре растворимость более низкая, и твердой фазой является лед. В системе $K_2CO_3-H_2O$ растворимость при -11°C равна 30 г на 100 г воды, и твердой фазой является при этом лед [17]. В анодной жидкости, однако, и в случае карбоната натрия обнаруживаются анионы $C_2O_6^{2-}$. Последние играют существенную роль в процессе образования пероксодикарбоната натрия из карбонатно-бортных растворов [18]. Одно время было предложено использовать [18а] эти анодные жидкости, стабилизированные добавкой 0,3–0,6 г NaOH на 100 мл жидкости, в качестве отбеливающих растворов.

Для получения $K_2C_2O_6$ электролиз осуществляется в ячейке с диафрагмой или без диафрагмы с применением платиновых электродов; напряжение 7–10 В [15, 16], анодная плотность тока порядка $0,16 \text{ А/см}^2$, катодная — $0,04 \text{ А/см}^2$. При температуре $-30 \div -40^\circ\text{C}$ выход по току в первых исследованиях [19] достигал лишь 30%. Рекомендуется [20] проводить электролиз в среде, близкой к нейтральной, так как в присутствии КОН при комнатной температуре пероксодикарбонат разлагается по уравнению $K_2C_2O_6 + KOH \rightarrow K_2CO_3 + KHCO_3 + \frac{1}{2}O_2$, а на холоду — по уравнению $K_2C_2O_6 + 2KOH \rightarrow 2K_2CO_3 + H_2O_2$. В кислой среде, например сернокислой, монопероксодикарбонат разлагается по уравнению $K_2C_2O_6 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$.

Кристаллический продукт голубого цвета, полученный А. Хансенom [16], содержал 92,3–95,7 мас.% $K_2C_2O_6$ наряду с бикарбонатом и поташом. Применяемый ранее этим же автором способ очистки $K_2C_2O_6$ путем обработки осадка раствором КОН при $-5 \div -10^\circ\text{C}$ противоречит тому, что сказано выше о реакции разложения этой соли щелочью, и поэтому при электролизе выпавшую соль достаточно отделить от электролита декантацией, перенести на фильтр, промыть этиловым спиртом, осушить током воздуха [21]. Авторам [21] удалось таким образом получить практически чистый $K_2C_2O_6$.

В работе [22] излагаются результаты опытов по изучению влияния условий на процесс анодного образования пероксодикарбоната калия. Электролитические осадки с богатым содержанием пероксодикарбоната получали из растворов высокой степени чистоты с использованием бидистиллята и дважды перекристаллизованного карбоната калия марки «ч.д.а.». Из технического поташа, как правило, получить $K_2C_2O_6$ не удается. Оптимальная продолжительность электролиза 4–6 ч при плотности тока на аноде $0,06 \text{ А/см}^2$. Выход по току растет с ростом плотности тока, понижением температуры (до -35°C), наличием диафрагмы, уменьшением количества пропущенного электричества. На выход по току ока-

зывает влияние величина объемной плотности тока. Был достигнут выход по току порядка 90% [22а]. С целью повышения выхода по току $K_2C_2O_6$ и стабильности раствора в патенте [22б] предложен электролит, содержащий 270–830 г/л K_2CO_3 и 30–350 г/л фосфата щелочного металла или аммония.

Пероксокарбонат калия может являться отбеливающим реагентом лигно-целлюлозных материалов. Для отбелики можно использовать растворы пероксокарбоната калия после электросинтеза, но повышенная температура ведет к его быстрому разложению. Поэтому авторами [22в] было исследовано влияние добавок солей-стабилизаторов на выход пероксокарбоната калия из растворов поташа. Хорошее стабилизирующее действие оказывает добавка 0,2 г/л силиката натрия и тетрабората калия $K_2B_4O_7$. При низких температурах стабилизатором является фосфат калия. Для получения растворов, используемых для отбелики, целесообразно вести синтез из растворов с добавкой 0,2 М $K_2B_4O_7$.

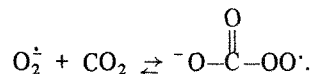
Изучен электросинтез $K_2C_2O_6$ в 4М растворе поташа с добавками метасиликата калия в диапазоне концентраций 0,001–0,01 М [22г]. В присутствии даже небольшого количества метасиликата калия в электролите концентрация $K_2C_2O_6$ становится значительно выше, чем в чистом растворе поташа. Совокупность полученных данных о влиянии метасиликата калия на анодный потенциал $K_2C_2O_6$ и кинетику разложения его водных растворов говорит в пользу предположения о том, что основное влияние метасиликата на выход по току связано с его ингибирующим действием на разложение $K_2C_2O_6$ в растворе, а не на первичный электродный процесс его образования.

Кинетика и механизм анодных процессов в растворах карбоната калия рассмотрены в работах [23, 24]. Наблюдаемая кинетика в первом приближении определяется одновременным протеканием реакций $CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^- + e$ и $OH^- \rightarrow OH + e$. Характер влияния продолжительности электролиза, концентрации карбоната, температуры и материала электрода на выход по току пероксокарбоната калия описывается кинетическим уравнением, выведенным в этих работах на основе предположения о совместном разряде анионов OH^- и CO_3^- . Анион $C_2O_6^{2-}$ образуется на аноде путем димеризации: $2CO_3^- \rightarrow C_2O_6^{2-}$. В работах [22–24, 24а] показано, что с увеличением плотности тока скорость реакции $2CO_3^- \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2e$ увеличивается более интенсивно по сравнению со скоростью перезарядки гидроксильных ионов. В соответствии с этим наиболее высокие выходы пероксодикарбоната и выделение его в виде осадка наблюдались при электроокислении хорошо растворимых карбонатов: калия, рубидия и цезия. Для малорастворимых карбонатов лития и натрия осадки пероксодикарбонатов не получены.

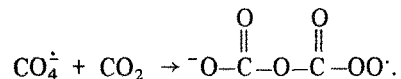
При исследовании влияния материала анода [24а] на выход пероксодикарбоната калия установлено, что наиболее высокие выходы наблюдаются при применении металлов платиновой группы: на гладкой платине свыше 90%, на платинированном титане 80% [24а] и на стеклогуглероде 82% [24б]. С помощью тяжелого изотопа кислорода ^{18}O установлено [24в, 24г], что кислород воды не участвует в анодном образовании пероксодикарбоната калия, что подтверждает протекание приведенной выше реакции $2CO_3^- \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2e$.

Двуокись углерода восстанавливается до формиата и формальдегида в водной среде фонового карбонатного электролита по реакции гидрирования $C_2O_6^{2-}$ на поверхности платины в ячейках с неразделенными катодным и анодным пространствами [24д].

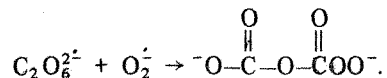
Электросинтез $C_2O_6^{2-}$ был осуществлен [24е] генерированием $O_2^{\cdot -}$ на платиновом электроде в 60 мл 0,1 М раствора перхлората тетраметиламмония при плотности тока 20 мА и при одновременном пропускании в раствор кислорода и углекислого газа в течение 70 мин. Первичным актом процесса является нуклеофильное присоединение $O_2^{\cdot -}$ к CO_2 по уравнению



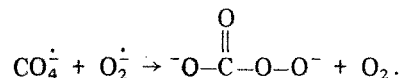
Радикал $CO_4^{\cdot -}$ является эффективным нуклеофильным агентом по отношению ко второй молекуле CO_2 :



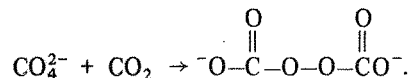
Образующийся анион-радикал $C_2O_6^{2\cdot -}$ реагирует с $O_2^{\cdot -}$ по уравнению



Ввиду сильного электростатического отталкивания между $CO_4^{\cdot -}$ и $O_2^{\cdot -}$ преимущественно протекают две последние реакции, нежели реакция

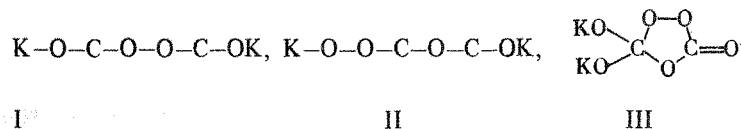


Но параллельно протекает и реакция

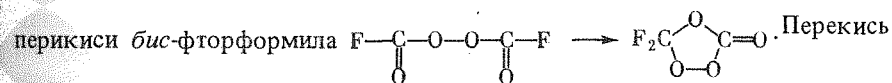


Появление оранжевой окраски при реакции CO_2 с $O_2^{\cdot -}$, по-видимому, вызвано переходом атома кислорода $CO_4^{\cdot -}$ к $O_2^{\cdot -}$ с образованием озонидного анион-радикала $O_3^{\cdot -}$, который затем реагирует с CO_2 , образуя анион-радикала $CO_3^{\cdot -}$; последний сдвигается до $C_2O_6^{2-}$.

$K_2C_2O_6$ был также получен при действии углекислого газа при 0–5°C на KO_2 , суспендированную в этиловом спирте [4]. Полученное этим способом соединение отличалось от $K_2C_2O_6$, синтезированного при электролизе концентрированного раствора карбоната калия, тем, что при действии на него раствора иодистого калия выделялось в три раза меньше иода, поэтому авторы [4] предположили, что существуют два структурных изомера — I и II:



Третий структурный изомер был предложен А.Н. Бахом [25]. В разделе этой главы, посвященном исследованию строения $K_2C_2O_6$ спектральными методами, будет показано, что ни одна из приведенных формул не отвечает истинному строению этой соли. Любопытно, однако, отметить, что пятичленное кольцо, характеризующее формулу Баха, было обнаружено [26] в озониде дифторкетена, образующемся при изомеризации



бис-фторформила была ранее получена автором [27]¹.

Надперекись калия KO_2 реагирует с влагой и углекислым газом воздуха с выделением кислорода и поглощением эквивалентного количества CO_2 и поэтому применяется для регенерации состава воздуха в автономных системах жизнеобеспечения. Работами Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР 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 и с выделением кислорода, вторичным актом — образование карбоната. Наблюдаемое автором [4] образование пероксодикарбоната калия $K_2C_2O_6$ при взаимодействии KO_2 с углекислым газом при 0–5°C навело С.З. Макарова на мысль, что упомянутые выше реакции не отражают полностью всю совокупность регенеративного процесса в различных условиях, особенно температурных. Поэтому было целесообразно, чтобы изучению суммарной реакции KO_2 (тв) с CO_2 (г) и H_2O (пар) предшествовало бы изучение взаимодействия с этими веществами в отдельности.

В работе [28] было обращено внимание на то, что исследование процесса взаимодействия KO_2 с CO_2 с непрерывным определением состава твердых фаз целесообразно проводить в условиях, близких к изотермическим, чтобы на границе газ–твердое тело не было 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 ($d \sim 1$ мм).

При температуре окружающей среды реактора 0°C температура в слое не повышалась более чем на 0,3–0,5°C. Это хорошо иллюстрирует рис. 3. Углекислый газ подавался из баллона и высушивался пропусканием через дрексель с концентрированной серной кислотой. Исходная KO_2 и реактор предварительно не прокаливались, поэтому реакция 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 $K_2C_2O_6$.

При изучении действия на надперекись натрия и калия (с примесью

¹ При разложении при температуре $\geq 100^\circ C$ перекись бис-фторформила образует некоординирующую газовую смесь, состоящую из 1М COF_2 , 1М CO_2 и 0,5М O_2 . Смесь можно использовать как топливо для газовых турбин или как унитарное газовое топливо [27а].

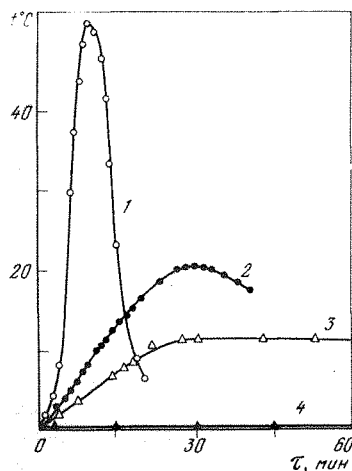
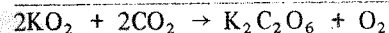
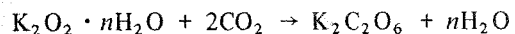


Рис. 3. Зависимость изменения температуры в двухмиллиметровом слое KO_2 от скорости подачи CO_2 , л/ч [28]

1 - 1; 2 - 0,5; 3 - 0,3; 4 - 0,1

гидроокиси) углекислого газа, содержащего следы влаги, при давлении CO_2 порядка 100–500 мм рт. ст. при комнатной температуре автор [29] не обнаружил явных признаков образования пероксодикарбонатов, кроме увеличения общей массы продукта. Образование $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ было подтверждено авторами [14] 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 [14], взаимодействие надперекиси калия с увлажненным углекислым газом при температуре ниже комнатной подчиняется следующим уравнениям:



Разработан способ получения монопероксодикарбоната калия, основанный на взаимодействии CO_2 с KO_2 [21, 32], а также с растворами КОН в перекиси водорода при отрицательных температурах [9, 32], и определены некоторые его свойства; показана его полная идентичность с соединением, полученным при электролизе насыщенного раствора карбоната калия [15, 16, 21].

Получение $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где $x = 0,12 \div 0,66$ моля) при карбонатации растворов КОН в перекиси водорода [9, 30] имело место при $-20 \div +10^\circ\text{C}$ при мольном соотношении $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:1$. В отличие от гидроокиси натрия гидроокись калия с перекисью водорода не дает осадка, что облегчает течение карбонатации. Осадок, вначале белый, постепенно приобретает желтый, а к концу опыта — оранжевый цвет, в отличие от электролитического продукта голубоватого цвета.

При температурах 0, -10 и -20°C состояние относительного равновесия наступает уже через 30 мин. Состав как твердой, так и жидкой фазы по содержанию углекислого газа практически не меняется со временем от 30 мин и далее, но наблюдается обеднение твердой фазы перекисным кислородом. При 10°C разложение твердой фазы со временем более заметно.

Анализ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ проводится следующим образом. Для определения активного кислорода растворяют при -2°C 0,25 г соли в разбавленном (1:30) растворе серной кислоты и титруют 10N раствором перманганата калия [33, с. 101]. Можно определить активный кислород и йодометрическим методом в щелочной среде. При осуществлении этого метода путем приливания в сухой пероксодикарбонат концентрированных растворов

йодида калия, содержащих молибдат аммония и бикарбонат, получают воспроизводимые результаты, совпадающие с результатами перманганатометрического метода [34]. Для определения CO_2 , как было установлено в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР, целесообразно пользоваться весовым методом по Фрезениусу—Классену [35, с. 31]. Калий определяют в виде сульфата [35, с. 304–306] или методом пламенной фотометрии [36].

Для определения $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ в смеси с другими перекисными соединениями, например в продуктах взаимодействия углекислого газа и водяного пара с надперекисью калия, можно применять метод потенциометрического титрования [36а]. Навеску анализируемой смеси обрабатывают тогда 30–40%-ным водным раствором щелочи. Основой способа является реакция $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Кривая нагревания $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ имеет один эндотермический эффект при 150°C , отвечающий разложению по уравнению реакции $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Если пероксодикарбонат содержит примесь KHCO_3 , это отражается на кривой нагревания дополнительным эндотермическим эффектом при 180°C [9, 21, 32].

Исследована [10] кинетика термического разложения пероксодикарбоната калия в интервале температур $120\text{--}140^\circ\text{C}$. Константа скорости реакции при 120°C составляет $0,0015 \text{ мин}^{-1}$. Энергия активации термического разложения равна 23,3 ккал/моль.

Изотопный анализ кислорода, выделяющегося при нагревании пероксодикарбоната калия при $120\text{--}140^\circ\text{C}$, синтезированного при насыщении углекислым газом раствора КОН и H_2O_2 в H_2^{18}O , показал небольшое обогащение изотопом ^{18}O , что объясняется незначительным индуцированным обменом кислорода воды и перекиси водорода в сильнощелочной среде [36б, 37].

При низкотемпературном фотолизе в поликристаллическом пероксодикарбонате калия, полученном электрохимическим путем, происходит разрыв перекисной связи. Образующиеся при этом радикалы устойчивы при комнатной температуре, и в спектрах ЭПР заметны элементы сверхтонкой структуры [38].

Как упоминалось выше, пероксодикарбонат, полученный электрохимическим путем, имеет голубой цвет, а полученный химическим путем — оранжевый. Методом ЭПР показано [11, 38], что оранжевый оттенок обусловлен наличием аниона O_3^- , образующегося, очевидно, в процессе синтеза пероксодикарбоната калия путем пропускания углекислого газа через смесь водных растворов гидроокиси калия и перекиси водорода при разложении последней в щелочной среде. Образование O_3^- в этих условиях наблюдалось и авторами [39]. Концентрация радикалов O_3^- с $g = 2,01$ в $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ около 10 ч. на млн. [9а].

Плотность $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, полученного при электролизе концентрированных растворов карбоната калия, равна $1,95 \text{ г/см}^3$, а плотность этого же соединения, полученного из KO_2 и CO_2 , $1,97 \text{ г/см}^3$ [21].

Иммерсионным методом определены [11] показатели преломления ($N_p = 1,388$, $N_m = 1,436$ и $N_g = 1,506$) и рассчитана поляризационная рефракция $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, равная $25,65 \text{ см}^3$.

Индицирование рентгенограмм с помощью кривых Хэлла [11, 12]

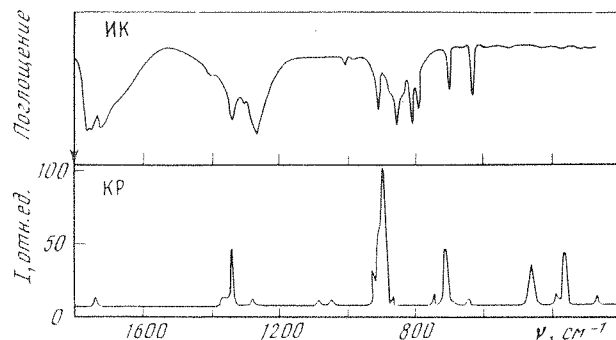
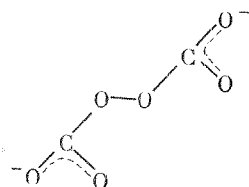


Рис. 4. Колебательные спектры $K_2C_2O_6$, полученного электролитическим путем [41]

дало хорошее согласие межплоскостных расстояний, измеренных и вычисленных для ромбоэдрической решетки в псевдогексагональных осях с отношением $c/a = 0,74$; $a_{\text{гекс}} = 11,25$, $a_{\text{ромбоэдр}} = 7,065$ Å, $\alpha = 105^\circ 36'$, $\rho = 2,00$ г/см³.

ИК- и КР-спектры идентичны как для образцов пероксодикарбоната калия, полученного электролизом, так и для образцов пероксодикарбоната калия, полученного химическим путем [9а, 18]. Колебания этого соединения приведены в табл. 7 и на рис. 4. Эти данные находятся в полном согласии с теми, которые ранее были получены авторами [40, 41].

На основании спектральных данных установлено, что $K_2C_2O_6$ является безусловно, ионным соединением с планарной центросимметрической структурой C_{2h} аниона. Анион $C_2O_6^{2-}$ может быть изображен схемой



Замена K^+ другими катионами, кроме $[(CH_3)_4N]^+$, не влияет на строение этого аниона (см. табл. 7, 9, 10).

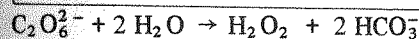
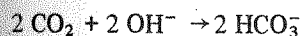
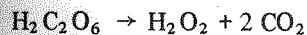
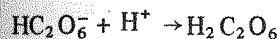
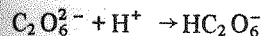
Пероксодикарбонат калия растворяется в ледяной воде без разложения [15]. При комнатной температуре вода разлагает его по уравнению $K_2C_2O_6 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3 + \frac{1}{2}O_2$, на холоду — по уравнению $K_2C_2O_6 + 2H_2O \rightarrow 2KHCO_3 + H_2O_2$. В начальной стадии наблюдается выделение некоторого количества двуокиси углерода. Одна из причин этого явления может заключаться в разложении первично образующейся неустойчивой пероксодиугольной кислоты: $K_2C_2O_6 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2C_2O_6$, $H_2C_2O_6 \rightarrow 2CO_2 + H_2O_2$. Реакция гидролиза пероксодикарбонатов является реакцией первого порядка в отношении ионов водорода [42, 43]. И в практически нейтральных, и в сильнощелочных растворах наблюдается линейная зависимость между константой скорости реакции и концентрацией, или, точнее, активностью водородных ионов. Имеется основание

Таблица 7

Колебательные спектры $K_2C_2O_6$ и $K_2^{13}C_2O_6$ (см⁻¹) [9а]

$K_2C_2O_6$		$K_2^{13}C_2O_6$		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	
	1737 сл.		1688 сл.	ν_1 (C=O) (вал.)
1750 о.с.		1740 с.		ν_{13} (C=O) (вал.)
1710 о.с.		1700 о.с.		
	1331 с.	1660 о.с.		ν_2 (C=) (вал.)
			1310 с.	
1337 о.с.			1252 о.сл.	ν_9 (C=O) (вал.)
1305 с.		1310 о.с.		ν_{14} (C=O) (вал.)
1269 о.с.		1280		
		1250 о.с.		ν_3 (C=O) (вал.)
		1230		
	907 с.		884 с.	ν_{15} (C=O) (вал.)
950		910		
910 о.с.		895 о.с.		ν_4 (O—O) (вал.)
	896		897 о.с.	
	888 о.с.			ν_5 (CO ₂) (деформ.)
	853 сл.		837	
868 о.с.		845 о.с.		ν_{16} (CO ₂) (деформ.)
851 о.с.		805 о.с.		
809 о.с.		780 о.с.		ν_{17} (OCO ₂) (деформ.)
795 о.с.		768 о.с.		ν_8 (OCO ₂) (деформ.)
	734 о.сл.		733 о.с.	ν_6 (OCO ₂) (деформ.)
701 с.	704 с.	697 с.	701 с.	ν_{11} (CO ₃) (деформ.)
631 ср.	633 о.сл.	625 ср.	630 о.сл.	ν_{18} (OCC) (деформ.)
	449 ср.		444 ср.	ν_7 (CO ₂) (деформ.)
	353			ν_{12} (O—O) (крут.)
282				ν_5 (C—O) (крут.)

предположить, что определяющей скоростью стадией является бимолекулярное взаимодействие иона пероксодикарбоната с ионом водорода. Процесс гидролиза пероксодикарбоната можно представить себе идущим по схеме



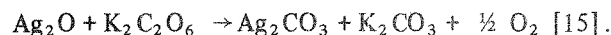
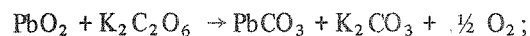
С помощью ¹⁸O доказано [24а, 24б], что при гидролизе пероксодикарбоната перекисный ион переходит без разложения в образующуюся H_2O_2 по схеме $^-\text{OC}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{O}^- + 2\text{HON}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^-$.

Показано [44], что реакция гидролиза пероксодикарбоната калия в разбавленных растворах катализируется хлоридами некоторых металлов.

В работе [45] приведены результаты изучения кинетики разложения $K_2C_2O_6$ в водных концентрированных растворах поташа, содержащих и не содержащих добавки других солей калия. Все исследованные соли — KF , KNO_3 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , K_2SO_4 , K_2SiO_3 , KCl — оказывают ингибирующее влияние на разложение $K_2C_2O_6$. Наибольшим ингибирующим действием обладают силикаты. Энергия активации для реакции разложения $K_2C_2O_6$ в водном растворе значительно ниже, чем для H_2O_2 , — соответственно 4,8 и 14,0 ккал/моль. Это позволяет предполагать, что стадия распада H_2O_2 в реакции разложения $K_2C_2O_6$ не является лимитирующей.

Пероксодикарбонат калия растворяется в этиловом спирте [15], не растворяется в кроун-эфире [38].

С PbS пероксодикарбонат калия реагирует как окислитель по уравнению $PbS + 4 K_2C_2O_6 \rightarrow PbSO_4 + 4 K_2CO_3 + 4 CO_2$; с PbO_2 , MnO_2 , Ag_2O реагирует как восстановитель по уравнениям



При нагревании раствора 5 г $K_2C_2O_6$ в 100 мл воды в присутствии PbO_2 образуется формальдегид [46]. С SO_3 пероксодикарбонат калия бурно реагирует с выделением углекислого газа и кислорода и образованием сульфата калия [47]. С сернокислым магнием он реагирует [48] по уравнению $K_2C_2O_6 + MgSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MgCO_3 + CO_2 + \frac{1}{2} O_2$.

Сообщается [5], что $K_2C_2O_6$, а также $Rb_2C_2O_6$ были якобы получены при насыщении углекислым газом при $-10^\circ C$ спиртовых суспензий соединений $K_2CO_4 \cdot 2,5 H_2O$, $K_2CO_4 \cdot H_2O \cdot 1,5 H_2O$, $K_2CO_4 \cdot 2 H_2O \cdot H_2O$, $Rb_2CO_4 \cdot 2,5 H_2O$. Все эти соединения, как будет ясно из данных, приведенных во второй части настоящей книги, оказались продуктами присоединения перекиси водорода к карбонатам, т.е. пероксисольватами карбонатов. Следовательно, данные [5] не отвечают действительности. В работе [49] учитывается, что перечисленные выше соединения являются аддуктами перекиси водорода к карбонатам, однако утверждается, что при их взаимодействии с CO_2 образуются одновременно гидрокарбонат и пероксгидрокарбонат, которые, взаимодействуя между собой, дают пероксодикарбонаты $K_2C_2O_6 \cdot n H_2O$ и $Rb_2C_2O_6$. Взаимодействие углекислого газа с твердым $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O$ при $20^\circ C$ приводит к образованию только бикарбоната калия [50]; при взаимодействии CO_2 с $Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ бикарбонат образуется даже при $-15^\circ C$.

Пероксодикарбонат рубидия $Rb_2C_2O_6$

Соединение впервые было получено при низкотемпературном электролизе концентрированных растворов карбоната рубидия [16]. Это подтверждено в работе [51], где были получены анодные осадки, содержащие 66 мас. % $Rb_2C_2O_6$, с выходом по току 62%.

Пероксодикарбонат рубидия был синтезирован [49, 52, 9а] при реакции гидроокиси рубидия и перекиси водорода с двуокисью углерода. Во избе-

Таблица 8
Рентгеновские данные для $Rb_2C_2O_6$ [52]

I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
о.сл.	4,28	о.сл.	2,37	о.сл.	3,03	о.сл.	1,88
о.сл.	3,86	сл.	2,28	о.сл.	2,85	о.сл.	1,77
о.сл.	3,64	о.сл.	2,15	о.сл.	2,53	о.сл.	1,70
сл.	3,34	о.сл.	2,03	о.сл.	2,45	сл.	1,63

Таблица 9
Колебательные спектры (cm^{-1}) для $Rb_2C_2O_6$ [9а]

ИК	КР	Отнесение
	1744 сл.	$\nu_1 (C...O)$ (вал.)
1740 о.с.		
1715 о.с.		$\nu_{13} (C...O)$ (вал.)
1650 о.с.		
	1340 ср.	
	1332 с.	$\nu_2 (C...O)$ (вал.)
1400		
1317 о.с.		$\nu_{14} (C...O)$ (вал.)
1265 о.с.		
	920 о.с.	$\nu_3 (C-O)$ (вал.)
910 с.		$\nu_{15} (C-O)$ (вал.)
	900 сл.	$\nu_4 (O-O)$ (вал.)
	890 о.с.	
	858 сл.	$\nu_5 (CO_2)$ (деформ.)
880 о.с.		
860 о.с.		
803 с.		$\nu_{17} (OCO_2)$ (деформ.)
791 с.		$\nu_8 (OCO_2)$ (деформ.)
	746 сл.	$\nu_6 (OCO_2)$ (деформ.)
	696 с.	$\nu_{11} (CO_2)$ (деформ.)
689 ср.		
625 ср.	656 о.сл.	
	634 о.сл.	$\nu_{18} (CO_2)$ (деформ.)
	452 с.	$\nu_7 (CO_2)$ (деформ.)

жание резкого повышения температуры двуокись углерода продували над поверхностью реакционной среды, выдержанной при $-10^\circ C$, при непрерывном ее перемешивании. Соль, полученная таким способом, имела желтоватый цвет. Индивидуальность соединения была установлена [52] химическим, рентгенофазовым, дифференциально-термическим анализами, определением плотности и кристаллооптическими измерениями. Данные [52] были подтверждены в работе [9а], авторы которой сняли ИК- и КР-спектры соединения. В табл. 8 приведены рентгенографические данные, а в табл. 9 — значения частот колебательных спектров.

При нагревании пероксодикарбонат рубидия разлагается при $160^\circ C$ с одновременным выделением всего активного кислорода и половины CO_2 .

Изучена [52] кинетика термического разложения $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6$ в интервале температур 120–140°С. Константа скорости реакции при 120°С составляет 0,041 мин⁻¹. Значение энергии активации 26 ккал/моль.

Иммерсионным методом определены показатели преломления $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6$; $N_p = 1,417$, $N_m = 1,445$ и $N_g = 1,542$. Пикнометрическим методом определена плотность, равная 2,58 г/см³ [48].

С иодистым калием пероксодикарбонат рубидия реагирует по уравнению $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2 \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Пероксодикарбонат цезия $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$

Соединение было получено впервые авторами [51] в виде анодного осадка, содержащего 93,0 мас. % $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$ с выходом по току 85%.

Образование твердых осадков при электролизе насыщенных растворов карбонатов лития, натрия, аммония, проведенное в условиях, подобных тем, при которых были получены пероксодикарбонаты калия, рубидия и цезия, авторами [51] не наблюдалось.

Авторы [9а] синтезировали $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$ при насыщении растворов CsOH и H_2O_2 углекислым газом, когда брали 11,1М гидроокиси цезия, растворенные в 500 мл воды и 5,5М перекиси водорода в виде 86%-ного водного раствора при температуре -20°С; они же сняли его КР-спектры (табл. 10).

Таблица 10

КР-спектр $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$ [9а]

ν , см ⁻¹	Отнесение	ν , см ⁻¹	Отнесение
1729 сл.	C...O (вал.)	743 сл.	OCO ₂ (деформ.)
1331 с.		694	
1323 с.	C...O (вал.)	674 ср.	CO ₂ (деформ.)
915 с.	C—O (вал.)	639 ср.	
894	O—O (вал.)	631 сл.	CO ₂ (деформ.)
886 о.с.		449 с.	CO ₂ (деформ.)
878 ср.	CO ₂ (деформ.)		

Пероксодикарбонат тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_6$

Для синтеза этого соединения [24е] в 25-миллилитровую колбу, находящуюся в боксе с инертной атмосферой, загружали 50 мг тонкоизмельченной надперекиси тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_2$, 10 мл ацетонитрила, высушенного пропусканием через Al_2O_3 , и магнитный стержень в тефлоновой оболочке. Колбу закрывали резиновой пробкой, и содержимое перемешивали магнитной мешалкой. Когда большая часть надперекиси растворялась, закрытую колбу вынимали из бокса и через раствор пропускали ток углекислого газа. Газ вводили через трубку из нержавеющей стали, вставленную в пробку, а выводился газ из колбы через тонкие отводы, тоже вставленные в пробку. Реакция происходила быстро и сопровождалась бурным выделением газа и образованием объемистого белого цвета осадка. Осадок отделяли на центрифуге и анализировали. Перекисный кислород определяли титрованием 0,01 N раствором перман-

Таблица 11

Основные физико-химические свойства пероксодикарбонатов и пероксогидрокарбонатов щелочных металлов

Параметр	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$	$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6$	$\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$	$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KHCO_3	RbHCO_3
Содержание активного кислорода, мас. %	9,60	8,01	5,94	4,10	10,38	10,38	7,10
Т'разл., °С	110	150	160		65–100	60–80	80
Плотность, г/см ³	2,075	2,050	2,58		1,955	2,080	2,56
Сингония	Ромбо-эдри-ческая в гексагональных осях	Ромбо-эдри-ческая в гексагональных осях			Моноклин-ная	Ромби-ческая	
Параметры решетки, Å	$a = 6,505$	$a = 7,065$				$a = 11,32$, $b = 3,25$, $c = 10,5$	
Угол оптических осей	108°	105° 31'					
Коэффициенты преломления							
N_p	1,427	1,408	1,417		1,399	1,336	
N_m	1,475	1,455	1,445		1,477	1,458	
N_g	1,547	1,537	1,542		1,533	1,508	
Δn , Гс					2,45 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,7 ± 0,2
S , Гс ²					20 ± 2	2,0 ± 0,3	2,8 ± 0,3

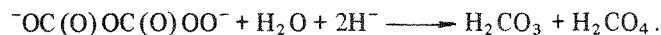
ганата калия. Выделяющийся при разложении навески 1 М раствором хлористоводородной кислоты CO_2 определяли поглощением гидроокиси бария. Данные химического анализа привели к формуле $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Были сняты ИК- и КР-спектры этого соединения. Наблюдаемые очень сильная линия Раман-спектра при 1000 см⁻¹ и очень сильная полоса 982 см⁻¹ ИК-спектра более характерны для связи $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})-$ [24ж, с. 129–140], чем для связи $-\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})-$, которая наблюдалась в соединении $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Для последней связи были найдены (см. табл. 7) линии 907 с. и 888 о.с. в КР-спектре и полосы 910 о.с., 868 о.с. и 851 о.с. в ИК-спектре. Следует отметить также наличие в ИК-спектре $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_6$ множества карбонильных полос (1730, 1720, 1680 1665 и 1640 см⁻¹) вместо дублета 1750 о.с. и 1710 о.с. в ИК-спектре $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

На основании этих данных наиболее приемлемое, по мнению авторов [24е], строение аниона $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ в $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_6$ является

$\text{O}^-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OO}^-$, нежели $\text{O}^-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{O}^-$, установленное Д. Джонсом и В. Гриффитсом [9а] для $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ в соединении $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Возможно, что это различие зависит от способов получения: исходным веществом для получения $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ при действии углекислого газа на KO_2 является мономер $\text{K}^+(\text{O}-\text{O})^-$, а исходное вещество для получения $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_6$ имеет димерное строение $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ \text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}^- [(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ [24з].

Другой аргумент, выдвигаемый авторами [24е] в пользу строения аниона $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ в пероксодикарбонате тетраметиламмония, является поведение при подкислении его водного раствора:



Выход перекиси водорода занижен, тогда как при подкислении $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ сразу выделяются CO_2 и H_2O_2 [9а].

В табл. 11 представлена сводка основных физико-химических свойств пероксодикарбонатов и пероксогидрокарбонатов щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 159 с.
2. Wolfenstein R., Pelther E. Zur Kenntniss ueberkohlen-saurer Salze. — Berichte, 1908, Bd. 41, S. 280–297.
3. Le Blanc R., Zellmann M. Beitrag zur Aufklärung der Konstitution der Persalze unter besonderer Berücksichtigung der Percarbonate und Perborate. — Ztschr. Elektrochem., 1923, Bd. 29, S. 179–182, 192–198.
4. Riesenfeld E.H., Mau W. Isomere Percarbonate. — Berichte, 1911, Bd. 44, S. 3595–3605.
5. Partington J.R., Fathallah A. H. Inorganic peracids. 2. The alkali-percarbonates. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1934–1943.
6. Fichter F., Bladergroem W. Einwirkung von Fluor auf Carbonate und Borate—Helv. chim. acta, 1927, vol. 10, p. 566–570.
7. Мельников А.Х., Фирсова Т.П. Взаимодействие октагидрата перекиси натрия с углекислым газом. — Журн. неорганической химии, 1961, т. 6, с. 2470–2473.
- 7а. А. с. 141853 (СССР). Способ получения истинных перкарбонатов щелочных металлов / Т.П. Фирсова; Оpubл. в Б.И., 1961, № 20, с. 17.
8. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Синтез пероксокарбонатов натрия. — Журн. неорганической химии, 1963, т. 8, с. 278–284.
9. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Исследование процессов взаимодействия углекислого газа со щелочными растворами перекиси водорода и синтез пероксокарбонатов. — В кн.: Химия перекисных соединений / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 119–127.
- 9а. Jones D. Ph., Griffith W.P. Alkali-metal peroxy-carbonates. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, p. 2526–2532.
10. Фирсова Т.П., Филатов Е.Я. Кинетика термического разложения пероксокарбонатов натрия и калия. — Журн. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1812–1814.
11. Сокол В.И., Бакулина В.М., Филатов Е.Я. Рефрактометрические и рентгенометрические данные для пероксокарбонатов натрия и калия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. — Журн. неорганической химии, 1968, т. 53, с. 2347–2350.
12. Бакулина В.М., Зимица А.Н. Рентгенографическое исследование некоторых неорганических перекисных соединений. — В кн.: Неорганические перекисные соединения / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 121–130.
13. Мельников А.Х., Фирсова Т.П. Взаимодействие надперекиси натрия с углекислым газом в присутствии водяного пара. — Журн. неорганической химии, 1961, т. 6, с. 2230–2236.
14. Мельников А.Х., Фирсова Т.П. Исследование взаимодействия надперекиси натрия и калия с водяным паром и углекислым газом и синтез пероксокарбонатов. — В кн.: Химия перекисных соединений / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 128–139.
- 14а. Pat. 78-35076 (Jap.). Bleaching of dyed cotton fabrics with peroxides / Nippon Peroxides Co Ltd. Publ. 1982, Cl. D 06 C 3/02.
- 14б. Pat. 72-330333 (Jap.). Bleaching solution for fibers/Nippon Peroxide Co Ltd. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 98988.
- 14в. А.с. 176301 (СССР). Способ очистки капролактама/Ю.Ф. Голинец, Н.Е. Хомутов; Оpubл. в Б.И., 1965, № 22, с. 29.
15. Constam E.J., Hansen A. von. Elektrolytische Darstellung einer neuen Klasse oxidierenden Substanzen. — Ztschr. Electrochem., 1896/1897, Bd. 3, S. 137–144.
16. Hansen A. von. Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Kaliumspercarbonats. — Ztschr. Electrochem., 1896/1897, Bd. 3, S. 445–448.
- 16а. Pat. 91612 (Germ.). Verfahren zur Darstellung von Salzen der Ueberkohlen-säure auf elektrolytischen Wege/E. Constam, A. Hansen; Publ. 1896, Kl. 12i 15/10.
17. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.; М.: Госхимиздат, 1952, с. 67, 69.
18. Вольнов И.И. Пероксодикарбонаты. М.: Наука, 1984. 96 с.
- 18а. Pat. 557949 (Germ.). Elektrolytische Darstellung haltbarer, alkalischer, aktiver sauerstoffhaltender Bleichlösung / M. Schaidauff. Publ. 1929, Kl. 12i 15/10.
19. Riesenfeld E.H., Reinhold B. Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Kristall-Wasserstoff superoxyd. — Berichte, 1909, Bd. 42, S. 4377–4383.
20. Salzer F. Beitrag zur Elektrolyse der Ameisensäure und Oxalsäure, sowie des Kaliumcarbonats. — Ztschr. Electrochem., 1902, Bd. 8, S. 899–903.
21. Мельников А.Х., Фирсова Т.П. Получение чистых препаратов пероксокарбоната калия и изучение некоторых его свойств. — Журн. неорганической химии, 1962, т. 7, с. 1237–1241.
22. Сорокина М.Ф., Хомутов Н.Е. Электрохимическое получение пероксокарбоната калия и изучение его свойств. — В кн.: Исследования в области физической химии и электрохимии. М., 1964, с. 67–73. (Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева; Вып. 44).
- 22а. Хомутов Н.Е., Поспелова Н.В. Изучение анодных процессов при электролизе карбонатов. — В кн.: Исследования в области электрохимии. М., 1959, с. 85–95. (Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева; Вып. 26).
- 22б. А. с. 751840 (СССР). Электролит для получения пероксодикарбоната калия/Н.Е. Хомутов; Оpubл. в Б.И., 1980, № 28.
- 22в. Влияние температуры на кинетику электроокисления карбоната калия и на кинетику разложения персоли в анолитах различного состава / Н.Е. Хомутов, Н.А. Мещерова; МХТИ им. Д.И. Менделеева. Рукопись деп. в ВИНТИ 2.11.81, № 5137–81 деп.
- 22г. Электросинтез перкарбоната калия и кинетика его разложения в растворах поташа с добавками силиката калия / Н.Е. Хомутов, Л.А. Васильева; МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1980. 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 4.03.80, № 5491–80 деп.
23. Хомутов Н.Е., Сорокина М.Ф. Кинетика и механизм анодных процессов в растворах карбоната калия. — Журн. физ. химии, 1964, т. 38, с. 1564–1568.
24. Хомутов Н.Е., Сорокина М.Ф. Изучение анодных процессов и условий образования перекисных соединений в растворах боратов, карбонатов и их смесей. — В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 140–149.
- 24а. Филатова Л.С., Сорокина М.Ф., Хомутов Н.Е. Электрохимический синтез пероксокарбонатов щелочных металлов и изучение их физико-химических свойств. — В кн.: Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по химии неорганических перекисных соединений. Рига: РПИ, 1973, с. 57–59.
- 24б. А. с. 827600 (СССР). Способ получения неорганического перекисного соединения / Н.Е. Хомутов; Оpubл. в Б.И., 1981, № 17.
- 24в. Франчук И.Ф. Изучение механизма образования и разложения некоторых перекисных соединений методом меченых атомов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХФ АН УССР, 1958. 12 с.
- 24г. Франчук И.Ф., Бродский А.И. Изучение механизма электрохимического образования и разложения перкарбоната, пербората и перфосфата изотопным методом. — Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 128–131.
- 24д. Осетрова Н.В. Роль перкарбоната при электровосстановлении двуокиси углерода на платине. — Электрохимия, 1984, т. 20, с. 286.

- 24e. Roberts J.L., Sawyer D.T. Nucleophilic oxygenation of carbon dioxide by superoxide ion in aprotic media to form the $C_2O_6^{2-}$ species. — J. Amer. Chem. Soc., 1984, vol. 106, p. 4667–4670.
- 24ж. Bellamy L.J. The infra-red spectra of complex molecules. 3d ed. L.: Chapman and Hall, 1975. 140 с.
- 24з. Sawyer D.T. Synthesis and characterisation of tertamethylammonium superoxide. — J. Org. Chem., 1983, vol. 22, p. 2577–2582.
25. Бах А.Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления. — В кн.: Бах А.Н. Сб. избранных трудов. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937, с. 82.
26. Philipovich D. Chemistry of bis(fluoroformyl)peroxyde: Isomerisation and disproportionation. — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 2531–2534.
27. Arvia A.J., Schumacher M.J. Ueber die Darstellung und einige Eigenschaften des Bis(monofluorocarbonat)peroxyds. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1962, Bd. 316, S. 327–334.
- 27a. Pat. 3783617 (US). Producing energy in a gas generator system / D. Philipovich. Publ. 1974, Cl. 60 / 216.
28. Макаров С.З., Вольнов И.И. О взаимодействии надперекиси калия с углекислым газом. — Изв. АН СССР. ОХН, 1951, с. 370–376.
29. Chantreaux A. Contribution à l'étude de la réactivité des superoxydes de sodium et de potassium: Thèse. Strasbourg: Univ., 1972. 65 с.
30. Мельников А.Х., Фирсова Т.П. Исследование взаимодействия надперекиси калия с водяным паром и углекислым газом. — Журн. неорганической химии, 1962, т. 7, с. 1228–1236.
31. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Закономерности образования и физико-химические свойства пероксикарбонатов щелочных металлов. — В кн.: Неорганические перекисные соединения / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 101–109.
32. Фирсова Т.П., Молодкина А.Н. Синтез пероксикарбонатов калия. — Журн. неорганической химии, 1964, т. 9, с. 1066–1071.
33. Тредвелл Ф. Курс аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с нем. М.: ГИЗ, 1930, т. 2, кн. 2. 376 с.
34. Хомутов Н.Е., Сорокина М.Ф. Количественное определение пероксодикарбоната калия иодометрическим методом в щелочной среде. — Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 1165–1167.
35. Тредвелл Ф. Курс аналитической химии: В 2-х томах. Пер. с нем. М.: ГИЗ, 1930, т. 2, кн. 1. 447 с.
36. Анализ продукта, образующегося при анодном окислении раствора поташа / М.Ф. Сорокина, Н.Е. Хомутов; МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1982. 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 3.10.1982, № 3571–82. Деп.
- 36а. А. с. 442332 (СССР). Способ обработки пероксикарбонатов / А.А. Кримштейн. Опубл. в Б. И., 1974, № 33.
- 36б. Вольнов И.И., Чамова В.Н., Латышева Е.И. Индуцированный обмен кислородом воды и перекиси водорода при синтезе $K_2C_2O_6$ карбонизацией раствора КОН в H_2O_2 и $H_2^{18}O$. — Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 749–750.
37. Вольнов И.И., Чамова В.Н., Латышева Е.И. Индуцированный обмен кислородом между KO_2 и $H_2^{18}O$. — Журн. физ. химии, 1965, т. 39, с. 452–453.
38. Франчук И.Ф. Спектр ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе солей неорганических перкислот и пероксигидратов. — Теорет. и эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 531–535.
39. McLachlan A.D., Simons M.C.R. Instable intermediates. 5. Ozonides, superoxides. — J. Chem. Soc., 1959, p. 952–957.
40. Каретников Г.С., Сорокина М.Ф. Спектральный и рентгеноструктурный анализ продукта, полученного электролизом поташа. — Журн. физ. химии, 1965, т. 39, с. 334–337.
41. Giguere P.A., Lemaire D. Étude spectroscopique des dérivés du peroxyde d'hydrogène. 5. Les percarbonates $KHCO_4$ et $K_2C_2O_6$. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 1472–1477.
42. Вашкялис А.И. Исследование свойств пероксикарбонатов и пероксофосфатов в водных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Вильнюс: Вильн. ун-т, 1963. 19 с.
43. Вашкялис А.И., Прокопчик А.Ю. Изучение свойств пероксикарбонатов в растворе. — Тр. АН ЛитССР. Сер. В, 1963, т. 2 (33), с. 75–87.
44. Хомутов Н.Е., Филатова Л.С. Изучение кинетики гомогенно-каталитического разложения пероксикарбоната калия. — В кн.: Физическая химия и электрохимия. М., 1974, с. 21–22. (Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева: Вып. 81).
45. Хомутов Н.Е., Малин О.Г. Кинетика разложения пероксодикарбоната калия и перекиси водорода в водных растворах поташа. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 401–402.
46. Bauer E. Formaldehyd aus Percarbonat. — Helv. chim. acta, 1937, vol. 20, p. 398.
47. Rademachers J., Wannagat U. Zum Reaktion von Peroxyverbindungen mit Schwefeltrioxyd. — Angew. Chem., 1957, Bd. 69, S. 782.
48. Brown W.D. Potassium percarbonate. — J. Amer. Chem. Soc., 1905, vol. 27, p. 1222–1224.
49. Celis M.G.de, Masaguer J.R. Perhydratos carbonatos y percarbonatos de los metales alcalinos. — An. Real soc. esp. fis. y quim. B, 1955, vol. 51, p. 693–704.
50. Вольнов И.И., Чамова В.Н. О действии двуокиси углерода на пероксигидрат карбоната калия и натрия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1615–1616.
51. Хомутов Н.Е., Филатова Л.С. Электрохимический синтез перкарбонатов щелочных металлов. — В кн.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1969, вып. 60, с. 65–67.
52. Фирсова Т.П., Филатов Е.Я. Синтез и некоторые физико-химические свойства пероксодикарбоната рубидия. — Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 2327–2330.

ПЕРОКСИСОЛЬВАТЫ КАРБОНАТОВ, АЦЕТАТОВ, ОКСАЛАТОВ

Номенклатура продуктов присоединения перекиси водорода к солям

В первой части настоящей книги подчеркивалось, что термин "перкарбонат" употреблялся и иногда и теперь употребляется для обозначения как пероксокарбонатов, производных пероксокарбоновых кислот, так и молекулярных аддуктов перекиси водорода к карбонатам, что не правильно.

Для обозначения аддуктов перекиси водорода к солям, и в частности к карбонатам, Международным союзом по чистой и прикладной химии [1] был рекомендован термин "peroxyhydrat". Его следует предпочитать термину "perhydrat", употребляемому в немецкой химической литературе [2] и появившемуся в нашей литературе [3] при переводе книги [2]. Были предложены другие термины: кристаллогидроперекись [2], гидропероксат [4, с.26], гидропероксидат [5, с. 96], но они не прижились, а термин „пероксигидрат” был утвержден на Втором Всесоюзном совещании по химии перекисных соединений [6, с. 15] и на Всесоюзном совещании по химии неорганических перекисей [7, с. 6] и принят в русской номенклатуре [8, с. 62–63].

В работе [9] справедливо отмечается, что фрагмент „гидрат” в термине, обозначающем сольватированные перекисью водорода соединения, не подходящий, так как это слово употребляется для названия соединений, содержащих кристаллизационную воду. Авторы [9] предлагают называть эти соединения гидропероксольватами, но лучше называть их пероксольватами. Этим термином они обозначены в настоящей книге.

Известны соединения, содержащие и кристаллизационную воду и кристаллизационную перекись водорода, например $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ [10]. Они названы [6–8] гидратами пероксигидратов, но, пожалуй, лучше называть их аквапероксольватами, например 1-аква-0,5-пероксольват сернокислого натрия.

Перекись водорода способна к образованию молекулярных соединений не только с некоторыми солями, но и с некоторыми органическими соединениями, обладающими свойствами оснований. Особую группу составляют молекулярные соединения перекисей щелочных и щелочноземельных металлов с перекисью водорода. Они описаны в книгах [11,12].

Впервые пероксольваты солей (например, карбоната натрия [13] и пероксольваты органических оснований (например, мочевины [13а]) бы-

ли синтезированы в конце прошлого века профессором Новороссийского (ныне Одесского) университета С.М. Танатаром из растворов солей или органических соединений и перекиси водорода. Эти соединения на первых порах получали препаративным методом, что не позволяло с достаточной точностью выявить возможность существования различных их форм в одной и той же системе.

Применение методов физико-химического анализа для установления точного состава, концентрационных и температурных пределов областей существования пероксольватов весьма полезно при соблюдении ряда предосторожностей, так как перекись водорода склонна к разложению на воду и кислород. Основные предосторожности следующие: чистота исходных веществ и реактора, обеспечение изотермичности процесса при получении и отделении твердых фаз от маточного раствора, грамотное применение графических способов отображения экспериментальных данных.

При изучении систем с перекисью водорода можно построить диаграммы состав–свойство для любого интересующего свойства.

В первой главе дан обзор применения этих методов при исследовании трехкомпонентных систем мочевины и ряда солей в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Глава первая

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ МОЧЕВИНУ, КАРБОНАТ НАТРИЯ И ДРУГИЕ СОЛИ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Методы физико-химического анализа при изучении трехкомпонентных систем в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ были впервые применены в 1932 г. Е.Йенеке [14], который исследовал систему $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом по выделению первых кристаллов из водных растворов мочевины и перекиси водорода в заданных соотношениях по разрезам тройной системы с растворами мочевины от 5 до 60 мас.% и перекиси водорода от 3 до 92 мас.%. По данным 11 разрезов была построена диаграмма тройной системы преимущественно в области льда, пероксольвата мочевины и частично для мочевины (рис. 5).

Некоторые пероксольваты находят применение в процессах отбеливания самых разнообразных видов текстиля как вспомогательные отбеливающие средства моющих препаратов, в медицине, в органическом синтезе и при производстве некоторых полимеров. Поэтому в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР (с 1974 г. в составе Лаборатории окислителей того же Института) наряду с решением других задач с 1951 по 1980 г. выполнялись довольно широкие исследования по изучению систем в смешанном растворителе перекись водорода + вода, имеющих прикладное значение.

С.З. Макаровым и его сотрудниками впервые в 1951 г. [15] для этих систем был применен метод изотермической растворимости с определением состава твердых фаз методом "остатков" Скейнемакерса, который

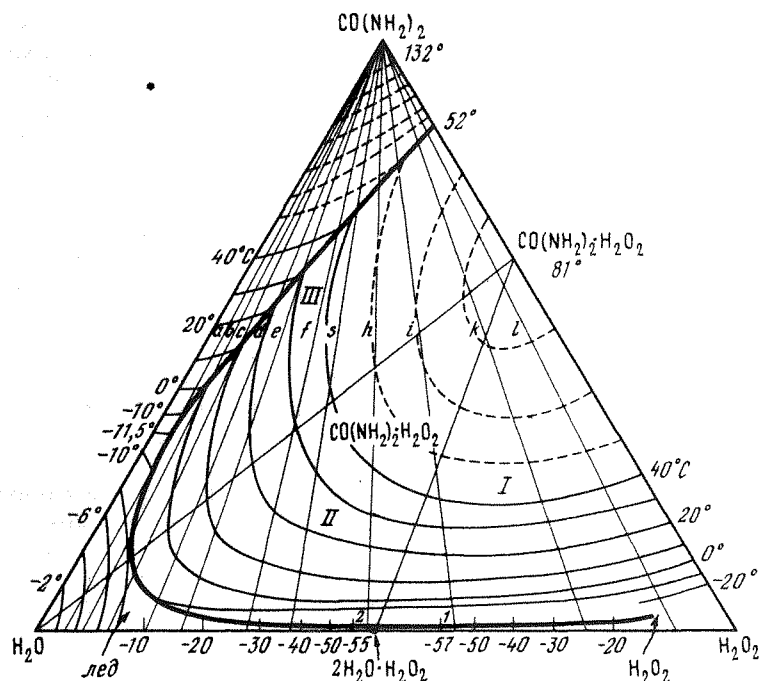


Рис. 5. Диаграмма фазовых превращений системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [14]

при грамотном его использовании позволяет определять состав соединений, образующихся в системе без выделения их из растворов, что особенно важно для пероксисольватов, большинство из которых малоустойчиво при комнатной температуре и гигроскопично. При применении этого метода, кроме перечисленных выше предосторожностей, следует соблюдать также и следующие.

При изучении систем в области слабых концентраций перекиси водорода (5–10 мас. %) можно исходить из чистого и перекристаллизованного исследуемого вещества, но в области более высоких концентраций перекиси водорода следует исходить последовательно из „остатков”, т.е. из твердых фаз, содержащих маточный раствор, полученных при использовании слабых растворов перекиси водорода. Можно также использовать, как советуют авторы [10], насыщенные растворы исследуемого вещества в растворах перекиси водорода возрастающей концентрации, которые добавляются при изучении систем, к небольшим навескам этого же вещества. Разумеется, что при отделении „остатков” от маточного раствора с целью химического анализа для правильного использования графического метода определения состава твердой фазы „остатки” должны быть очень хорошо отжаты, с тем чтобы содержание маточного раствора в них было бы минимальным. Только в таком случае фигуративная точка „остатка” будет мало удалена от фигуративной точки искомого соединения, что увеличивает надежность применяемого метода. Не менее трех лучей должны сходиться в фигуративную точку искомого соединения.

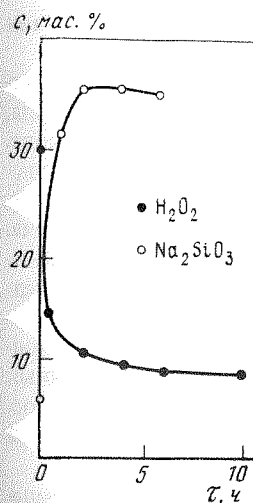


Рис. 6. Установление времени достижения равновесия при 0°C для 30%-ного раствора перекиси водорода в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [16]

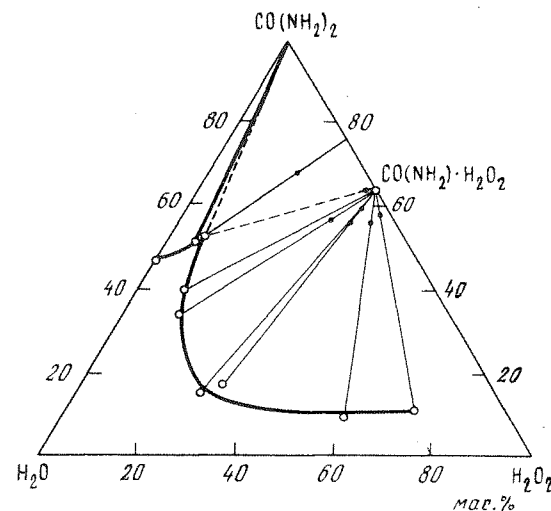


Рис. 7. Изотерма растворимости при 10°C системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

При изучении систем с перекисью водорода методом изотермической растворимости под „временем достижения равновесия” подразумевается оптимальный промежуток времени взаимодействия компонентов системы, в продолжении которого не наступает распад сформировавшейся твердой фазы перекисного типа и соприкасающегося с ней раствора перекиси водорода. На рис. 6 в качестве примера приведены данные [15a] по установлению времени достижения равновесия в системе метасиликат натрия — перекись водорода—вода при 0°C в случае исходного раствора перекиси водорода 30%-ной концентрации. Судя по постоянству состава перекиси водорода и метасиликата натрия в жидкой фазе, время достижения равновесия было принято равным 6–10 ч. Выдерживание раствора в контакте с твердой фазой в течение более длительного времени нецелесообразно, так как вследствие возможного разложения перекиси водорода наступает переход из тройной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в двойную систему $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $0^\circ\text{C} \div +20^\circ\text{C}$ равновесие устанавливается быстрее — в течение примерно 2 ч.

Среди изученных С.З. Макаровым с сотрудниками [16] 25 систем методом изотермической растворимости была также система мочевины—перекись водорода—вода, для которой были сняты изотермы $0,5$ и 10°C . В качестве примера на рис. 7 приведена изотерма $+10^\circ\text{C}$. Равновесие в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ устанавливается при хорошем перемешивании от 1 до 3–4 ч в зависимости от содержания перекиси водорода в жидкой фазе. Для слабых концентраций перекиси водорода исходным веществом служила перекристаллизованная мочевина марки „Шеринг”. Для более высоких концентраций перекиси водорода с целью установления концентрационных пределов существования пероксисольвата $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ вместо

мочевины пользовались ее пероксисольватом, полученным при действии 30%-ного раствора H_2O_2 на кристаллическую мочевины при 0°C .

Пероксисольват $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, так называемый „твердый пергидроль“, или „пергидрит“, содержащий столько же активного кислорода, как и 30%-ный раствор перекиси водорода, конгруэнтно растворим в воде. По сравнению с растворами перекиси водорода, он легче хранится и транспортируется, и в ряде случаев, например в медицине и для целей отбелики, его растворы могут быть использованы как растворы перекиси водорода.

Данные, полученные Е. Йенеке [14], не были достаточны для разработки оптимальных условий производства этого соединения, поскольку вследствие быстрой кристаллизации твердых фаз при охлаждении растворов мочевины и перекиси водорода было показано, что изотермы Йенеке по концентрации обоих компонентов значительно отстоят от изотерм, полученных методом изотермической растворимости. Новые данные позволили обосновать рациональный способ получения пероксисольвата мочевины. На способ его получения выдано авторское свидетельство [17].

Пероксисольват мочевины устойчив при хранении при комнатной температуре, но при $64\text{--}67^\circ\text{C}$ разлагается с экзотермическим эффектом [18]. В этом соединении, как было показано методом рентгенографии [19], перекись водорода и мочевины малодеформированы и соединены очень сильными линейными водородными мостиками, что было подтверждено при снятии ИК- и КР-спектров [20, 21].

Перекись водорода и ее смеси с водой ведут себя как растворители аналогично воде и, так же как и последняя, отличаются высокой способностью к ионизации; но, несмотря на эту аналогию, растворимость ряда солей в воде и в перекиси водорода значительно различается. В отличие от молекул воды, которые могут быть акцепторами или донорами одинакового числа водородных связей (по два), молекулы перекиси водорода могут быть донорами двух и акцепторами четырех водородных связей. Разумеется, можно говорить о растворимости в растворах перекиси водорода лишь тех солей, которые в очень малой степени ее разлагают при комнатной температуре и ниже. Это в основном натриевые и калиевые соли кислородных кислот типических элементов — карбонаты, силикаты, нитраты, фосфаты, сульфаты, хлораты, перхлораты и, кроме того, фториды, селенаты и соли некоторых органических кислот, как, например, ацетаты и оксалаты. Большинство этих солей образует пероксисольваты.

Пероксисольваты солей обнаружены в большинстве случаев как химические индивиды в твердом состоянии. Устойчивость их кристаллической решетки обеспечена координативными связями, ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и особенно водородными связями. Например, в ряду пероксисольват оксалатов наиболее устойчивыми при комнатной температуре является диаквамопероксисольват гуанидиния [22].

Из работ, посвященных обнаружению пероксисольват солей в растворе, известны работы Е.Феррони и Р. Чини [23] и Дж. Флойда и П.Гросса [27]. Первые при изучении поверхностного натяжения [23] и магнетикооптических свойств [24] в системах сульфаты — перекись водорода — вода установили наличие в растворе молекулярных аддуктов перекиси водорода с сульфатами натрия и аммония. Системы с сульфатами были также изучены методом изотермической растворимости с определением состава твер-

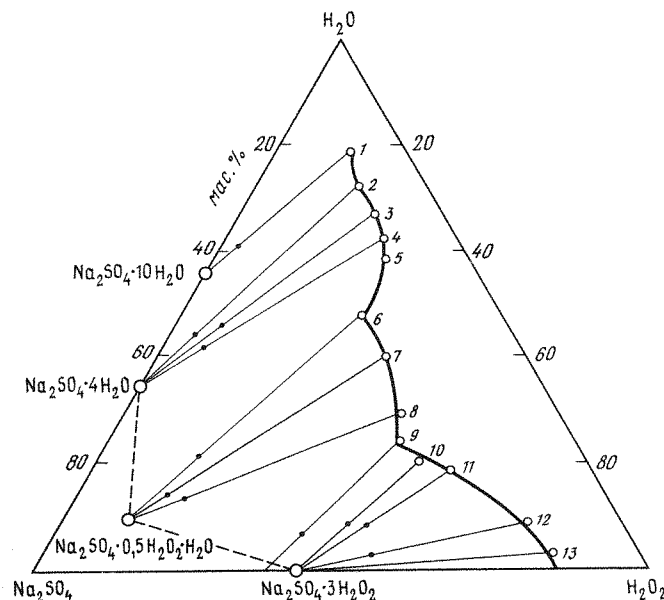


Рис. 8. Изотерма растворимости при -20°C системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ [26]

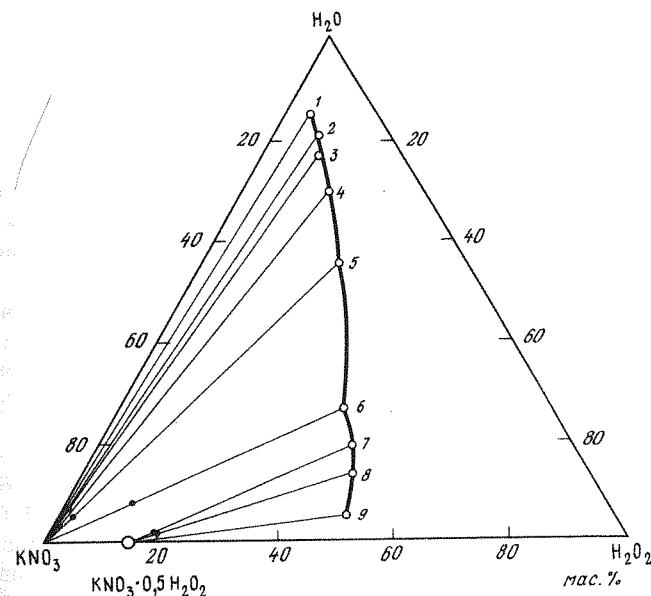


Рис. 9. Изотерма растворимости при -10°C системы $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ [28]

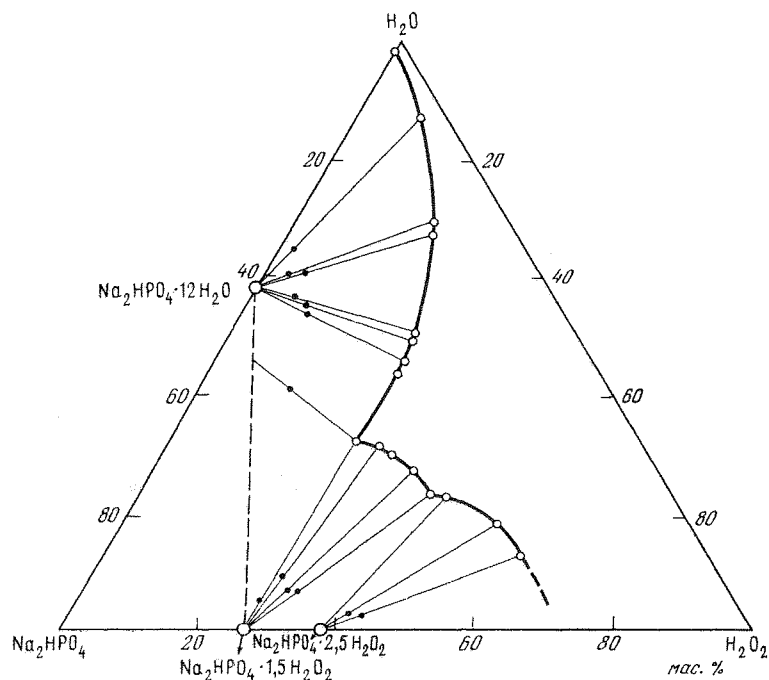


Рис. 10. Изотерма растворимости при 0° С системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ [31]

дых фаз по Скрейнмакерсу английскими учеными С. Пени и Х. Терра [10], М.И. Озеровой [25] и автором настоящей книги [25а, 26]. Изотерма при -20°С [26] этой системы приведена на рис. 8. Авторы [27] обнаружили аддукты нитрата калия и рубидия с полмолекулой H_2O_2 по понижению упругости пара над растворами нитрат — перекись водорода — вода. И.И. Вольновым и Г.П. Пилипенко при изучении растворимости в системе $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ при -10°С был выделен [28] пероксисольват $\text{KNO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ (рис. 9) и изучены некоторые его физико-химические свойства [29].

Образование пероксисольватов фосфатов [30, 31], фторидов [32–34] селенатов [10], карбонатов щелочных металлов [15, 35–37] в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ также было выявлено методами физико-химического анализа и, в частности, методом "остатков" Скрейнмакерса. Примеры изотерм с фосфатами, фторидами и селенатами приведены на рис. 10–12.

Пероксисольватам карбонатов, ацетатов и оксалатов посвящены следующие главы этой части книги. Здесь следует несколько подробнее остановиться на графических данных по системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$, приведенных в работе [15], так как ее авторы, располагая вполне достоверными в большинстве случаев цифровыми данными по анализу жидких фаз и "остатков" при определении состава твердой фазы методом "остатков", допустили, к сожалению, много ошибок при нанесении этих данных на фазовый треугольник Гиббса–Розебома. Вследствие этого лучи, соединяющие фигуративные точки жидких фаз и "остатков", сходятся в фигуративные точки составов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$,

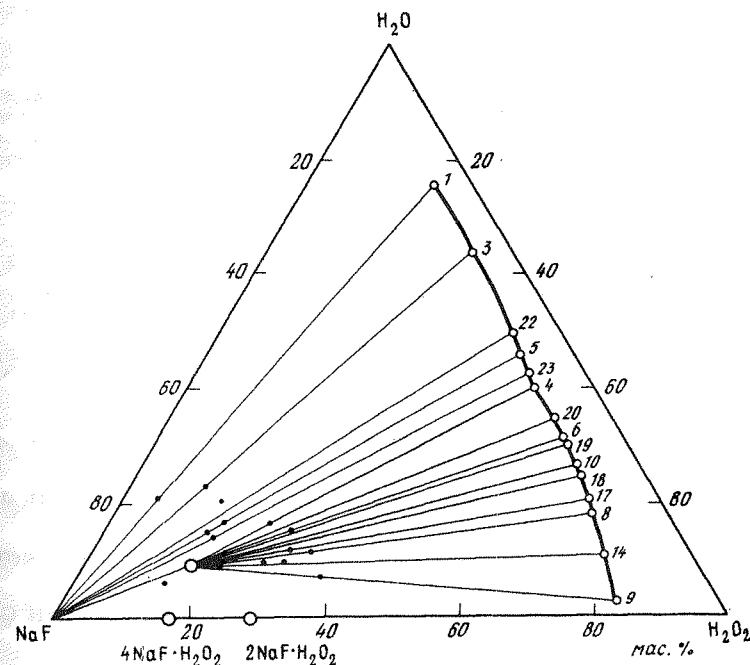


Рис. 11. Изотерма растворимости при 0° С системы $\text{NaF--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ [31]

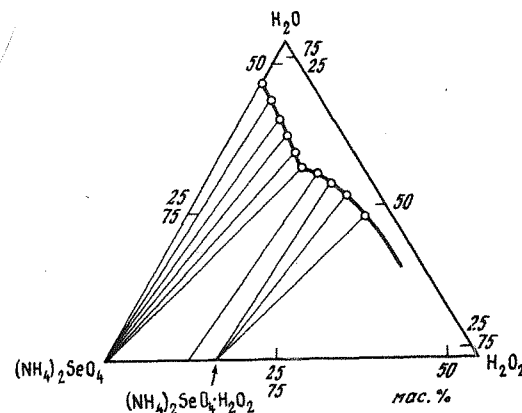


Рис. 12. Изотерма растворимости при 20° С системы $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ [10]

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, а известное изученное и производящееся в многотоннажном масштабе соединение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ вообще не обнаружено.

Правильное использование графического метода было осуществлено теми же авторами [37] при изучении системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ и в более позднее время авторами [35, 36] при изучении аналогичных систем $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$. Тем не менее критический пересмотр данных о карбонате натрия [15], вошедших в справочник по неорганической химии Гмелина [38], необходим во избежание неправиль-

Таблица 12

Изотерма растворимости при 20°C системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Номер точки	Состав жидкой фазы, мас.%		Состав "остатка", мас.%		Состав твердой фазы [15]	Истинный состав твердой фазы при правильном приложении графического способа*
	Na_2CO_3	H_2O_2	Na_2CO_3	H_2O_2		
7	18,00	0,00			$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
6	19,36	0,64	36,42	0,12	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
8	25,90	1,02	41,90	5,40	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
11	11,93	2,31	45,61	20,17	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
2	5,14	9,30	45,78	23,36	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
1	6,20	15,11	45,91	25,24	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
5	6,04	23,83	40,92	27,23	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "остатка"
9	7,43	29,94	50,47	31,70	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$ $\cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
10	7,80	39,27	41,20	35,78	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
4	8,07	43,06	38,26	38,79	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
12	7,76	58,00	44,72	39,55	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "остатка"

*Здесь и в табл. 13 и 14 примечания автора настоящей книги.

Таблица 13

Изотерма растворимости при 10°C системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Но- мер точки	Состав жидкой фазы, мас.%		Состав "остатка", мас.%		Состав твердой фазы [15]	Истинный состав твердой фазы при правильном приложении графического способа
	Na_2CO_3	H_2O_2	Na_2CO_3	H_2O_2		
1	2	3	4	5	6	7
29	11,1	0,00			$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
13	13,40	0,45	36,73	1,22	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "остатка"
17	16,66	1,19	43,97	7,72	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
18	16,34	1,37	41,54	4,24	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
10	9,91	1,86	47,93	20,26	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	Неравновесная точка
12	10,02	2,82	49,70	24,03	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
9	6,82	5,94	49,10	22,58	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	Неравновесная точка
4	6,05	7,50	50,94	23,45	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "остатка"
7	5,84	9,35	49,40	24,86	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
6	5,09	17,07	49,50	27,86	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
11	5,48	19,60	47,73	29,76	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
3	5,53	22,66	44,79	27,65	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
1	5,30	23,61	50,38	28,33	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
19	6,43	26,14	48,76	32,84	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "остатка"
16	6,82	43,29	51,26	35,52	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
14	6,92	43,45	45,96	36,74	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
15	7,50	44,50	50,96	36,06	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
20	7,60	52,17	33,36	43,25	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$
21	8,50	54,66	37,36	42,40	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "остатка"
23	8,91	63,18	51,93	39,97	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

ных выводов, которые могут быть сделаны на их основе. Например, в работах [9, 39] авторы без глубокого изучения вопроса ошибочно утверждают, что установить точный состав твердых фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, методом Скрейнемаскера невозможно.

В табл. 12–14 полностью представлены данные авторов [15] по изучению растворимости в этой системе при 20, 10 и 0°C, а в последней графе таблиц и на рис. 13–15 приведен истинный состав твердой фазы системы при правильном приложении графического способа.

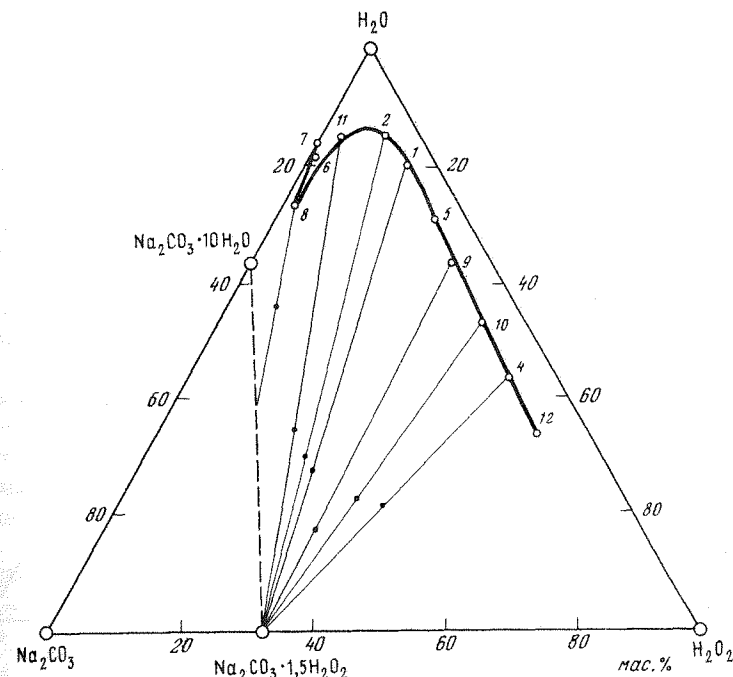
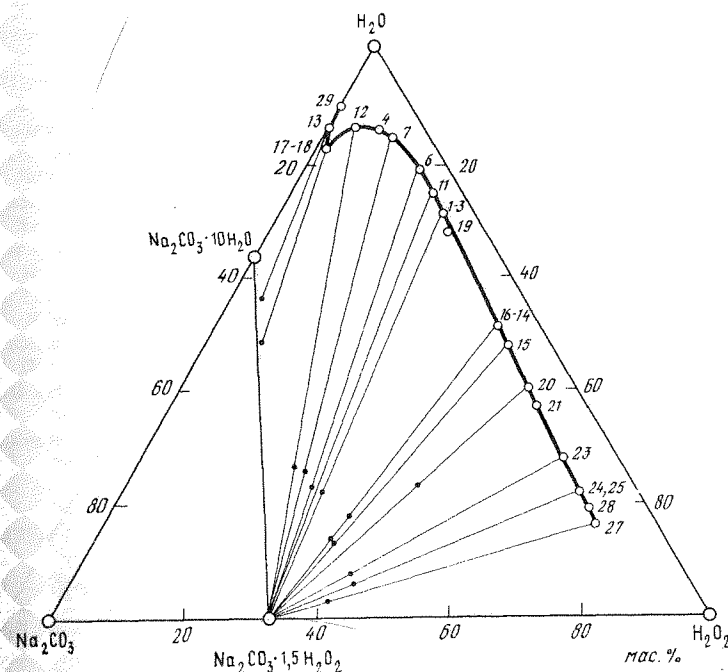
Как видно из рис. 13, твердой фазой системы при 20°C в интервале концентраций перекиси водорода 1,02–50,00 мас.% является соединение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. При 10°C (рис. 14) в интервале концентраций перекиси водорода 1,19–73,9 мас.% твердой фазой является тот же пероксисольват $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. При 0°C (рис. 15) в интервале концентраций перекиси водорода 1,32–43,28 мас.% твердой фазой является $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, а в интервале концентрации перекиси водорода 48,70–73,85 мас.% — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Таблица 13 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
24	10,05	68,92	58,50	39,99	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$
25	11,20	69,50	51,86	41,89	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$
28	9,92	70,72			$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Разложение "остатка"
27	9,38	73,92	57,67	39,92	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	То же

Таблица 14 Изотерма растворимости при 0°C системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Но- мер точки	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав "остат- ка", мас. %		Состав твердой фазы [15]	Истинный состав твердой фазы при правильном приме- нении графического способа
	Na_2CO_3	H_2O_2	Na_2CO_3	H_2O_2		
7	6,40		—		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
9	14,62	1,32	41,40	3,58	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
6	8,12	4,15	43,77	18,78	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
3	5,47	13,02	56,23	25,32	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "ос- татка"
5	7,08	21,13			$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	То же
2	9,31	21,67	54,68	26,06	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	Неравновесная точка
1	7,74	24,72	60,71	28,77	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
10	8,25	28,97	51,94	28,98	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
8	6,94	37,27	42,29	32,25	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
15	11,34	43,28	45,28	34,43	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2 +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
4	7,39	48,70	52,53	36,93	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
11	7,28	57,18	44,60	38,93	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "ос- татка"
14	6,70	64,32	55,36	39,08	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$
16	8,67	64,50			$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	Разложение "ос- татка"
17	11,92	65,70	35,94	52,10	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	То же
19	9,75	71,88	38,13	54,72	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	"
18	10,12	73,85				"

Рис. 13. Изотерма растворимости при 20°C системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [15]Рис. 14. Изотерма растворимости при 10°C системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [15]

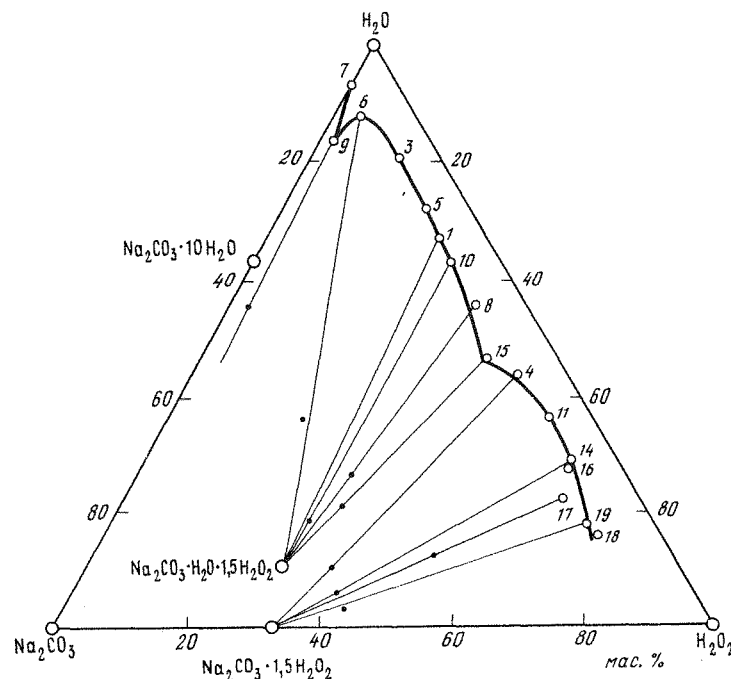


Рис. 15. Изотерма растворимости при 0°C системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ [15]

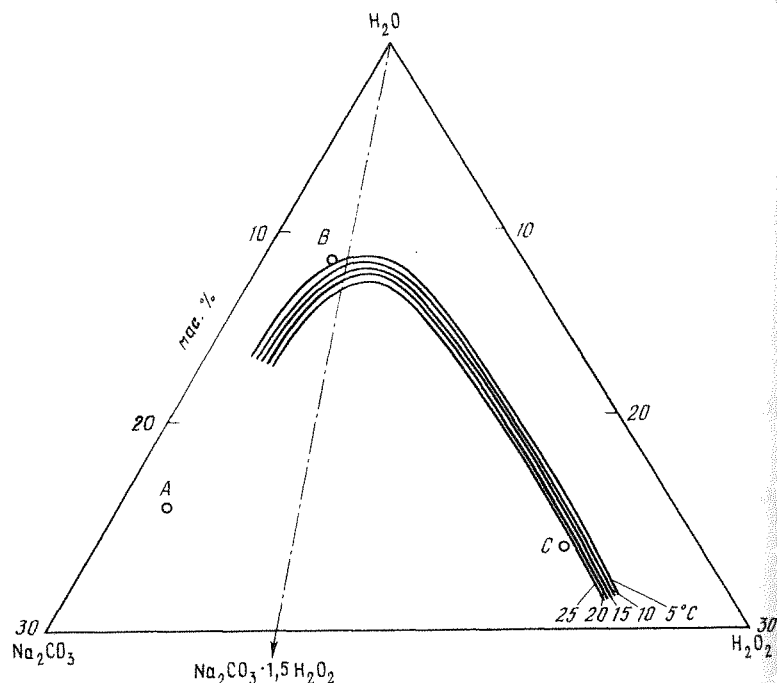


Рис. 16. Разрезы кривых ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 5, 10, 15, 20 и 25°C [40]

В 1982 г. появился патент авторов [40]. Они исследовали пять разрезов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур 5–25°C через пять градусов и в интервале концентраций перекиси водорода 2–24 мас.% и Na_2CO_3 – 5–15 мас.%. Данные приведены на рис. 16 и наглядно подтверждают данные рис. 13 и 14. Еще более наглядно подтверждает данные, представленные на рис. 13, опубликованная в 1983 г. работа [41] авторы которой вполне грамотно применили метод "остатков" Скрейне макерса при повторном изучении изотермы растворимости $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 20°C.

Правомерность этого метода доказана не только на примере систем карбонаты щелочных металлов–перекись водорода–вода, но также и на примере рассмотренных систем с мочевиной и другими солями (см рис. 7–12).

Таким образом, цитированное выше высказывание авторов [9, 39] является ошибочным, а вывод тех же авторов, что карбонат натрия образует только один сольват $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, верен при добавлении, что этот вывод относится лишь к изученной ими температуре +20°C.

Для всех пероксисольватов, выделенных из систем с мочевиной и солями, установлены температурные пределы существования методом ДТА для некоторых сняты ИК- и КР-спектры и определены параметры кристаллической решетки, для немногих определена структура.

ЛИТЕРАТУРА

1. International union of pure and applied chemistry: Extr. c.r. 17^e conf. Stockholm 1953. 101 p.
2. Machu W. Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen. 2. Aufl. Wien: Spring Verh., 1951. 396 S.
3. Перекись водорода и перекисные соединения: Пер. с нем./Под ред. М.Е. Позина М.: Госхимиздат, 1951. 475 с.
4. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода: Пер. с англ./Под ред. А.И. Горбанева. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 578 с.
5. Pascal P. Complements au nouveau traite de chimie minérale: Peroxyde d'hydrogene P.: Masson, 1975. Vol. 4. 181 p.
6. Химия перекисных соединений/Под ред. И.И. Черняева, Г.А. Разуваева, И.И. Вольнова и Т.А. Добрыниной. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 316 с.
7. Неорганические перекисные соединения/Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1975. 211 с.
8. Вольнов И.И. Современные воззрения на природу неорганических перекисных соединений. М.: Знание, 1977. 64 с.
9. Пероксигидрат карбоната натрия/К.В. Титова, Е.И. Колмакова, В.Я. Росоловский ИНХП АН СССР. М., 1981. 26 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 8.06.81, № 2776–81 Деп.
10. Pani S., Terrey H. Compounds formed between hydrogen peroxide and sulfate selenates and tellurates in aqueous solution. — J. Chem. Soc., 1955, p. 3056–3063.
11. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1981. 159 с.
12. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 135 с.
13. Tanatar S. Percarbonate. — Berichte, 1899, Bd. 32, S. 1544–1546.
- 13а. Танатар С.М. Двойные соединения перекиси водорода с органическими веществами. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1908, т. 40, с. 376–380.
14. Jaenecke E. Das ternäre System Harnstoff-Wasser-Wasserstoffperoxyd. — Rev. tra chim., 1932, vol. 51, p. 579–584.
15. Макаров С.З., Чамова В.Н. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР ОХН, 1951, с. 255–261.

ПЕРОКСИСОЛЬВАТ КАРБОНАТА НАТРИЯ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ Открытие $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

Пероксисольват указанного состава был открыт в 1899 г. профессором Новороссийского (Одесского) Университета С.М. Танатаром [1], который, однако, приписал ему первоначально формулу $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$. Пероксисольват был им получен при взаимодействии на холоде 7,5 г карбоната натрия с 200 мл 3%-ного водного раствора перекиси водорода с последующим высаливанием трехкратным объемом этилового спирта. Соединение такого же состава, которому была приписана та же неправильная формула $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$, было получено в той же лаборатории П.В. Казанецким [2] при взаимодействии карбоната натрия с 30%-ным раствором перекиси водорода. Несколько лет спустя С.М. Танатар признал [3], что нельзя было "с полной уверенностью установить определенный взгляд на рассматриваемое соединение".

Истинная формула его $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ была установлена Е. Ризенфельдом с сотрудниками [4, 5] на основании того, что, в отличие от водных растворов производных пероксокислот, которые выделяют иод из охлажденного нейтрального или слабощелочного 30%-ного раствора иодистого калия, водный раствор рассматриваемого соединения при тех же условиях выделяет кислород, что характерно для водных растворов перекиси водорода или ее аддуктов.

Весьма спорной является возможность применения так называемой пробы Ризенфельда для определения производных пероксокислот, являющихся солями слабых кислот, и в том числе угольной [6]. Реакция Ризенфельда многократно проверялась. Была установлена [7, 8] слабая воспроизводимость результатов и отмечалась непригодность ее использования для количественного определения пероксокарбонных кислот. Выражалось сомнение [9] в пригодности ее также для их качественного определения, так как гидролиз пероксокарбонатов сопровождается образованием перекиси водорода. Было показано, что результат пробы Ризенфельда в значительной степени зависит от pH раствора. Х. Либхавский [6] предложил буферные растворы, в частности фосфатные, с pH, близким к 7, однако он сомневался в полной достоверности этой пробы для производных пероксокарбонных кислот. О недостоверности пробы Ризенфельда сообщил и автор [10].

Таким образом, проба Ризенфельда не является общепризнанной даже в случае ее применения в нейтральной среде; она совсем неприменима в щелочных растворах из-за реакции иода с гидроксильными ионами. Только с применением физических методов — полярографии [11–13], ЯМР [14], рентгенографии [15, 16], спектроскопии [17, 18] — было однозначно доказано, что продуктами взаимодействия карбонатов щелочных металлов с водными растворами перекиси водорода являются их пероксисольваты. Подробные данные о результатах применения этих методов приведены в разделе этой книги, посвященном физико-химическим свойствам пероксисольвата карбоната натрия.

- 15а. Вольнов И.И., Шатунина А.Н. О гидратах пероксигидратов метасиликата натрия. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 201–205.
16. Макаров С.З., Лебедев Б.А. Изотермы растворимости тройной системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. ОХН, 1953, с. 58–64.
17. А.с. 320485 (СССР). Способ получения монопероксигидрата мочевины/Н.В. Емельянов, А.Ф. Шишкина; Оpubл. в Б.И., 1971, № 34, с. 68.
18. Макаров С.З., Лебедев Б.А. Термическая устойчивость пергидрата мочевины. — Изв. АН СССР. ОХН, 1955, с. 785–788.
19. Lu C.S., Giguere P.A. The crystal structure of urea-hydrogen peroxide addition compound. — J. Amer. Chem. Soc., 1941, vol. 63, p. 1507–1513.
20. Ferroni E., Ciampelli F., Indagine I.R. Sul composto $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. — Gazz. chim. ital., 1959, vol. 89, p. 974–984.
21. Arnau J.L., Giguere P.A. Etude spectroscopique des derives du peroxide d'hydrogene. — J. Mol. Struct., 1969, vol. 3, p. 483–489.
22. Adams J.M., Pritchard R.G. The crystal structure of guanidinium oxalate dihydrate monoperhydrate. — Acta crystallogr. B, 1976, vol. 32, p. 2438–2440.
23. Ferroni E., Cini R. Sulla competizione dell' H_2O e dell' H_2O_2 nella cristallizzazione. — Gazz. chim. ital., 1958, vol. 88, p. 547–555.
24. Cini R., Ferroni E. Indagine magnetooptica sui sistemi ternari $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Ann. chim. (Ital.), 1958, vol. 48, p. 524–534.
25. Озерова М.И., Хомяков Е.И. Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук, 1955, т. 10, вып. 7, с. 91–102.
- 25а. Вольнов И.И., Латышева Е.Н. Системы $\text{MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 552–558.
26. Вольнов И.И., Колотова Е.И. Изотерма растворимости при -20°C системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1959, т. 4, с. 2143–2145.
27. Floyd J.D., Gross P.M. Solubilities of some strong electrolytes in the $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ system. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 1435–1438.
28. Вольнов И.И., Пилипенко Г.П. Изотерма растворимости при -10°C системы $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 1399–1401.
29. Вольнов И.И., Пилипенко Г.П. Физико-химическая характеристика $\text{KNO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 2575–2577.
30. Украинцева Э.П. Физико-химическое исследование пероксигидратов фосфатов натрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХХ СО АН СССР, 1966, 16 с.
31. Украинцева Э.А. Взаимодействие фосфатов натрия с концентрированной перекисью водорода. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1963, вып. 1, № 3, с. 14–24.
32. Добрынина Т.А., Вольнов И.И. Новый пергидрат $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1617–1618.
33. Бекмуратов А. Исследование взаимодействия перекиси водорода со фторидами щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1972, 16 с.
34. Бекмуратов А., Добрынина Т.А. Исследование растворимости в тройной системе $\text{NaF—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2331–2334.
35. Добрынина Т.А., Дзяткевич Б.С. Исследование пероксигидратов и гидратов карбонатов рубидия и цезия. Сообщение 1. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 790–794.
36. Дзяткевич Б.С., Добрынина Т.А. Исследование пероксигидратов и гидратов карбоната рубидия и цезия. Сообщение 6. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2375–2379.
37. Макаров С.З., Чамова В.Н. Изотерма растворимости тройной системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. ОХН, 1958, с. 1025–1030.
38. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. SN21. Lfg. 3. Ergaenzung-Band. B.: Springer-Verl., 1960, S. 1365.
39. Титова К.В., Колмакова Е.И., Росоловский В.Я. Пероксигидрат карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 616–619.
40. Выложенная заявка 3125638 (BDR). Hohles, gekoerntes Percarbonat/Kao Soap Co. Publ. 1982, Cl. C 01 B 15/10.
41. Дроздецкий А.Г., Остапкевич Н.Н. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C . — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 793–794.

Способы лабораторного синтеза $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

Способам синтеза 1,5-пероксисольвата карбоната натрия посвящены многочисленные патенты и ряд статей. Как отмечают авторы [19], в последнее время резко возрос интерес к пероксисольвату карбоната натрия в связи с широким его применением в качестве вспомогательного отбеливающего средства в составе моющих препаратов. За 1978–1979 гг. опубликовано около ста патентов на способ его получения и стабилизации. Это более чем в десять раз превышает количество патентов, заявленных на эту тему за десять предыдущих лет. Примерно столько же патентов опубликовано в 1980–1984 гг.

Лабораторному синтезу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, кроме указанных работ [1, 2], посвящены работы [15, 20–23]. С.З. Макаров и В.Н. Чамова показали, что при действии 30%-ного раствора перекиси водорода на декагидрат карбоната натрия при температуре, близкой к 0°C , образуется соединение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, которое при сушке при температуре ниже 100°C применением вакуума 8–10 мм рт.ст. дает $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. Авторы [21] получили непосредственно $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, по Танатару, при высаливании этиловым спиртом раствора 5 г Na_2CO_3 в 100 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, охлажденного до температуры несколько ниже нуля. Эти же авторы показали возможность получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ из бикарбоната натрия. К 100 мл 30%-ного раствора перекиси водорода они добавляли при комнатной температуре 6 г NaHCO_3 . Через 5 ч добавляли одинаковый объем этилового спирта, отделяли осадок фильтрованием и промывали этиловым спиртом и этиловым эфиром. Реакция, по-видимому, протекает по уравнению $2\text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$.

Навеска бикарбоната смешивается с избыточным по сравнению с стехиометрическим количеством перекиси водорода концентрации 40–60 мас.% [23]. Смешивание производится при комнатной температуре и сопровождается поглощением тепла. Для достижения состояния равновесия смесь оставляют на сутки при 0°C . За это время обеспечивается полная превращения бикарбоната. Затем твердую фазу отделяют от маточного раствора фильтрованием. Осадок промывают этиловым спиртом и этиловым эфиром и подсушивают продуванием сухого воздуха или в эксикаторе над осушителем. Из фильтрата при высаливании этиловым спиртом выделяется осадок, состав которого совпадает с составом первичного осадка $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Для получения монокристалла $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ рекомендуют [15] поступать следующим образом. В стакан емкостью 250 мл наливают 10 мл 50%-ного раствора перекиси водорода и охлаждают до 0°C . Добавляют при перемешивании 2 мл раствора NaOH , полученного растворением 10 г NaOH в 10 мл воды, и 1 мл раствора карбоната натрия, полученного растворением 10 г Na_2CO_3 в 30 мл воды. Мешалку отключают и оставляют на ночь.

Получение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ из $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ нецелесообразно даже в лабораторных условиях, так как он требует применения низких температур. В работе [22] и в многочисленных патентах, которые будут описаны в посвященном этому вопросу разделе, показано, что при 20°C из

насыщенных растворов карбоната натрия при действии растворов перекиси водорода концентрации более 20 мас.% выпадает непосредственно $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Авторы [23а] получили 1,5-пероксисольват карбоната натрия при 20°C добавлением к карбонату натрия 70%-ной перекиси водорода (исходное мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 > 1,5$, время контакта 10–20 мин). Они отмечают, что стабильность при хранении полученного $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ не только очень чувствительна к примесям исходного карбоната натрия, но и к примесям перекиси водорода, полученной изопропиловым способом, т.е. к уксусной кислоте и ацетону. Эта же соль выпадает [22] и при изотермическом выпаривании насыщенных растворов карбоната натрия, к которым были добавлены растворы перекиси водорода концентрации ниже 20 мас.%. Для получения монокристаллов 1,5-пероксисольвата были, например, использованы 10%-ные растворы H_2O_2 [16]. Авторы [22], вопреки данным [1, 21], не рекомендуют получать $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ из этих растворов при высаливании этиловым спиртом ввиду возможности соосаждения аквасольватов карбоната натрия.

Методика химического анализа $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

Для определения активного кислорода в 1,5-пероксисольвате карбоната натрия поступают следующим образом. В высокий химический стакан емкостью 600 мл отмеривают 150 мл разбавленной, предварительно охлажденной серной кислоты (1:10) и окрашивают ее в слабо-розовый цвет добавлением по каплям 0,1N раствора перманганата калия. Отвешивают 5 г пероксисольвата и переносят их в охлажденную серную кислоту, ранее отмеренную в стакан. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 мл. Разбавляют до метки дистиллированной водой. Во второй химический стакан емкостью 600 мл наливают 100 мл охлажденной разбавленной (1:10) серной кислоты и окрашивают ее в слабо-розовый цвет добавлением по каплям 0,1N раствора перманганата калия. В стакан добавляют с помощью пипетки 50 мл раствора, хранившегося в мерной колбе, и титруют до исчезновения розового окрашивания [22а, с. 91]. Активный кислород можно определять и при непосредственном титровании 0,1N раствором перманганата калия 1 г пероксисольвата, растворенного в колбе Эрленмейера в 50 мл дистиллированной воды и 10–12 мл 25%-ной серной кислоты, предварительно охлажденных [22б].

Определение карбоната натрия проводят ацидиметрически из отдельной навески. Ее растворяют в воде и кипятят для разрушения перекиси водорода, охлаждают и затем титруют 0,1N раствором серной или соляной кислоты [20].

Физико-химические свойства $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

Соединение — бесцветное кристаллическое вещество с содержанием 15,3 мас.% активного кислорода. Его кристаллы хорошо образованы, имеют форму вытянутых призм (рис. 17) и обладают косым и прямым погасанием [23]. При коноскопическом исследовании наблюдается четкая фигурка двухосного кристалла. Показатели преломления: $N_p = 1,403$, $N_m = 1,487$ и $N_g = 1,497$. Значение молекулярной рефракции $20,34\text{ см}^3$.

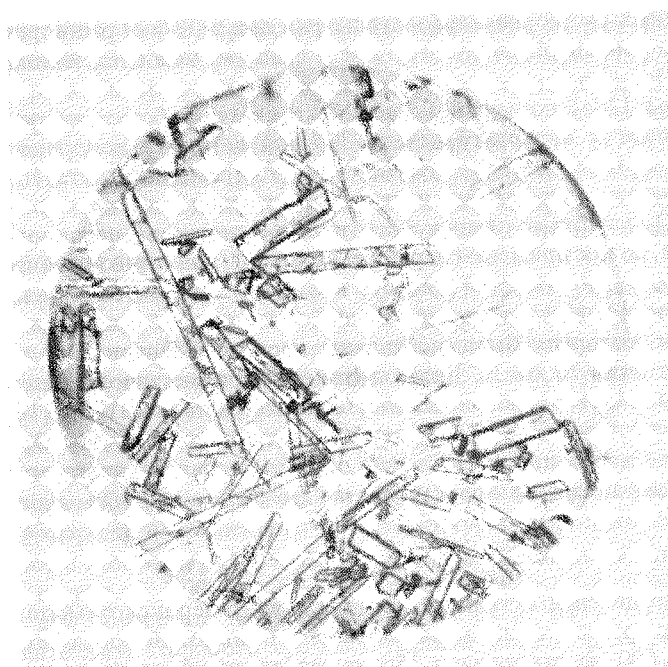


Рис. 17. Микрофотография $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ ($\times 80$)

Плотность $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$, определенная пикнометрическим методом в толуоле при 25°C , равна $2,129 \text{ г/см}^3$. По другим данным [15, 16], при стандартных температурных условиях она равна 2,05 и $2,15 \text{ г/см}^3$. Рентгеновская плотность, по тем же данным [15, 16], равна 2,12 и $2,14 \text{ г/см}^3$. Насыпной вес колеблется между 0,8 и $1,2 \text{ г/см}^3$ [236].

При нагревании $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ разлагается. Термограмма образца, не содержащего примесей, характеризуется наличием экзотермического эффекта разложения кристаллизационно связанной перекиси водорода при $110\text{--}140^\circ\text{C}$ с последующим эндотермическим эффектом дегидратации до Na_2CO_3 [23]. Термическое разложение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ было повторно исследовано методом ДТА [24]; при этом за изменением состава твердой фазы наблюдали с помощью рентгенофазового анализа и на электронном микроскопе. За составом газовой фазы следили методом хроматографии и масс-спектрометрии. Термическое разложение пероксисольвата подчиняется уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2$ [24].

Процесс термического разложения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ проходит в интервале температур $86\text{--}108^\circ\text{C}$ в три последовательные стадии, подчиняющиеся различным кинетическим уравнениям. В первой стадии кинетика описывается уравнением первого порядка, во второй — уравнением Авраами–Ерофеева, в третьей процесс проходит по мономолекулярному закону. Энергия активации процесса оценена в $27,6 \text{ ккал/моль}$ [24].

Кинетика термического распада $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$, исследованная по газовыделению, в интервале температур $100\text{--}125^\circ\text{C}$ описывается уравнением Колмогорова–Ерофеева [24а]. На скорость распада соли оказывает влияние степень обезвоживания и способ хранения, а также давление газа над веществом. Скорость распада резко падает с увеличением давления азота при малых значениях P . Такая же закономерность получена для двуокиси углерода. При указанных авторами [24а] температурах разложение входящей в состав $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ перекиси водорода на 95% протекает в кристаллической решетке соли, а на 5% — в газовой фазе.

Энергия разрыва связи H_2O_2 в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ по данным ДТА и ДГТА оценена в -58 кДж/моль . Это значение было уточнено измерением теплоты растворения в хлористоводородной кислоте и было найдено $-57,3 \text{ кДж/моль}$ [24б].

Измерением теплоты растворения в воде определена [24в] теплота присоединения H_2O_2 (ж) к Na_2CO_3 (к) ($-63,3 \pm 0,8 \text{ кДж/моль}$) и стандартная энтальпия образования $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ (к) ($-1474,4 \pm 0,9 \text{ кДж/моль}$).

Авторы [25] исследовали кинетику распада в вакууме при $87\text{--}137^\circ\text{C}$ лабораторных образцов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ — чистых и с добавками солей железа, силиката натрия, ацетамида, гидрохинона, солей аммония, мочевины, а также промышленных образцов, содержащих стандартные стабилизаторы. По общей потере массы, составляющей $29,5\text{--}32,0 \text{ мас.}\%$, из которых $12,5\text{--}13,5 \text{ мас.}\%$ представляли собой неконденсирующий продукт, а также по составу твердого остатка, представляющего собой безводный карбонат натрия, авторы пришли к выводу, что перекись водорода разлагается в кристаллической решетке пероксисольвата. Обратимой диссоциации с выделением перекиси водорода и ее последующим распадом в парах, по мнению авторов [25], не происходит. Однако в более поздних работах авторы [25а, 25б] обнаружили перекись водорода в парах пероксисольватов оксалатов при 20°C . Наличие перекиси водорода в газовой фазе было и раньше замечено масс-спектрометрическим методом, когда образцы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ нагревались при 52 и 65°C . Процесс распада пероксисольвата карбоната натрия в вакууме описывается [25] следующим уравнением: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{тв}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{тв}) + 1,5 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 0,75 \text{O}_2 (\text{г})$.

Все кинетические кривые распада в координатах степень разложения — время имеют S-образную форму. В интервале $0 < \alpha < 0,7$ кинетические кривые описываются уравнением Авраами–Ерофеева:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = k(t - t_c).$$

После достижения $\alpha > 0,7$ разложение 1,5-пероксисольвата карбоната натрия протекает с более высокими скоростями. На протяжении всего участка $0 < \alpha < 1$ кривые распада подчиняются другому уравнению:

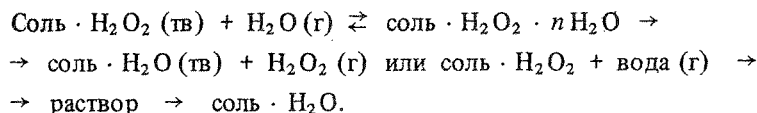
$$[1 - (1 - \alpha)]^{1/2} = k(t - t_c).$$

Энергия активации процесса оценена этими же авторами в $27 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

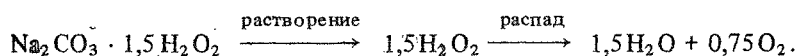
Образец, содержащий примесь железа, разлагается в три раза быстрее, чем чистые образцы. Добавки к твердому чистому пероксисольвату карбоната натрия силиката, фосфата натрия, ацетамида, гидрохинона, солей

аммония на скорость распада не влияют. Добавки мочевины заметно снижают скорость разложения. Добавки триола Б и солей кремниевой кислоты к пероксисольвату, содержащему ионы Fe^{3+} , снижают скорость разложения [24а].

Авторами [26] обнаружено, что 1,5-пероксисольват карбоната натрия значительно медленнее разлагается в присутствии относительно небольшого количества водяного пара (парциальное давление 20 мм рт.ст.), чем в вакууме. Они объясняют это явление тем, что водяной пар разрушает слой карбоната натрия, образующегося в процессе распада на поверхности пероксисольвата, давая возможность быстро испариться воде, возникающей при термическом разложении пероксисольвата. В отсутствие водяного пара слой карбоната оказывается более прочным, вода испаряется медленнее и в большей степени катализирует распад. При значительном количестве водяного пара, например при относительной влажности 32,63 и 80% и температуре 20°C , за 8,5 месяца пероксисольват теряет соответственно 35, 38 и 87% первоначально содержащегося активного кислорода [26]. Степень разложения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ и пероксисольватов солей вообще при комнатной температуре является функцией относительной влажности воздуха. Это наглядно иллюстрируется рисунком 18. Резкий наклон в пределах 60% относительной влажности, как утверждают Дж.М. Адамс и К.Дж. Адамс [256], указывает на образование промежуточного гидрата или насыщенного раствора по одному из следующих уравнений:



Жидкая вода значительно ускоряет процесс разложения пероксисольвата. Как показано в работе [27], разложение 1,5-пероксисольвата натрия в контакте с жидкой водой проходит через гетерогенное растворение соли с последующим гомогенным распадом кристаллизационно связанной перекиси водорода, которая при растворении перешла в водный раствор по схеме



В согласии с данными [27], изотермическое разложение 70%-ного технического $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ (так называемой персоли) водой также протекает со значительным увеличением скорости реакции по сравнению со скоростью разложения его водяным паром [27а]. С добавками синтетических моющих средств скорость разложения 70%-ного $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ водой в 25 раз выше, а водяным паром в 8 раз выше [27а].

Данные по растворимости в воде 1,5-пероксисольвата натрия представлены на рис. 19. рН насыщенного водного раствора при 20°C равен 10,2 [226].

Приведены данные по кинетике разложения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии небольших количеств воды в интервале температур $50\text{--}65^\circ\text{C}$ [27]. Разложение перекиси водорода в насыщенном растворе карбоната натрия

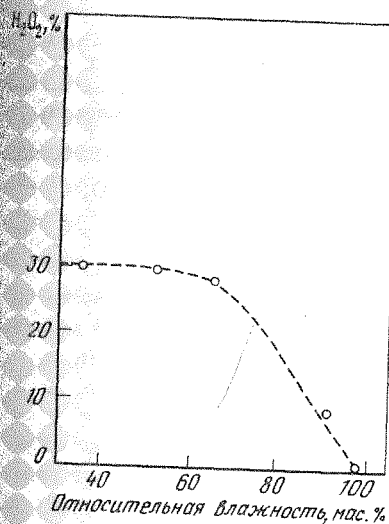


Рис. 18. Процентное содержание H_2O_2 в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ как функция относительной влажности воздуха при хранении при 20°C в течение 7 суток [256]

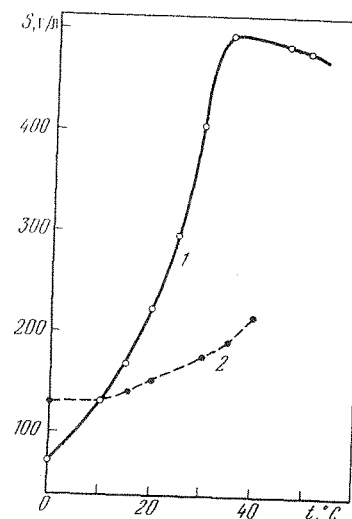


Рис. 19. Политерма растворимости [44]
1 — Na_2CO_3 ; 2 — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

в указанном интервале температур подчиняется уравнению первого порядка. Разложение 1,5-пероксисольвата натрия в насыщенном растворе карбоната натрия приводит к образованию $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Скорость разложения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ при растворении в воде в начальной стадии в первом приближении пропорциональна объему добавленной воды, а при достаточном объеме растворителя подчиняется уравнению первого порядка.

Кристаллы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ принадлежат к ромбической системе. Параметры их элементарной ячейки ($a = 9,177$, $b = 15,76$ и $c = 6,728$ Å; $Z = 8$) были определены еще в конце 1950-х годов [28], но его структура была окончательно установлена сравнительно недавно в работах [15, 16, 29]. Авторы этих работ уточнили значения приведенных выше параметров: $a = 9,1824(5)$, $b = 15,7513(2)$, $c = 6,7272(1)$ Å; пр. гр. *Abc* [29].

Ионные компоненты структуры строго упорядочены: ионы Na^+ и CO_3^{2-} расположены в виде отдельных слоев. Каждая молекула перекиси водорода связывает водородной связью атомы кислорода двух различных ионов CO_3^{2-} . Это убедительно исключает возможность рассмотрения соединения как производного монопероксокарбонной кислоты. По данным [16], в составе 1,5-пероксисольвата карбоната натрия имеются разные виды молекул перекиси водорода, отличающиеся величиной диэдрического угла и занимающие два кристаллографически независимых положения. Методом нейтрографии положение атомов водорода в решетке $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ было уточнено. Установлено [29], что в состав этой соли входят три различных типа молекул (I—III, табл. 15), отличающихся как диэдрическим углом, так и расстояниями O—O, O—H и углами OOH.

ИК- и КР-спектры $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, а также его изотопно-замещенных

Т а б л и ц а 15

Геометрия группы H_2O_2 в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ [29]

Тип молекулы	Межатомное расстояние, угол	Тип молекулы	Межатомное расстояние, угол
Молекулы H_2O_2 , расположенные перпендикулярно двойной оси		Остальные молекулы H_2O_2	
I		II	
O—O	1,332 Å	O—O	1,583 Å
H—O	1,022 Å	H—O	1,013 Å
O—H	1,131 Å	O—H	1,032 Å
H—O—O	105° 1'	H—O—O	98° 2'
O—O—H	107° 1'	O—O—H	92° 2'
Диэдрический угол	157° 2'	Диэдрический угол	164° 2'
		III	
		O—O	1,373 Å
		H—O	1,093 Å
		O—H	1,002 Å
		H—O—O	102° 2'
		O—O—H	110° 2'
		Диэдрический угол	158° 2'

Т а б л и ц а 16

ИК- и КР-спектры (в скобках) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{D}_2\text{O}_2$ при 25° (см^{-1})

Соединение	ν_1	ν_2	ν_3
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	3030 сл., 2900 ср. (2900 сл.)	1570 сл., 1550 ср. (1552)	873 о.сл., 868 сл. (873 с., 869 о.с.)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{D}_2\text{O}_2$	2470 сл., 2210 ср. (2200 сл.)	1140 сл., 1135 ср. (1136 сл.)	873 с. сл., 869 о.с. (872 с., 869 сл.)

Т а б л и ц а 16 (окончание)

Соединение	ν_4	ν_5	ν_6
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	985 ср., 960 с. (988 сл.)	2490 с., 2350 ср. (2600 сл.)	см*
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{D}_2\text{O}_2$	660 ср., 635 с. (670 сл., 655 сл.)	1890 о.с., 1820 ср. (1970 сл.)	1040 с., 1035 ср.

П р и м е ч а н и е. Колебания: ν_1 — симметричное валентное (ОН), ν_2 — деформационное (ООН), ν_3 — валентное (О—О), ν_4 — крутильное, ν_5 — валентное (О—О), ν_6 — несимметричное валентное (ОН).

* Перекрывание с полосами поглощения карбоната.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{D}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ исследованы в работах [16, 18]. Изотопно-замещенные образцы были приготовлены исходя из $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ и D_2O_2 или $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ и H_2O_2 при их взаимодействии в течение 1 ч при -5°C с последующим высаливанием этиловым спиртом [16]. Для получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{D}_2\text{O}_2$ можно пользоваться и другим способом. 25 г Na_2CO_3 , высушенного при 130°C в течение 2 ч, растворяют в 120 мл D_2O . Добавляют раствор, состоящий из 10 мл 87 мас.% H_2O_2 и 30 мл D_2O . Через 5 мин выпадают кристаллы дейтерированного соединения [29].

Полосы поглощения координированной перекиси водорода выделены по их сдвигу в ИК-спектре дейтерированного соединения и по их постоянству при замене ^{12}C на ^{13}C (табл. 16).

В ИК-спектре 1,5-пероксисольвата карбоната натрия наблюдается расщепление всех полос поглощения, относящихся к координированной перекиси водорода, за исключением ν_6 , расщепление которой невозможно наблюдать из-за наложения колебания иона CO_3^{2-} . Полосы ν_1 , ν_2 и ν_3 образуют при расщеплении слабую и сильную компоненты, в то время как ν_4 и ν_5 дают компоненты примерно одинаковой интенсивности. Расщепление полос поглощения координированной перекиси водорода авторы [16] объясняют наличием в составе 1,5-пероксисольвата карбоната натрия различных по строению молекул H_2O_2 , что было обнаружено ими при рентгеноструктурном исследовании.

Спектр ЯМР кристаллического 1,5-пероксисольвата карбоната натрия при -183°C исследован в работе [14]. Он представлен узкой резонансной линией, соответствующей сигналу протонов координированной перекиси водорода. Ширина линии 5,33 Гс, вторичный момент 0,2 Гс².

Промышленное получение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

Для промышленного получения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия рекомендованы "сухие" и "мокрые" способы и их разновидности. К "сухим" способам относят как непосредственно взаимодействие смеси перекиси водорода и карбоната натрия в виде кашицы, так и орошение безводной соды растворами перекиси водорода. Процентное содержание основного вещества в продукте, получаемом этим способом, низкое, и недостатком способа является то, что конечный продукт загрязнен теми нежелательными примесями, которыми была загрязнена исходная сода. К "мокрым" способам относят растворение безводной соды или ее гидратов в водных растворах перекиси водорода, а также взаимодействие между растворами соды и перекиси водорода. Первому варианту "мокрого" способа присущ тот же недостаток относительно примесей, что и "сухому" способу, и при его применении возникает проблема возвращения в цикл маточных растворов кристаллизации 1,5-пероксисольвата, которые дополнительно загрязнены высаливателями. Получаемый продукт, однако, содержит больше активного кислорода, чем при применении "сухого" способа. Второй вариант "мокрого" способа обладает тем преимуществом, что исходный раствор соды можно очистить от примесей и получаемый с хорошим выходом продукт близок к теоретическому составу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. Однако при его применении усугубляется вопрос об утилизации больших объемов маточного раствора. Более передовым является способ,

внедренный в 1980 г. фирмой «Интерокс» [30] и состоящий в том, что взаимодействие между растворами соды и перекиси водорода осуществляется в псевдооживленном слое, созданном током нагретого воздуха. В этом слое 1,5-пероксисольват кристаллизуется, а вода испаряется и выводится из цикла в виде пара. Получаемый таким образом пероксисольват карбоната натрия известен в США под названием «FB (fluidized bed percarbonate)».

Перед тем как более подробно описать этот способ, ниже приводятся несколько примеров из многочисленных патентов по получению 1,5-пероксисольвата, опубликованных после того, как в 1915 г. его начали производить в промышленном масштабе [31].

Для получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ "сухим" способом можно поступить следующим образом [32]. В бункер загружают 500 г кальцинированной соды, предварительно просеянной через сито с отверстиями 0,2 мм. Вместе со сжатым воздухом, подведенным к нижней части бункера, порошок соды подают в распылитель, находящийся в цилиндрической камере смешения. Из напорного бачка через другой распылитель подают 211 г 60%-ного раствора перекиси водорода. Распыление перекиси осуществляется тоже сжатым воздухом. Оба потока — распыленную соду и распыленную перекись водорода — направляют по отношению друг к другу так, чтобы смешение их было наилучшим. В результате образующийся 1,5-пероксисольват карбоната натрия оседает в конусной части камеры смешения. Кроме воздуха, подаваемого на распыление, в камеру вводят подогретый воздух с температурой 45–60°C для удаления излишков влаги. Получают 600 г продукта, содержащего около 50 мас.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. Анализ показал наличие 16,3 мас.% H_2O_2 при теоретическом содержании ее в пероксисольвате указанного выше состава 32,48 мас.%. Продукт содержит 2,7 мас.% влаги. Выход по перекиси водорода 77,1%.

По данным [33], загружают 4 кг безводного карбоната натрия с размером гранул 0,1–0,5 мм во вращающийся барабан из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 28 см. Барабан устанавливается с небольшим уклоном и вращается со скоростью 56–40 об/мин. Через форсунку диаметром 0,2 мм распыляют 2,6 кг 78,9%-ной перекиси водорода под давлением 3 атм в течение 111 мин. К раствору перекиси водорода добавлено 2,5 мас.% гексагидрата хлористого магния. Температура в барабане поддерживается равной 40°C. Время выдержки 60 мин. Сушка продукта осуществляется при 55°C в псевдооживленном слое воздуха, содержащего 1 мас.% CO_2 . Выход по карбонату 100%, по перекиси водорода 92,8%.

По патенту [33а], синтез $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ осуществляют в псевдооживленном слое твердого карбоната натрия. Взвешенные частицы карбоната орошают постепенно сверху растворами перекиси водорода концентрации 65–99 мас.%. Температуру в зоне псевдооживленного слоя поддерживают в пределах 35–60°C.

Относительно этих патентов можно заметить, что использование высококонцентрированных растворов перекиси водорода сопряжено с многими неудобствами из-за их пожароопасности. С использованием 30%-ного раствора перекиси водорода, орошающего пастообразную соду, движущуюся с помощью горизонтального винтообразного вала, получают продукты примерно такого же качества. Путем прямого взаимодействия кальцини-

рованной соды с 35%-ным раствором перекиси водорода при соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,1$ получают [33б] пероксисольват карбоната натрия с содержанием 25,19 мас.% H_2O_2 . Для уменьшения потерь перекиси водорода во время образования пероксисольвата кальцинированная сода смешивается предварительно со стабилизатором. Добавка пергидроля к соде производится в горизонтальном реакторе-смесителе непрерывного действия в два приема с таким расчетом, чтобы в первый прием добавлялось 25%, а во второй — все остальное количество. Реакция проводится при 35–37°C. Избыточную теплоту отводят из реактора охлаждающей водой. Сырой пероксисольват поступает в пневматическую сушилку, где высушивается воздухом, нагретым до 120–130°C. Разновидностью этого способа [33в, 33г] является получение пероксисольвата при действии углекислого газа на увлажненную раствором перекиси водорода перекись натрия по уравнению $\text{Na}_2\text{O}_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$.

Как упоминалось выше, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ был впервые получен в промышленном масштабе немецкой фирмой «Хенкель» [31] "мокрым" способом. Примерный ход процесса получения был следующий: в 10%-ный раствор перекиси водорода, охлажденный до 0°C, добавляли при перемешивании 98%-ную соду из расчета 2 моля карбоната на 3 моля перекиси. Осадок отделяли фильтрованием от маточного раствора и сушили с помощью вакуума. Полученный продукт содержал 31,6 мас.% H_2O_2 , что близко к теоретическому содержанию ее в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. Маточный раствор возвращался в цикл. Техническую соду, употребляемую для получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ рекомендовали прокалывать при 600°C, а к раствору перекиси водорода добавлять в качестве стабилизатора 1 г силиката натрия и 0,8 г хлористого магния на 100 мл раствора [34] или силиката магния [35]. Выход продукта можно увеличить до 90% при высаливании пероксисольвата из маточного раствора хлористым натрием [36].

В патенте [31] предлагали получить 1,5-пероксисольват карбоната натрия при добавлении к 10%-ному раствору перекиси водорода, охлажденному до 0°C, бикарбоната натрия и перекиси натрия согласно уравнению $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + 0,5 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$.

По патентам [37, 38], $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ получают при добавлении к 40%-ному раствору перекиси водорода не безводной соды, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Например, в 1,8 м³ 40%-ного раствора перекиси водорода при 20°C добавляют при перемешивании 30 кг сернистого магния и 28 кг силиката натрия ("жидкого стекла") 38 Be, оба в качестве стабилизаторов, затем 4760 кг $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Декагидрат добавляют в два приема. Сперва постепенно добавляют 2300 кг в течение 2 ч. При этом температура спонтанно от комнатной понижается до -1°C. Раствор нагревают до 5°C и также постепенно добавляют остаточное количество декагидрата карбоната натрия тоже в течение 2 ч. Затем по частям в течение 1 ч в качестве высаливателя по порциям добавляют 1010 кг хлористого натрия. При этом температура повышается до +10°C. Осадок отделяют от маточного раствора на центрифуге и сушат в токе воздуха при 70°C в течение 1,5 ч. При возвращении маточного раствора в цикл теряется примерно 15–20% активного кислорода.

Использование маточного раствора, остающегося после высаливания 1,5-пероксисольвата хлористым натрием, можно осуществить, по данным

патентов [39, 40], следующим образом. К 800–1000 л маточного раствора содержащего около 22 мас.% хлористого натрия, добавляют 150 л 40%-ного раствора перекиси водорода, 20 кг водной суспензии, содержащей 0,6 кг силиката магния, 10 кг предварительно приготовленного 1,5-пероксисольвата карбоната натрия, служащего затравкой. Затем при 8–12°С маленькими порциями добавляют 140 кг кальцинированной соды [39]. Вместо кальцинированной соды можно добавлять бикарбонат натрия [40], но при этом часть перекиси водорода следует заменить перекисью натрия. На 100 л 40%-ной H_2O_2 при перемешивании добавляют 46 кг Na_2O_2 и 110 кг NaHCO_3 . По варианту [41], к маточному раствору, содержащему 26 мас.% NaCl , 1 мас.% NaOH , 6 мас.% Na_2CO_3 и 0,08 мас.% Na_2SiO_3 добавляют 21,2 кг кальцинированной соды и 25,2 л 40,5%-ного водного раствора перекиси водорода, стараясь поддерживать pH в пределах 11,3–11,8, а температуру около 10°С.

По предложению автора [42], ввиду того что растворимость 1,5-пероксисольвата карбоната натрия в воде в 3–4 раза больше, чем в концентрированном растворе хлористого натрия, и с целью укрупнения его кристаллов кальцинированную соду добавляют к перекиси водорода, находящейся в концентрированном (250–280 г/л) растворе хлористого натрия. На 1,3 моля перекиси натрия добавляют 1 моль карбоната натрия. Синтез ведут при 25–35°С. Осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием сразу после окончания загрузки соды, которую предварительно смачивают маточным раствором в таком количестве, чтобы перевести безводную соду в моногидрат. Осадок сушат воздухом, нагретым до 75–85°С в сушилке кипящего слоя или пневматического типа. Продукт содержит 25,0 мас.% H_2O_2 и 8–10 мас.% NaCl .

В качестве высаливателя вместо раствора хлористого натрия можно использовать спирты. Например, по данным [42а], раствор, содержащий 31,8 г пероксисольвата на 70 г воды, смешивают при 35°С с 240 г водной смеси, содержащей 65 мас.% изопропилового спирта и 8,1 мас.% воды. Весь объем охлаждают до 13°С, осадок отделяют фильтрованием и сушат.

1,5-Пероксисольват карбоната натрия получают непосредственно из моногидрата карбоната натрия по следующему варианту [42б]. В псевдоожоженный слой $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, созданный током воздуха, подаваемого со скоростью 60 л/мин, при 20°С по каплям вводят 67%-ный раствор перекиси водорода. Операция длится 1,5 ч. Получают пероксисольват, содержащий 15,1 мас.% активного кислорода, что близко к теоретическому – 15,3 мас.%. Содержание влаги менее 1 мас.%. Насыпной вес 0,724 г/см³. Средний диаметр частиц 250 мкм. Выход по H_2O_2 равняется 97,3%.

Перекись водорода, образующаяся при пропускании кислорода через растворы производных этилантрахинона и не выделенная из этих растворов, не реагирует с безводным карбонатом натрия, а с моногидратом образует $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ [42в].

В патентах, опубликованных до 1960-х годов, краткие рефераты которых приведены в справочнике [43], основные приемы синтеза 1,5-пероксисольвата карбоната натрия, приведенные выше, не претерпели особых изменений. Основная трудность получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ с хорошим выходом, если исходить из твердого карбоната натрия и раствора перекиси водорода, связана со значительной растворимостью пероксисольвата в воде

при комнатной температуре – около 125 г/л. Поэтому в указанных выше патентах рекомендовали вести процесс при температуре около 10°С, работать с растворами высокой концентрации и, следовательно, использовать в качестве исходного вещества твердый карбонат, а в качестве высаливателя – хлористый натрий. Когда Х. Цумбруном [44] была определена растворимость $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ в воде в широком интервале температур (0–50°С) и эти данные были сопоставлены с данными растворимости углекислого натрия (см. рис. 19), стало ясно, что при понижении температуры растворимость карбоната натрия, которая при 10°С равна растворимости пероксисольвата, понижается быстрее, чем растворимость пероксисольвата. Следовательно, при низких температурах выход пероксисольвата будет заведомо низким. Выше 10°С растворимость карбоната растет быстрее, чем растворимость пероксисольвата. При 35°С она проходит через максимум, и, следовательно, в пределах этой температуры разность между растворимостями исходной и конечной соли наибольшая. Ясно, что при этой температуре можно получить максимальное количество пероксисольвата на единицу объема. С другой стороны, при температуре, близкой к 40°С, стабильность растворов перекиси водорода значительно ниже, чем при более низкой температуре, и, следовательно, оптимальная температура процесса получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ должна находиться выше 10 и ниже 35°С.

Что касается других факторов – использования в качестве исходного вещества твердой соды, а в качестве высаливателя хлористого натрия или другой твердой соли, то следует иметь в виду, что они способны внести в раствор загрязнение. Пероксисольват, кроме того, загрязняется примесью не менее 4 мас.% хлористого натрия. Этиловый спирт как высаливатель подлежит исключению как дорогостоящее и пожароопасное вещество.

На основании сказанного выше был предложен следующий способ получения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия [44–47]. После анализа исходного карбоната натрия (безводного или водного) на содержание бикарбоната и примеси тяжелых металлов (в основном железа)¹ готовят его насыщенный при 35°С водный раствор. При нейтрализации бикарбоната добавляют необходимое количество едкого натра и 20 мас.% его избытка во избежание образования бикарбоната при сорбции раствором углекислого газа из воздуха. Затем добавляют определенное количество растворимой соли магния или кальция для соосаждения примеси железа с выпадающими нерастворимыми карбонатами магния и кальция. Если исходить, например, из 1820 г технического карбоната натрия и растворять его в 4 л воды при 35°С, то после фильтрования получают 4,42 л раствора, содержащего 3,4 М Na_2CO_3 и 0,12 М NaHCO_3 . После нейтрализации бикарбоната едким натром и осаждения примеси железа раствор содержит 0,1–0,2 ч. на млн. железа. С одного конца Y-образного реактора вводят 70%-ный раствор перекиси водорода, имеющий комнатную температуру, а с другого конца – указанный выше раствор карбоната натрия, нагретый до 35°С.

¹ По данным патента [47а], исходная сода должна содержать менее 0,001% железа, 0,0002% меди, 0,001% марганца, 0,006% никеля, 0,005% нерастворимых в воде веществ. Большее их количество инактивируют действие ЭДТА как стабилизатора.

Мольное соотношение реагирующих веществ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1,3:1,5$. Кристаллизация наступает спонтанно по истечении нескольких секунд. Из нижнего отвода Y-образной трубки суспензия кристаллов пероксисольвата поступает на наклонный желоб, на который нанесена заправка кристаллов пероксисольвата. Кристаллы собственной тяжестью попадают непосредственно в гидроэксиктор и оттуда в сушилку, работающую по принципу псевдоожиженного слоя. Полученный пероксисольват содержит до 32 мас.% H_2O_2 . Маточный раствор после разложения остаточной перекиси водорода возвращают в цикл.

Следует учесть, что разложение перекиси водорода, которая остается в маточном растворе, нерационально, особенно если ее процентное содержание заметно. В патенте [48] рекомендуют использовать маточные растворы, содержащие карбонат натрия и перекись водорода, следующим образом. К 408,1 г маточного раствора, содержащего 8,8 мас.% карбоната натрия и 4,4 мас.% перекиси водорода, добавляют 131 г 50%-ного раствора перекиси водорода и 118,3 г безводного гранулированного карбоната натрия, просеянного через сито 70 меш. Добавление реагирующих веществ проводится одновременно и непрерывно в течение получаса при перемешивании со скоростью 33,8 об/мин. Температура реактора поддерживается при $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Осадку дают стареть при перемешивании в течение 15 мин. Затем его отделяют от центрифуге и сушат на воздухе при 60°C . Содержание активного кислорода в готовом продукте 14,7 мас.%, диаметр его частиц 240 мкм, насыпной вес $0,45 \text{ г/см}^3$. Время растворения 2 г в 20 мл воды при 20°C равно 27 с.

Следует отметить, что вследствие разности в скоростях диффузии растворов карбоната в раствор перекиси в зависимости от их концентрации не безразлично, при каком составе исходного раствора осуществлять синтез. Приведенные выше условия относятся к исходному составу, изображенному точкой В на рис. 16. Если отклониться от этой точки в сторону большей концентрации карбоната, например исходить из маточного раствора, отвечающего составу точки А, т.е. при содержании карбоната 22 вместо 8,8 мас.% и перекиси водорода 1,4 вместо 4,4 мас.%, то при добавлении соды и перекиси водорода получается мелкокристаллический осадок пероксисольвата с диаметром частиц 80 вместо 240 мкм и с содержанием активного кислорода 11,7 вместо 14,7 мас.%. То же самое имеет место, если отклониться от точки В в сторону более концентрированных растворов перекиси водорода. При исходном растворе, содержащем 6,0 мас.% карбоната вместо 8,8 и 21,2 мас.% перекиси водорода вместо 4,4 (точка С), получается мелкокристаллический осадок с еще меньшим содержанием активного кислорода и меньшим диаметром частиц.

Для получения кристаллов определенного габитуса к маточному раствору (до осаждения пероксисольвата) добавляют модификаторы. Таковыми являются растворы сернистого магния, силиката натрия с модулем № 3, ЭДТА 4 Na. Без добавки этих веществ, а также при добавлении 35 мМ сернистого магния и 105 мМ силиката натрия на 1 кг Na_2CO_3 кристаллы имеют вид иголок. При добавлении этих же количеств сернистого магния, силиката натрия и 16 мМ ЭДТА № 4 Na или только 16 мМ последнего кристаллы имеют вид пластинок [48].

Для получения ромбоэдрических кристаллов при синтезе 1,5-перокси-

сольвата из растворов декагидрата карбоната натрия и перекиси водорода в качестве модификаторов добавляют [48а] карбоксилатные полимеры, хлористый натрий, триполифосфат натрия и сополимеры малеинового ангидрида и метилвинилэфира. Например, к раствору, содержащему (в мас.%) карбоната натрия 27, перекиси водорода 1,63, Mg^{2+} 0,07, SiO_2 (в виде жидкого стекла) 0,4, $(\text{NaPO}_3)_6$ 0,45, поваренной соли 1,9, SO_4^{2-} 0,27, сополимера малеинового ангидрида с метилвинилэфиром 0,04, добавляют соду из расчета, что при 36°C получился бы раствор, а при $24,5^\circ\text{C}$ — шлам $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$. После добавления 70%-ной перекиси водорода получают ромбоэдрические кристаллы пероксисольвата с диаметром частиц 200–1250 мкм. Содержание кристаллизационной перекиси водорода 30,9 мас.%, выход по H_2O_2 67,5%.

Для укрупнения частиц пероксисольвата к раствору карбоната натрия добавляют раствор, содержащий 0,1–1,9 г/л гексаметафосфата натрия при поддержании весового соотношения между карбонатом и гексаметафосфатом натрия, равном $65 \div 500 : 1$ [48б].

Способы, при которых используются растворы карбоната и перекиси водорода, в настоящее время наиболее распространенные, но их применение сопряжено с необходимостью работы с большими объемами жидкостей, которые необходимо возвращать в цикл во избежание потерь исходных веществ и загрязнения водоемов.

Один из первых вариантов, где исходили из растворов карбоната и перекиси водорода, не требовавший возвращения в цикл маточного раствора, описан в патенте [49]. Он предусматривал выпуск в распылительную сушилку насыщенного при 30°C раствора карбоната натрия и 30%-ного раствора перекиси водорода из расчета получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}_2$ или пероксисольвата с некоторым избытком перекиси. Температура у входа в сушилку 100°C , а у выхода 73°C . Получался пероксисольват хорошего качества с низким насыпным весом ($0,15\text{--}0,25 \text{ г/см}^3$).

Описан новый вариант получения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия, о котором упоминалось выше [30]. Его применение устраняет вопрос об использовании маточного раствора и позволяет получить сфероидальный капсулированный (покрытый защитной оболочкой) продукт с заданным размером частиц. Принципиальная схема установки представлена на рис. 20.

Из баков 1 и 2 через форсунки подают растворы перекиси водорода и соды в реактор псевдоожиженного слоя (3). Образующиеся в реакторе мелкокристаллические частицы пероксисольвата поддерживаются во взвешенном состоянии током сжатого горячего воздуха. Кристаллы, достигшие нужного размера, попадают в башню 5, где также поддерживаются во взвешенном состоянии током воздуха, идущего через 8', и капсулируются раствором, предназначенным для этой цели, поступающим из бака 6. Отработанный воздух через циклон 4 и фильтр 9 отводится в атмосферу. Капсулированные частицы продукта поступают в силос 7 и оттуда на упаковку (10).

В статье [30] отсутствуют подробности о режиме работы установки и составе капсулирующего раствора. Эти сведения можно почерпнуть из патентов [50, 51].

В патенте [50] фирмы «Интерокс», предлагающей установку, описанную в статье [30], приводятся сведения о способе получения гранулиро-

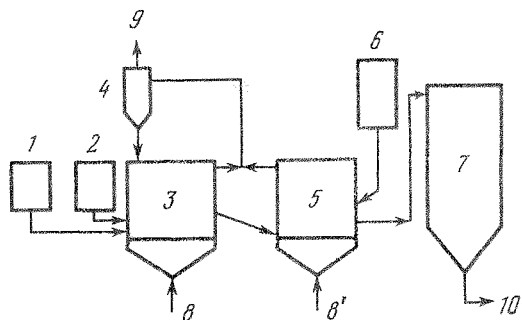


Рис. 20. Схема установки для получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$

1 — бак с перекисью водорода; 2 — бак с раствором карбоната натрия; 3 — реактор; 4 — циклон; 5 — колонна для капсулирования; 6 — бак с раствором для капсулирования; 7 — силос; 8, 8' — подача сжатого воздуха; 9 — отвод отфильтрованного воздуха; 10 — на упаковку

ванного 1,5-пероксисольвата карбоната натрия, основанном на применении псевдооживленного слоя. Описанные в патенте условия близки к требуемым для установки [30]. В реактор псевдооживленного слоя 3 (см. рис. 20) загружают 3 кг кристаллов 1,5-пероксисольвата, служащих затравкой. С помощью сжатого воздуха, нагретого до 180°C и поступающего со скоростью $50 \text{ м}^3/\text{ч}$, создают псевдооживленный слой с температурой $68\text{--}70^\circ\text{C}$. Растворы перекиси водорода и карбоната натрия (с мольным соотношением 1,48) из баков 1 и 2 смешиваются в реакторе 3 и инжестируются в форсунки, куда поступает воздух, нагретый до $55\text{--}60^\circ\text{C}$, под давлением $1 \text{ кг}/\text{см}^2$ и со скоростью $3 \text{ м}^3/\text{с}$. Раствор карбоната, содержащий 30 мас. % Na_2CO_3 , 1,2 мас. % силиката натрия и 0,95 мас. % гексаметафосфата натрия $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ и нагретый до 45°C , инжестируют в реактор 3 одновременно с раствором перекиси водорода. Последний, нагретый до 25°C , содержит 24,5 мас. % H_2O_2 и 0,75 мас. % $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Раствор карбоната натрия поступает в реактор 3 с расходом $2,58 \text{ кг}/\text{ч}$, раствор перекиси водорода — $1,494 \text{ кг}/\text{ч}$.

Капсулирование частиц можно осуществить растворами неорганических солей, совместимыми с пероксисольватом, например магниевых солей [30], смесью Na_2SiO_3 и Na_2SiF_6 [50а], Na_2CO_3 и Na_2SO_4 [50б], Na_2CO_3 и NaHCO_3 [50в], но патент [51] рекомендует капсулировать с помощью расплавленного полиэтиленового воска с т. пл. 72°C . Капсулирование в таком случае осуществляется в псевдооживленном слое при 80°C . Кроме указанного воска можно использовать воск на основе тяжелых углеводов с молекулярной массой 300–800, эфиры жирных насыщенных кислот с 14–25 атомами углерода, эфиры жирных ненасыщенных кислот с 10–30 атомами углерода. Капсулирующее вещество добавляют из расчета 0,1–3 г на 100 г пероксисольвата.

Пероксисольват рекомендуют капсулировать полиэтиленовой смолой Versicol E 21 из расчета 600 ч с добавкой 2000 ч ЭДТА на млн. ч. пероксисольвата [51а], полиэтиламидом лауриновой кислоты [51б], олеатом, стеаратом или лауратом полиэтиленгликоля при $35\text{--}45^\circ\text{C}$ [51в], сополимером метакрилата и хлористого винилидена [51г]. Этими же веществами

и этим же методом можно капсулировать не только пероксисольваты карбонатов, но и фосфатов, силикатов, а также кислый монопероксисульфат калия, перекиси кальция и магния, органические перекиси.

При 35°C и 80%-ной влажности капсулированные частицы пероксисольвата карбоната натрия сохраняют 89 мас. % первоначального содержания активного кислорода, некапсулированные — 74 мас. %.

В виду того что 1,5-пероксисольват карбоната натрия используется в различных областях народного хозяйства, о чем подробно будет сказано в отдельном разделе этой главы, желательно, чтобы потребитель имел возможность выбора технического пероксисольвата, отличающегося размерами и формой кристаллов, величиной насыщенного веса, сыпучестью, содержанием остаточной влаги, прочностью к истиранию, скоростью растворения в воде. Способам получения этих разновидностей 1,5-пероксисольвата посвящено много патентов. Описание некоторых из них приводится ниже. Например [52], для получения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия, обладающего большим удельным объемом, добавляют к раствору исходной соды поверхностно-активное вещество — додецилсульфат натрия. Для получения сыпучего пероксисольвата поступают двояко [52а]. По первому варианту порошкообразный $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ с диаметром частиц $< 0,3 \text{ мм}$ смешивают с 20–30 мас. % воды. Полученную массу прессуют на червячном прессе, сушат при $15\text{--}16^\circ\text{C}$ и просеивают. Получают продукт с насыпным весом $0,2\text{--}0,75 \text{ г}/\text{см}^3$ и размером частиц $0,3\text{--}2,5 \text{ мм}$. По второму варианту пероксисольват гранулируют при турбулентном перемешивании в среде четыреххлористого углерода. Добавление мета- и пиррофосфата натрия [52б], а также сахарного эфира жирной кислоты [53] или 5%-ного активного силикагеля марки «Syloyd» с диаметром частиц $< 20 \text{ мкм}$ [54] к 1,5 пероксисольвату карбоната натрия [52б] тоже способствует увеличению его сыпучести.

Для получения гранул 1,5-пероксисольвата с повышенной стойкостью к истиранию сначала смешивают его кристаллы со связующими, стабилизирующими веществами и с водой. Смесь формуют в гранулы и сушат. Затем 100 кг гранул пропускают через трубу длиной 5–10 м и диаметром 100 мм со скоростью 15 м/с. Обработанные таким образом гранулы при перевозке не пылят (см. [72]).

Для получения гранул пероксисольвата [55] его смешивают с гидрозолями кремниевой кислоты и гидрата окиси алюминия или с жидким стеклом, порошкообразным силикатом натрия и магния, сернокислым магнием, хлористым кальцием, магнием или алюминием в количестве 1% по массе, прессуют и формуют в гранулы.

Установка для гранулирования пероксисольвата карбоната натрия при предварительном его смешивании с 15%-ным раствором силиката натрия описана в патенте [56].

Пустотелый гранулированный пероксисольват карбоната натрия получают при добавлении к маточному раствору, содержащему 8,8 мас. % Na_2CO_3 и 4,4 мас. % H_2O_2 , 131 г 50%-ной H_2O_2 и 118,3 г Na_2CO_3 с размером частиц 700–100 меш. Процесс ведут при 20°C в течение 30 мин, скорость перемешивания 33,8 об/мин, число Рейнгольда 2000, диаметр лопасти мешалки 6 см. Отжатый на центрифуге осадок весит 182,4 г, а после сушки при 60°C в течение 2 ч — 153 г [57].

Полые гранулы пероксисольвата карбоната натрия, в которых оболочка состоит из кристаллов диаметром 100–200 мкм, можно получить [57a] при смешении маточного раствора, содержащего 6,0–15 мас.% карбонат-ионов и 1,5–6,0 мас.% перекиси водорода, с гранулированным карбонатом натрия с диаметром гранул 50–2000 мкм и с водным раствором перекиси водорода. Карбонат и перекись добавляют из расчета получения раствора, содержащего 7–13 мас.% карбонат-ионов и 3,0–5,0 мас.% перекиси водорода. Выкристаллизовывающийся пероксисольват карбоната натрия удаляют периодически или непрерывно. К исходному раствору может быть добавлена натриевая, кальциевая или магниевая соль этилендиаминтетрауксусной, фосфорной или кремниевой кислоты. Приведен пример получения продукта с содержанием 11,7 мас.% активного кислорода со средним насыпным весом 0,37 г/см³ и средним диаметром частиц < 80 мкм [57a].

Во избежание агломерации моющих средств, в которые входит от 10 до 30 мас.% пероксисольвата карбоната натрия и 0,1–2 мас.% аморфного кремнезема, по данным патента [58], в них добавляют 0,05–1 мас.% кукурузного крахмала или диэтилфталата.

Для получения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия с частицами, соразмерными с другими компонентами моющих средств, т.е. диаметром 0,2–0,6 мм и насыпным весом 0,7–0,9 г/см³, к реагирующим растворам соды и перекиси водорода добавляют поликарбоксилаты в количестве 8 г на 1250 мл воды [59].

Пениящийся при растворении в воде пероксисольват с повышенной скоростью растворения можно получать, подвергая его сушке при 75°C в течение 2 ч. Пенящий эффект обусловлен тем, что в кристаллической решетке соли после такой обработки остается молекулярный кислород, который выделяется при ее растворении. Его количество зависит от температуры и времени сушки [59a].

Стабилизация 1,5-пероксисольвата карбоната натрия

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ — соединение, малостойкое при хранении. Даже при комнатной температуре и без доступа воздуха оно теряет 2/3 первоначального содержания активного кислорода по истечении года [26], а при 100°C — через сутки [226]. Стабилизированный пероксисольват фирмы «Фуд машинери компани» при хранении при комнатной температуре и без доступа воздуха теряет в среднем 0,5 мас.% первоначального содержания активного кислорода в месяц [226]. При относительной влажности воздуха 32 и 80% и 20°C стабилизированный пероксисольват теряет через 8,5 месяца 35,4 и 87 мас.% первоначального содержания активного кислорода [26], а при 30°C и 96% влажности — 82–86% [60]. По данным [23a], относительная потеря активного кислорода при хранении в прохладной сухой атмосфере не должна превышать 0,3 мас.% в месяц.

Стабилизацию 1,5-пероксисольвата карбоната натрия осуществляют в процессе его получения или после, добавляя к исходным растворам или к готовому продукту в качестве стабилизирующих веществ метасиликат натрия, сульфат или силикат магния, фосфаты натрия и вообще те вещества, которые обычно применяют для стабилизации растворов переки-

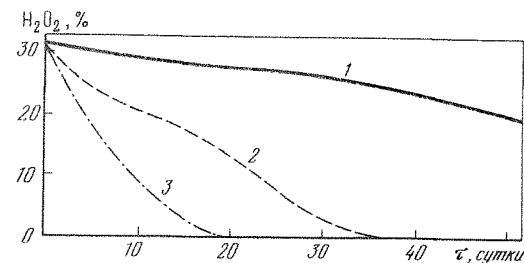


Рис. 21. Изменение процентного содержания H_2O_2 во времени [62]

1 — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ со стабилизатором; 2 — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$, полученный из химически чистых веществ, без стабилизатора; 3 — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$, полученный из технически чистых веществ, без стабилизатора

си водорода. По этому вопросу опубликованы статьи [61, 61a] и очень много патентов, краткое содержание некоторых из них приводится ниже.

Например, по данным патента [62], стабилизаторы вводят как в исходную соду, так и в исходную перекись водорода. Техническую соду (2275 г) растворяют в 3 л водопроводной воды. Раствор нагревают до 50–70°C и добавляют к нему раствор, содержащий 3 г гептагидрата сульфата магния. Образуются хлопья $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которые через некоторое время растворяются. Тогда добавляют раствор, содержащий 6 г жидкого стекла (26% SiO_2) в 30 г воды, и дополнительно тот же раствор пентагидрата сульфата магния. Раствор фильтруют на нутч-филтре, и все загрязнения, в том числе гидроокиси тяжелых металлов, остаются на фильтре в виде коричневого осадка. Горячий фильтрат охлаждают; при этом выпадает гидратированная сода, содержащая отчасти силикат натрия и серноокислый магний. В полиэтиленовую емкость наливают 35%-ный раствор перекиси водорода, содержащий 26 г жидкого стекла и 750 г H_2O_2 , и к нему добавляют ранее приготовленную соду. Выпадающий пероксисольват карбоната натрия содержит 31,6 мас.% H_2O_2 . Как явствует из рис. 21, 1,5-пероксисольват, получаемый таким образом, намного устойчивее (кривая 1) при хранении в открытой емкости при 60°C, нежели пероксисольват, полученный из химически чистых исходных веществ без стабилизаторов (кривая 2), и тем более устойчивее пероксисольвата, полученного из технически чистых исходных веществ (кривая 3).

Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев к выбору стабилизатора подходят эмпирическим путем, так как до настоящего времени не удалось объяснить химические процессы, происходящие при стабилизации как растворов перекиси водорода, так и твердых неорганических перекисных соединений.

Кроме указанных выше веществ, например, по патенту [63], в качестве стабилизатора к раствору карбоната натрия и перекиси водорода, идущих на приготовление пероксисольвата, добавляют 0,2–0,9 мас.% SiO_2 в виде растворимого силиката и NaOH для поддержания pH в пределах 10,3–10,8, а также комплексообразующие агенты, например фосфоновую кислоту. После того как больше половины от ожидаемого количества пероксисольвата осело, добавляют еще 0,2–0,9 мас.% SiO_2 . Получаемый продукт содержит около 13,8 мас.% активного кислорода и 0,6–0,9 мас.%

SiO_2 . Вместо NaOH для поддержания pH к раствору карбоната натрия можно добавить KOH или LiOH [63a]. По данным патента [63б], NaOH добавляют в количестве, превышающем 0,05 М на 1 М Na_2CO_3 .

Для повышения устойчивости получаемого пероксисольвата в растворы перекиси водорода и карбоната натрия вводят 0,01–5 мас.% полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 200–50000, предпочтительно 300 [63в]. Как в раствор, так и к твердой соли добавляют аэрозоли двуокиси кремния вместе с силикатом магния [64, 65]. Аэрозоли готовят путем сжигания четыреххлористого кремния в присутствии водяного пара и воздуха в подовой горелке с раздельной подачей SiCl_4 и воздуха. К твердому пероксисольвату добавляют силикат магния с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:1,5 \div 1,2 : 2,0$, или $1:2,1 \div 1:2,5$, или $1:2,6 \div 1:3,7$. Содержание воды не должно превышать 4,6 и 8 М соответственно. В качестве стабилизатора рекомендуют применять [66] пиперазин и его производные, а также дифенилгуанидин [66a] из расчета 20–60 ч. на млн. получаемого пероксисольвата. Автор патента [67] предлагает добавлять к силикату натрия бензойную кислоту и полученную смесь вводить в кальцинированную соду, предназначенную для получения 1,5-пероксисольвата. Бензойную кислоту предлагают добавлять или к осушенному пероксисольвату [68] или перед сушкой [69]. Для стабилизации на твердый пероксисольват напыляют хлорид дистеарилдиметиламмония [70] или раствор фосфата натрия, например $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, из расчета 0,5 мас.% этой соли на массу 1,5-пероксисольвата [71]. В последнем случае при хранении при 32°С и 85%-ной влажности после 7 недель продукт сохраняет 94 мас.% первоначального содержания активного кислорода. Получение стабильного гранулированного продукта возможно, если к исходному раствору, содержащему 2,5 мас.% перекиси водорода, 12 мас.% карбоната натрия и 2 ч. на 1000 ЭДТА, при 15° добавить соду и 60 мас.% перекиси водорода из расчета на получение соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ [72].

Весьма распространенным способом стабилизации 1,5-пероксисольвата карбоната натрия является напыление на его поверхность растворов различных солей. Кроме приведенных примеров [70, 71], для этой цели применяют [72a] растворы, содержащие 25 г кремниевой кислоты на 200 мл воды, полученной при деионизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смолой 101 Н. После такой обработки пероксисольват устойчив при хранении 4 месяца.

Для стабилизации пероксисольвата карбоната натрия на его частицы диаметром 100–1000 мкм напыляют водный раствор сульфата магния или хлоридов магния, кальция, стронция или бария из расчета 0,07–0,3 моля на 1 моль пероксисольвата. В результате поверхность последнего покрывается тонким слоем карбоната щелочноземельного металла. Обработанный таким образом пероксисольват сушат в течение 42 ч при 50°С и остаточном давлении 3 мм рт. ст. [72б]. Из-за этого пероксисольват становится менее гигроскопичным, сохраняя растворимость и окислительную активность на исходном уровне. Применяют также растворы силиката и кремнефтористого натрия [73], или растворы, содержащие 72 г силиката натрия $36 \text{Be}'$, 30 мас.% карбоната натрия и 30 мас.% сульфата натрия [74], или смесь, состоящую из 100 мл 1 М раствора метабората натрия, 37,7 мл 70%-ного раствора перекиси водорода и 48 г жидкого стекла 38Be [75], или растворы мета-, орто- и тетраборной кислоты [75a, 76].

На увлажненный пероксисольват карбоната натрия напыляют твердый пероксоболат состава $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4]$ [77], смесь диоктилфталата и $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4]$ (15% от веса пероксисольвата), смесь хлорированного парафина и хлористого натрия, эфир полиоксиэтиленнонилфенила, олеиновый спирт, льняное масло или линолевую кислоту [78]. Напыление в большинстве случаев осуществляется в псевдооживленном слое пероксисольвата карбоната. Для стабилизации к твердому пероксисольвату добавляют хелатирующий агент, например оксин [79].

Полезные сведения по стабилизации 1,5-пероксисольвата карбоната натрия приведены в работе [79a].

Очистка исходных веществ, употребляемых для получения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия, от солей тяжелых металлов, катализирующих его разложение, не решает вопрос о сохранении его стабильности при использовании в качестве отбеливающего компонента моющих средств. В этих продуктах пероксисольват, стабильный до смешивания с другими компонентами, при хранении может терять до 20% своего активного кислорода через четыре месяца [80]. Во избежание этого поступают двояко: капсулируют пероксисольват или другие компоненты моющих средств либо при получении пероксисольвата добавляют к соде соли, способные стабилизировать его путем образования смешанных солей пероксисольвата с этими солями или с их пероксисольватами [80, 81]. Получение смешанных солей осуществляется следующим образом. 60–80%-ный раствор перекиси водорода, содержащий 0,6–1,8 мас.% ЭДТА по отношению к 100%-ной H_2O_2 , добавляют к моногидрату карбоната натрия, в который ранее были внесены разные добавки в следующих количествах: 40–70 мас.% сульфата натрия или калия; 4–30 мас.% пиррофосфата натрия или калия; по 4–30 мас.% силиката магния, мета- или дисиликата натрия, лимоннокислого натрия или пероксоболат натрия; 1–10 мас.% глюконата натрия; 10–50 мас.% карбоната калия.

Смешанную перекись с содержанием 13,85 мас.% активного кислорода и устойчивую при хранении получают при добавлении 70%-ного раствора перекиси водорода к смеси, состоящей из 90,7 г Na_2CO_3 , 14,4 г NaBO_2 , 5 г метафосфата натрия и 30,5 г жидкого стекла. Смесь сушат при 55–60°С [81a].

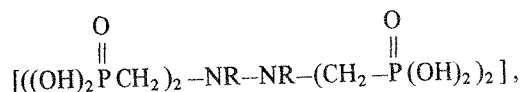
Остается открытым вопрос о составе выпадающих при этом продуктов. В патенте [80] их называют смешанными пероксисолями. Поскольку составы не указаны, то неясно, являются ли они смесями пероксисольвата карбоната натрия и солей, или смесями пероксисольватов, или двойными солями пероксисольватов. До настоящего времени в литературе упоминается [82] (формулы не приводятся) перборат-силикат и смесь пероксисольвата карбоната натрия и гексагидрата пероксоболат натрия [83]. Известна [84] двойная соль, которую можно рассматривать как смешанный пероксисольват $4 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$. Она устойчива при нагревании до 160°С и используется в моющих средствах в смеси с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ [85]. Получен [86] также единственный пока двойной пероксисольват состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$. Продолжение исследований в области получения соединений такого типа методами физико-химического анализа, в частности при изучении четверной системы карбонат натрия–метаборат натрия–перекись водорода–вода с точным определени-

ем состава твердых фаз и их физико-химических свойств, является весьма перспективным.

Кроме ранее приведенных, предложены и другие стабилизаторы для $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Например, предлагают добавлять к пероксисольвату 1 мас. % Na_2SnO_3 [87], 2000 ч. на млн. ЭДТА [88], опылять его раствором, содержащим 2,5 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ на 40 мл воды [89], добавлять ЭДТА и полиакриловую кислоту, полиакрилат или полиметакрилат натрия [89а], один из 25 возможных производных салициламида RNHCOR' (где R — замещенная или незамещенная группа: триазолил, тетразолил, имидоазолил, триазанил или пирозолин, а R' — замещенная или незамещенная группа, например 2-гидроксифенил) [89а]. Для стабилизации к пероксисольвату целесообразно добавлять ацетанилид, 8-гидрохиолин, метил-л-бензоат, винную кислоту или ее щелочные соли, а также раствор дибензилидинсорбитола в диоктилфталате [89в].

Для получения стабилизированного пероксисольвата карбоната натрия к водному раствору перекиси водорода добавляют [89 г] карбонат в присутствии аминных солей аминоалкилкарбоновых кислот типа нитрилуксусной, этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислот. Аминные соли вводят в количестве 2–50 молей на 1 кг пероксисольвата карбоната. В смесь перед кристаллизацией можно добавить фосфаты и силикаты в количестве 10–500 молей на 1 кг пероксисольвата карбоната.

Пероксисольват карбоната натрия получают [89] при взаимодействии перекиси водорода и карбоната натрия в присутствии стабилизатора N, N, N', N'-тетра (фосфонометил) диаминоалкана формулы



где R = $\begin{array}{c} \text{CH} - (\text{CH}_2)_n \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ и n = 0 или 1 ÷ 4.

Другие пероксисольваты карбоната натрия

В литературе приводятся данные о получении и других пероксисольватов, кроме $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения получали при температуре не выше 0°С или в среде инертных растворителей. Их физико-химические свойства не изучены, поэтому их состав может подвергаться сомнению. Изучение системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ методом плавкости и в областях высоких концентраций перекиси водорода могло бы дать окончательный ответ на вопрос о числе и составе указанных соединений.

Сообщалось [90] о получении соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ при постепенном добавлении при перемешивании 3,1 кг моногидрата карбоната натрия к охлажденному до –5°С 34%-ному раствору перекиси водорода в количестве 4 кг и выдерживании смеси при 0°С в течение суток. Если к осадку, освобожденному от маточного раствора, добавить еще перекись водорода, то можно получить и соединение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ [90]. При добавлении к охлажденному 36%-ному раствору перекиси безводной

соды и в качестве высаливателя сернокислого натрия (78 г Na_2SO_4 на 100 г Na_2CO_3) получают осадок, который после сушки в токе воздуха при 15–25°С отвечает составу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [91].

С применением инертного растворителя — четыреххлористого углерода — также были получены пероксисольваты карбоната натрия, отличающиеся по составу от $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. Например, если вводить в 750 мл CCl_4 при 25°С 212 г кальцинированной соды и 21 г Na_2HPO_4 и по каплям 260 мл 40%-ного раствора перекиси водорода, после отделения от маточного раствора фильтрованием и сушки в сушильном шкафу осадок отвечает составу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ [92]. Этим же способом, но при 10°С получают не $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, а соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в зависимости от концентрации исходной перекиси водорода [93]. Другие продукты состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ были получены в 1972 г. также в инертных растворителях с т.кип. ниже 150°С: в метиловом и этиловом спиртах, бензоле, этиловом эфире и уксусной кислоте [94]. О соединениях указанного выше состава в последнем десятилетии не упоминается.

Синтез продукта состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ был осуществлен С.З.Макаровым и В.Н.Чамовой [20] следующим образом. В реактор с водяным охлаждением загружали 2 л 30%-ного раствора перекиси водорода, добавляли 5 г метасиликата натрия и 0,6 кг льда. Затем небольшими порциями постепенно добавляли 960 г безводной соды. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, распределяли тонким слоем на эмалированном противне и сушили при атмосферном давлении при 60–80°С. Полученный продукт, исследованный методом ДТА, дал четкую термограмму [95] с двумя эффектами: эндотермическим при 105°С, отвечающим дегидратации, и экзотермическим при 120°С, отвечающим разложению кристаллизационной перекиси водорода с выделением всего активного кислорода. При сушке в вакууме при 8–10 мм рт.ст. продукт дал остаток, отвечающий формуле $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$.

В промышленном масштабе получены [96, 97] продукты, которые по содержанию активного кислорода после сушки (23–25 мас.%) могут быть отнесены к составу соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, но не исключена возможность, что в работах [95–97] продукт является смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Приведены некоторые составы пероксисольватов карбоната натрия, полученных в среде 2-этилантрахинона, растворенного в смеси ксилен-фосфат трикрезила, т.е. в среде, в которой при пропускании кислорода образуется перекись водорода [87]. При введении в этот раствор безводной соды образовывались следующие соединения: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и ряд других менее определенного состава. Если пропускать кислород через раствор при 20–25°С, к которому был добавлен карбонат натрия, выпадает соль состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [98].

Применение 1,5-пероксисольвата карбоната натрия

1,5-Пероксисольват карбоната натрия находит применение [61] в следующих областях: 1) в качестве вспомогательного отбеливающего компонента в комбинации с мыльным порошком или с поверхностно-активными веществами (текстильными детергентами) в составе стиральных порошков и синтетических моющих средств, используемых как в прачечных, так и в домашнем хозяйстве; 2) в текстильной и химической промышленности для окисления красителей и расклихивки тканей; 3) в качестве составной части фармацевтических, косметических и дезинфицирующих препаратов. В некоторых других химических процессах 1,5-пероксисольват карбоната натрия используется как источник химически связанного легковывделяющегося кислорода.

Во всем мире (без СССР) мощность заводов по производству пероксисольвата карбоната натрия в 1979 г. составляла 70 тыс. [99], а в 1983 г. только в Объединенном Королевстве производили 60 тыс. т пероксисольвата [99a]. Производство его стало развиваться в Европе в период первой и второй мировых войн в связи с нехваткой борного сырья, ввозимого из США и используемого для получения пероксобората натрия, который широко применяется для тех же целей, что и пероксисольват карбоната натрия [99]. Основными производителями и экспортерами его являются Англия, ФРГ, Франция, Япония, США. Обычно выпускают его фирмы, производящие перекись водорода.

Применение 1,5-пероксисольвата карбоната натрия в качестве вспомогательного отбеливающего средства в комбинации с текстильными детергентами. Сегодняшние моющие средства — это смесь веществ. В табл. 17 приведен примерный состав современных моющих средств [100, с. 182].

По сравнению с пероксоборатом натрия, подробные сведения о котором приведены в книге [101], 1,5-пероксисольват карбоната натрия обладает рядом преимуществ, среди которых немаловажными являются более низкая себестоимость (больше чем на 40%) и то, что загрязнение им водоемов оказывается не таким вредным, как в случае пероксоборатов. Другими его преимуществами по сравнению с пероксоборатом являются: большее содержание активного кислорода на одинаковую массу продукта, большая (на порядок) растворимость и большая скорость растворения в воде [61].

В статье [101a] приведены следующие сравнительные данные некоторых физико-химических свойств пероксобората и пероксисольвата карбоната натрия, которые указывают на преимущество применения последнего. Растворимость при 20°C $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ марки FB фирмы «Интерокс» равна 120 г/л, а пероксобората 24 г/л. Время растворения 2 г вещества при 15°C в 1 л воды: за 1 мин растворяется 95,4% пероксисольвата, за 2 мин — 100%, а для пероксибората эти цифры равны соответственно 23,8 и 31,2%. Последнее вещество через 3 мин растворяется на 50,5%, pH 1%-ного раствора пероксисольвата карбоната равен 10,5, а пероксобората 10,2.

Моющие средства, содержащие пероксисольват карбоната натрия, имеют, кроме того, повышенную отбеливающую способность. Следует, однако, отметить, что по сравнению с пероксоборатом пероксисольват карбоната натрия с большей скоростью отдает свой активный кислород и в большей степени разрушают волокна тканей. Эти недостатки могут быть предотвра-

Таблица 17
Состав моющих средств

Компонент	Содержание, мас. %	Назначение
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	10–15	Смачивание волокон, вскрытие слоя грязи
Мыло	0–10	Регулирование пенообразования
Полифосфаты	20–50	Связывание накипеобразователей, усиление действия ПАВ
Пероксисольват карбоната или пероксоборат натрия	10–30	Отбеливание
Карбонат и силикат натрия	5–10	Щелочной буфер
Карбоксиметилцеллюлоза	0,5–2	Предотвращение повторного осаждения эмульгированной грязи на волокна тканей
Нейтральные соли	5–20	Придание порошку сыпучести
Отдушки	0–0,5	Дезодорация
Производные стильбена и пиразолена	0,1–0,3	Оптическое осветление
Активаторы беления	Малые количества	
Антимикробные средства	То же	
Ферменты	„	
Красители	„	

щены подходящими стабилизаторами [102], активными добавками и оптически отбеливающими компонентами [99a].

Сравнительная оценка применения пероксисольвата карбоната и пероксобората натрия в качестве отбеливателей приведена и в статье [102a], где подчеркивается губительное действие последнего на растительный мир водоемов.

Механизм стабилизации отбеливателей еще полностью не выяснен. Обычно в качестве стабилизаторов пероксисольвата карбоната натрия, кроме стабилизаторов, введенных в саму соль, о которых говорилось в специальном разделе книги, в щелока для стирки добавляют силикат натрия, а в качестве поверхностно-активного вещества — триполифосфат натрия. Для связывания ионов тяжелых металлов, присутствующих в емкостях, употребляемых для стирки и беления, в состав моющих средств вводят натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты в количестве 0,3–0,5 мас. % [103].

В последние годы для охраны водоемов от избыточного содержания фосфора, содержащегося в моющих средствах в виде триполифосфата натрия, его стали заменять цеолитами [103a]. Избыточное содержание фосфора в водоемах способствует бурному росту водорослей [103б].

Замена триполифосфата натрия цеолитами благоприятно отразится на стабильности белильных растворов, так как при комнатной температуре и выше триполифосфат каталитически разлагает перекись водорода [103в]. Триполифосфат натрия вызывает также деградацию целлюлозных волокон. Чтобы избежать этого явления, которое становится особенно заметным

при многократном использовании содержащих его моющих средств, в патенте [103г] рекомендуют заменять его алкилбензосульфонатом натрия или силикатом натрия (последний является стабилизатором перекисных соединений и ингибитором коррозии), а также алюмосиликатом натрия при добавлении 0,2 мас.% $\text{MeC}(\text{OH})_3[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2]$.

В качестве активаторов белия 1,5-пероксисольвата карбоната натрия предложено много веществ. Рефераты патентов на эту тему за 1979–1981 гг. приведены в книге [104]. Указанные в этой книге активаторы пригодны почти во всех случаях перекисного белия. Специфическими активаторами в случае применения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия являются эфиры карбоновой или пирокрбоновой кислоты [105], полимеры хлорацетата натрия [106], гранулы, состоящие из 70 мас.% натрийацетоксибензенсульфоната, 20 мас.% полиэтиленгликоля и 10 мас.% глюкозы [107], N-метил-2-метилимидазол [108], N-бензоил-2-метилимидазол [109], цианамид, цианамид кальция, цианамид натрия в присутствии солей металлов ПА группы периодической системы Д.И.Менделеева [110], имидоацетонитрилы [111]. В частном случае применения отбеливающей композиции, состоящей из смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ [85], рекомендуют использовать в качестве активатора пентаацетат глюкорила.

Вопросу избегания сегрегации 1,5-пероксисольвата натрия, т.е. отделения его от других компонентов стиральных порошков при стряхивании, посвящена статья [112].

Разработан [112а] автоматический метод определения отбеливающих компонентов (пероксисольвата карбоната или пероксобората натрия) в моющих средствах, основанный на образовании индофенольного красителя при реакции 4-аминоантипирина с фенолом в присутствии катализатора. Производительность метода 50–70 определений в 1 ч.

Применение 1,5-пероксисольвата карбоната натрия для дезинфекции. Соединение в виде водных растворов или в твердом состоянии довольно широко применяется как дезинфицирующее вещество. Например, его растворы могут быть использованы [113] для дезинфекции и дезодорации [113а] полости рта и горла, его добавляют к зубным пастам и средствам для очистки протезов [113, 114, 114б], используют для приготовления кислородных ванн и ножных ванн [113]. Пенящийся бактерицидный агент на его основе [115] состоит из 60 мас.% пероксисольвата, 20 мас.% пирогосфата натрия, 14 мас.% глауберовой соли и 6 мас.% додецилвинилсульфоната. Для чистки и стерилизации контактных линз рекомендуют [116] использовать водный раствор, содержащий 0,01 мас.% пероксисольвата и 0,004 мас.% производного тимолола [116], а также раствор, содержащий на 100 мл воды 31,4 мг пероксисольвата и 35,2 мг аскорбиновой кислоты [116а].

Для стерилизации воды можно использовать [117] раствор, содержащий 0,02 г/л пероксисольвата карбоната натрия и $2,5 \cdot 10^{-4}$ г/л коллоидально-го серебра.

1,5-Пероксисольват карбоната натрия служит водоочищающим агентом для ванн [117а], бань, плавательных бассейнов, садков для разведения рыб [117б].

Для приготовления кислородных ванн рекомендуют [118] композицию, состоящую из 30 мас.% пероксисольвата, 50 мас.% сульфата натрия

и 20 мас.% поваренной соли. Устойчивый при хранении раствор, обладающий бактерицидными свойствами, готовят [119] при добавлении к 1 л воды 25 г пероксисольвата, 25 г полифосфата натрия и 10 г малеинового ангидрида. Добавление 0,05–0,5 мас.% 1,5-пероксисольвата карбоната натрия к суспензии каолина, употребляемой в бумажной промышленности, подавляет рост грибковых и бактериальных веществ [120]. Водный раствор, содержащий 0,005–1 М пероксисольвата, употребляют для очистки селективных проницаемых мембран из ацетата целлюлозы, полиолефина или полиамида, используемых для обратимого осмоса и ультрафильтрации [121]. Для чистки туалетов, ванных комнат, сточных вод, хлевов, заводов по обработке мусора употребляют раствор пероксисольвата и перекиси натрия в дихлорбензоле. Раствор обладает инсектицидными и дезодорирующими свойствами [122]. В частности [123, 124], для получения такого раствора растворяют в воде смесь 1,5-пероксисольвата карбоната натрия с 4,5 мас.% дихлорбензола и 0,5 мас.% перекиси натрия и через него пропускают газ, подвергаемый дезодорации. Водный раствор пероксисольвата может быть использован [125] для уничтожения запаха при барботировании отбросных газов химических и других производств, и, в частности, для удаления брома [125а].

Для подавления активности морской водоросли *Pleurocertrum min*, окрашивающей в красный цвет прибрежные зоны, рекомендуют [126] опрыскивать окрашенную площадь раствором пероксисольвата карбоната натрия, содержащим 1 мг/л этой соли. После такой обработки активность водоросли подавляется полностью. Растворы, содержащие N-ацетилфталимид и 0,05 мас.% пероксисольвата, используют [127] и в борьбе против водоросли *Hydrodution reticulatum*.

Для предотвращения цветения воды, содержащей большое количество планктона, над ее поверхностью разбрызгивают с борта вертолета или судна водный раствор пероксисольвата концентрации 10–100 мг/л. Такая концентрация является безвредной для рыб и ракообразных [127 а].

С помощью пероксисольватов карбоната натрия или калия обрабатывают [127б] морские водоросли *Laminaria* или *Undaria pinnatifida*. Это позволяет сдирать с них кожу, и получать ее в виде порошка; содержащиеся в водорослях соли альгиновой кислоты применяются в пищу и для других целей.

Для борьбы с водорослями окисление морской воды может быть осуществлено [128] таблетками, приготовленными из смеси, содержащей на 1 кг пероксисольвата 0,14 кг силиката магния, 0,1 кг силиката кальция и 0,1 мас.% силиката аммония. Таблетки растворяются в морской воде в течение 15–17 ч.

1,5-Пероксисольват карбоната натрия может быть использован [129] для дезинфекции и удаления накипи водонагревателей, употребляемых в быту.

Другие области применения 1,5-пероксисольвата карбоната натрия. Соединение применяется при чистке сливных труб. Пенящийся состав, употребляемый для этой цели, состоит [130] из следующих компонентов (мас.%): сульфаминовый кислоты 40, глауберовой соли 34,9, пероксисольвата 10, карбоната натрия 13, поверхностно-активного вещества 1, отдушки 1 и хлористого кобальта 0,1. В патенте [130а] приведен следу-

ший состав, употребляемый для той же цели (мас.%): 1,5-пероксисольват карбоната натрия 40, триполифосфат натрия 18, глауберова соль 30, полиоксиэтиленполифенилэфира 6 и порошкообразная двуокись кремния 6. Если необходимо, чтобы употребляемая для чистки смесь была слабощелочной, можно использовать [131] смесь пероксисольвата карбоната натрия, пероксобората натрия и карата натрия (KHSO_5). Последний окисляет хлор, выделяющийся в некоторых случаях при чистке сливных труб. Это усиливает дезинфицирующую способность смеси.

Приведен и другой слабощелочный состав, состоящий из раствора 50 г пероксисольвата и 50 г сульфата натрия в 200 мл воды [131]. Раствор употребляют при 180°C . Подобный состав приведен в патенте [132]. Описан [133] состав на основе пероксисольвата, употребляемый для очистки труб домашних водонагревателей [133]. 1,5-Пероксисольват карбоната натрия используют и для удаления неорганических и органических накипей труб охлаждающих систем, питающихся пресной или морской водой [134]. Органические шламы и неорганические накипи могут быть удалены с помощью пероксисольвата карбоната натрия в смеси с пероксисольватом, карбонатом, метилацетатом натрия и поверхностно-активным веществом [135].

Для очистки металлических поверхностей можно использовать некорродирующую и антибактериальную смесь, состоящую из 50 ч пероксисольвата карбоната натрия, 40 ч тринатрийамидосульфата, 5 ч магнезиального мыла на растительном масле и 5 ч лимоннокислого натрия [135а].

Приведены оптимальные условия для окислительной деструкции хрома в сточных водах кожевенного производства раствором пероксисольвата натрия. Этим раствором можно удалить 99,13% Cr [135б].

Для удаления пятен с хлопчатобумажного или смешанного с полиэфиrom текстиля рекомендуют [136] до замачивания обрабатывать его при $25-40^\circ\text{C}$ порошком на основе пероксисольвата карбоната натрия. Пятна исчезают при последующей стирке. Пятна кофе удаляют составом, содержащим пероксисольват и N-ацетил-2-метиламидозол [136а]. Для отбеливания хлопчатобумажных тканей без повреждения окраски употребляют раствор, содержащий 80 мас.% пероксисольвата карбоната натрия, 10 мас.% гидроксоэтилиминацетата и 10 мас.% триполифосфата натрия [137], или водный раствор, содержащий 5 г/л пероксисольвата и 0,3 г/л диметилглиоксима [138].

Кружева хорошо очищаются без трения при обработке при 40°C водным раствором, содержащим 1–2 г смеси 100 г пероксисольвата натрия с 1 г отдушки [138а].

1,5-Пероксисольват карбоната натрия употребляется также [139] для расстилки стеклоткани, чистки и отбеливания пластмассовых изделий [139а].

Сиккативные масла, смешанные с песком для формовки в литейном деле, быстро полимеризуются или окисляются при добавлении в формуемую смесь пероксисольвата карбоната натрия [113]. 1,5-Пероксисольват используется и для полимеризации винильных мономеров [139б] как в газовой, так и в твердой фазе.

1,5-Пероксисольват карбоната натрия применяется также в пищевой промышленности. Он используется для отбеливания муки, тогда как применение пероксобората для этой цели противопоказано [140]. В ко-

личестве 1/100 ч. на млн. и с диаметром частиц 10 мкм его добавляют в тесто для созревания муки [141]. Раствор, содержащий 3–12,5 г/л пероксисольвата, можно использовать для консервации говядины и конины [142]. Благодаря бактерицидным свойствам его добавляют в корм для животных. К корму для телят, например, наряду с пероксисольватом добавляют лактопероксидазу и тиоцианат [143]. Содержание метилкарбоната в дыме табака значительно сокращается, если табак неоднократно обрызгивать по 10 с концентрированным раствором пероксисольвата карбоната натрия [144].

В качестве средства для укладки, отбеливания и крашения волос рекомендуется [145] следующий состав: 8 ч. пероксисольвата карбоната натрия, 4 ч. сульфата аммония, 0,8 ч. гидрохинона, 2 ч. натриевой соли сульфонируемого олеаида и 3,2 ч. натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Другие составы, пригодные для обесцвечивания не только волос, но и кератиновых волокон, приведены в [145а, 145б].

Для использования пероксисольвата карбоната натрия в качестве генератора газообразного кислорода, необходимого в экстренных случаях, патент [146] рекомендует использовать следующий продукт: 500 г пероксисольвата нагревают при температуре ниже 125°C в течение 30 мин. Затем 100 г этого продукта смешивают со 100 г ненагретого пероксисольвата. При добавлении раствора, содержащего 0,5 г $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл воды, из указанной выше смеси выделяют 3,6 л/мин O_2 . Другой продукт, рекомендованный для той же цели [147], состоит из 30 г пероксисольвата карбоната и 70 г пероксобората натрия. При добавлении к этой смеси 150 мл раствора, содержащего 0,56 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, получают 2,3 л/мин O_2 . Добавки этиленгликоля к указанному раствору замедляют скорость выделения кислорода [148]. Согласно патентам [149, 149а], для генерирования кислорода смешивают, например, 300 г пероксисольвата карбоната натрия с 6 г MnO_2 . При этом указанное количество MnO_2 предварительно делят на 5 равных частей. Каждую часть смешивают соответственно с 0,7, 2,4, 6, и 8 мас.% раствора поливинилового эфира и формируют в виде сферических гранул. При добавлении 600 мл воды к указанному количеству пероксисольвата, смешанному с гранулами MnO_2 , выделяется кислород со скоростью 1–1,5 л/мин. Общее количество выделяемого кислорода за 20–30 мин равно 32 л.

С помощью 1,5-пероксисольвата карбоната натрия получают [150] губчатый гипс с удельным весом 0,35 г/см³, сопротивлением на изгиб 3 и сопротивлением на сжатие 3 кг/см². Для его получения на 100 частей $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при 50°C при перемешивании в течение 10 мин добавляют 4 ч. пероксисольвата, 0,3 ч. стекловолокна, 120 ч. воды и 0,4 ч. MnO_2 . Полученную массу формируют.

1,5-Пероксисольват карбоната натрия используют [151] в процессе получения древесной массы из мелких отходов древесины и для обесцвечивания ее темных пород [152].

Меры предосторожности при работе с 1,5-пероксисольватом карбоната натрия и условия его хранения.

Как и все перекисные соединения [153, с. 150–158; с. 13–14; 155, с. 8–9; 156, с. 69] 1,5-пероксисольват карбоната натрия подвержен каталитическому распаду при контакте с тяжелыми металлами, грязью, пылью и вообще с легкоокисляющимися материалами. Это касается не только твердого пероксисольвата, но также его водных растворов. Наиболее активно на пероксисольват действуют железо (особенно ржавчина), медь, свинец, кобальт, марганец и их соединения.

Заводы поставляют пероксисольват карбоната натрия в пятислойных бумажных или джутовых мешках с полиэтиленовой подкладкой. Все емкости для получения, хранения, дробления, смешения и использования пероксисольвата карбоната натрия должны быть из стекла или керамики и нержавеющей стали. Возможно применение некоторых видов пластмасс. Допускается применение железных контейнеров, внутренняя поверхность которых покрыта слоем эпоксидной смолы. При пневматической подаче пероксисольвата следует работать в сухой атмосфере. Температура подаваемого воздуха не должна превышать 20°C [23a].

Емкости, в которых хранится пероксисольват, должны складываться в прохладных и сухих помещениях. В многослойной бумажной таре, которая пропускает в течение суток 100 г влаги на 1 м², пероксисольват хранится в течение 6 месяцев с потерей до 5 мас.% активного кислорода.

При извлечении пероксисольвата и составлении шихты с его участием следует избегать наличия посторонних окисляющихся веществ. С неокисляющимися материалами можно действовать смелее, но необходимо предварительно убедиться на малых навесках в безопасности обращения.

При обращении с пероксисольватом карбоната натрия в заводских условиях следует работать в резиновых перчатках, одеть защитные очки и респиратор. Препарат действует на кожу незначительно, однако следует избегать длительного контакта с ним с голыми руками. Пероксисольват раздражает глаза, слизистую оболочку дыхательных путей и пищеварительного тракта. При попадании в глаза или носоглотку следует промывать их обильно водой. Так как пероксисольват при попадании внутрь разлагается на перекись водорода и соду, его действие обусловлено окисляющими свойствами перекиси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanatar S. Percarbonate. — Berichte, 1899, Bd. 32, S. 1544–1546.
2. Казанецкий П.В. Действие перекиси водорода на углекислые соли. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1903, т. 35, отдел 1, с. 57–59.
3. Танатар С.М. Заметка о натриевой соли надугольной кислоты. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1902, т. 34, отдел 1, с. 952–954.
4. Riesenfeld E., Reinhold R. Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonated mit Kristallwasserstoffsperoxyd. — Berichte, 1909, Bd. 42, S. 4377–4383.
5. Riesenfeld E., Mau W. Unterscheidung von techten Peroxysalzen und Salzen mit Kristallwasserstoffsperoxyd. — Berichte, 1911, Bd. 44, S. 3589–3595.
6. Liebafsky H. Kinetische Betrachtung ueber die Riesenfeldprobe zur Untersuchung der Art einer Peroxyverbindung. — Ztschr. anorg. Chem., 1934, Bd. 221, S. 25–32.
7. Tanatar S. Bemerkung zur Abhandlung der Herren E. Riesenfeld und R. Reinhold. — Berichte, 1910, Bd. 43, S. 127–129.
8. Tanatar S. Ueber Percarbonate. — Berichte, 1910, Bd. 43, S. 2149–2151.
9. Partington J.R. The alkali percarbonates. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1934–1943.
10. Kraus F. Ueber die Unterscheidung verschiedenen Arten der Perverbindungen. — Ztschr. anorg. Chem., 1934, Bd. 218, S. 21–32.
11. Прокопчик А.Ю., Вашкялис А.И. Изучение свойств пероксокарбонатов в растворе. Сообщение 1. — Тр. АН ЛитССР. Сер. Б, 1963, т. 1 (32), с. 61–70.
12. Вашкялис А.И., Прокопчик А.Ю. Изучение свойств пероксокарбонатов в растворе. Сообщение 2. — Тр. АН ЛитССР. Сер. Б, 1963, т. 1 (32), с. 75–87.
13. Прокопчик А.Ю., Вашкялис А.И. Электрохимические свойства пероксокарбонатов. — В кн.: Химия перекисных соединений/ Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1963, с. 150–155.
14. Connor T.A. Nuclear resonance studies of some peroxysalts. — J. Chem. Soc., 1958, p. 289–293.
15. Adams J.M., Pritchard R.G. The crystal structure of sodium percarbonate. — Acta crystallogr. B, 1977, vol. 33, p. 3650–3653.
16. Carrondo M. de, Griffith P.W. X-ray crystal structure of the industrial bleaching agent "Sodium percarbonate". — J. Chem. Soc., 1977, p. 2323–2327.
17. Rocchiccioli C. Etude par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et spectrographie d'absorption infrarouge de carbonates alcalins peroxyhydrates. — C. r. Acad. sci., 1965, vol. 261, p. 361–364.
18. Jones D.Ph., Griffith P.W. Alkali metals percarbonates. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, p. 2526–2532.
19. Пероксигидрат карбоната натрия/ К.В. Титова, Е.И. Колмакова, В.Я. Росоловский. ИНХП АН СССР. М., 1981. 26 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 8.06.81, № 2776–81 Деп.
20. Макаров С.З., Чамова В.Н. Термическая характеристика и дегидратация пергидратов углекислого натрия. — Изв. АН СССР. ОХН, 1952, с. 632–634.
21. Celis M.G.de, Masaguer J.R. Perhydratos carbonatos y percarbonatos de los metales alcalinos. — An. Real soc. esp. fis. y quim., B, 1955, vol. 51, p. 693–704.
22. Титова К.В., Колмакова Е.И., Росоловский В.Я. Пероксигидрат карбоната натрия. — Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 616–619.
- 22а. Чалмерс Л. Химические средства в быту и промышленности: Пер. с англ. Л.: Химия, 1969. 384 с.
- 22б. FMC Corp. Bull. N 6: Sodium carbonate peroxide. N.Y., 4 p.
23. Фирсова Т.П., Сокол В.И. Взаимодействие бикарбоната натрия с перекисью водорода и некоторые свойства соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1941–1944.
- 23а. Дроздецкий А.Г., Остапкевич Н.Н. Синтез перкарбоната натрия из карбоната натрия и 70 мас.-%ной перекиси водорода. — В кн.: Технология синтеза органических соединений: Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии. Л., 1983, с. 85–87.
- 23б. Rommel E. Natriumpercarbonat $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. — Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1977, Bd. 103, S. 411–414.
24. Nagaishi T. Thermal decomposition of addition compounds of sodium carbonate with hydrogen peroxide. — J. Industr. Expl. Soc. Jap., 1976, vol. 37, p. 84–90.
- 24а. Титова К.В. Термическое разложение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1922–1927.
- 24б. Кирпичев Е.П. Стандартная энтальпия образования пероксигидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1858–1860.
- 24в. Dantinne P. Combined use of DTA, DTGA and binding energy of H_2O_2 in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$. — J. calorimetr. et anal. therm. (с.г.), 1976, N 2/8, p. 9; Chem. Abstrs, 1977, vol. 86, N 162054; 1978, vol. 88, N 14476.
25. Galway A.K. Thermal decomposition of sodium carbonate perhydrate in solid state. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 1810–1815.
- 25а. Adams J.M., Lynne A.A. The effect of hydrogen peroxide vapour on the decomposition of perhydrates. — Inorg. chim. acta, 1980, vol. 44, p. L195–L196.
25. Adams C.J., Adams J.M. Hydrogen peroxide adducts of some simple guanidinium salts. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 41, p. 937–940.
26. Януш А.В. Стійкість активного кисню в перекисних сколупах. — Хім. промисл., 1964, № 4, с. 18–19.

27. *Galwey A.K.* Thermal decomposition of sodium carbonate perhydrate in the presence of liquid water. — *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1*, 1982, vol. 78, p. 2815–2827.
- 27a. *Остапкевич Н.Н., Трефилов П.А.* Термостабильность перкарбоната натрия. — В кн.: *Технология синтеза органических соединений*: Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии. Л., 1983, с. 88–89.
28. *Wolff P.M.de.* X-ray powder data file. Baltimore: ASTM, 1959. File N 11-656.
29. *Adams J.M., Pritchard R.C.* Neutron profile refinement and deuterium positions in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. — *Acta crystallogr. B*, 1979, vol. 35, p. 1759–1761.
30. *Interox staff CP*: Fluid-bed synthesis technique produces dust-free sodium percarbonate. — *Chem. Process.*, 1980, vol. 43, p. 192–193.
31. Pat. 303556 (Germ.). Verfahren zur Herstellung eines beständigen Natriumpercarbonates/ Henkel und Cie. Publ., 1915, Kl. 12 i 15/10.
32. А.с. 242858 (СССР). Способ получения перкарбоната натрия/ А.И. Голубева, В.П. Николаенко; Оpubл. в Б.И., 1969, № 16.
33. Pat. 2186426 (France). Procédé de preparation de percarbonates alcalins/ DEGUSSA. Publ. 1974, Cl. C 01 B 15/10.
- 33a. Pat. 2133556 (BDR). Verfahren zur Herstellung von Percarbonaten/ Laporte Co. Publ. 1980, Kl. C 01 B 15/10.
- 33b. *Януш А.В.* Получение перкарбоната натрия. — В кн.: *Технология и автоматизация производств химической промышленности*. Харьков, 1969, с. 181–182. (Тр. НИОХИМ, Химия; Вып. 19).
33. Pat. 2167997 (US). Preparation of metal percarbonate/ J. Reichert. Publ. 1938, Cl. 23-62.
33. Par. 705527 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von Alkalipercarbonate/ J. Reichert. Publ. 1941, Kl. 12 i 15/10.
34. Pat. 347693 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von Alkalipercarbonat/ DEGUSSA. Publ. 1915, Kl. 12 i 15/10.
35. Pat. 425598 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von lagerbeständigen Alkalipercarbonaten/ DEGUSSA. Publ. 1915, K. 12 i 15/10.
36. Pat. 342649 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von Alkalipercarbonat aus Wasserstoffperoxyd und Alkalikarbonat/ DEGUSSA. Publ. 1915, Kl. 12 i 15/10.
37. Pat. 742649 (Germ.). Herstellung von Natriumcarbonat perhydrat/ Kali Chemie A.G. Publ. 1943, Kl. 12 i 15/10.
38. Pat. 752367 (BDR). Herstellung von gut kristallisierten Natriumcarbonat perhydrat/ Kali Chemie A.G. Publ. 1952, Kl. 12 i 15/10.
39. Pat. 736286, 738195, 744494 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von Alkalipercarbonat/ F. Pressel, W. Kretschmar. Publ. 1943, Kl. 12 i 15/10.
40. Pat. 732501 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von Alkalipercarbonat/ A. Krell, F. Pressel. Publ. 1943, Kl. 12 i 15/10.
41. Pat. 902252 (BDR). Verfahren zur Herstellung von Percarbonat/ H. Meier-Ewert. Publ. 1953, Kl. 12 i 15/10.
42. *Януш А.В.* Получение перкарбоната натрия. — *Хим. пром-сть Украины*, 1966, № 6, с. 11–13.
- 42a. Pat. 79-23915 (Jap.). Sodium percarbonate/ A. Izumi. — *Chem. Abstrs*, 1980, vol. 92, N 61175.
- 42b. Pat. 2237833 (France). Procédé de preparation du percarbonate de sodium/ P. Molard. Publ. 1975, Cl. C 01 B 15/10.
- 42в. *Etienne A., Zumbrun J.P.* Peroxydes intermediaries dans la fabrication de l'eau oxygenée. — *C.r. Acad. sci.*, 1963, vol. 237, p. 3624–3627.
43. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Natrium*. SN 21. Lfg. 1. B.: Springer-Verl., 1964, S. 391–393.
44. Pat. 1516935 (France). Procédé de preparation d'hydroperoxydate de carbonate de sodium/ P. Zumbrun. Publ. 1968, Cl. C 01 D.
45. Pat. 1367499 (France). Procédé de preparation d'hydroperoxydate de carbonate de sodium/ P. Zumbrun. — *Chem. Abstrs*, 1965, vol. 62, B 3687.
46. Акцептированная заявка 1667801 (BRD). Verfahren zur Herstellung von Natriumcarbonat hydroperoxydat/ P. Zumbrun. Publ. 1978, Kl. C 01 B 15/10.
47. Pat. 1191571 (Gr. Brit.). Process for preparing sodium percarbonate/ Air Liquide. Publ. 1979, Cl. C 01 B 15/10.

- 47a. Заявка 57-51102 (Япония). Способ получения перкарбоната натрия высокого качества/ Д. Сугано; Оpubл. 1982, Кл. C 01 B 15/10.
48. Выложенная заявка 3125638 (BDR). Hohles, gekoerntes Percarbonat/ Kao Soap Co. Publ. 1982, Kl. C 01 B 15/10.
- 48a. Pat. 852255 (Belg.). Regular romboedral crystals of sodium percarbonate/ Air Liquide. Publ. 1977, Cl. C 01 B.
- 48b. А.с. 957757 (СССР). Способ получения перкарбоната натрия/ Р. Книппшилд; Оpubл. в Б.И., 1982, № 33.
49. Pat. 722351 (Gr. Brit.). Sodium percarbonate/ Laporte Co. Publ. 1953, Cl. 1 (3).
50. Pat. 2359789 (France). Procédé de fabrication de granules de percarbonate de sodium/ Interlox. Publ. 1978, Cl. C 01 B 15/10.
- 50a. Выложенная заявка 2511143 (BDR). Stable sodium percarbonate/ F. Tokiwa. — *Chem. Abstrs*, 1976, vol. 85, N 7600.
- 50b. Pat. 2417572 (BDR). Stabilization of peroxycompounds/ J. Brichard. — *Chem. Abstrs*, 1975, vol. 82, N 8802.
- 50c. Pat. 30759 (Europe). Stabilizing particles containing peroxide compounds and bleaches compositions containing stabilized particles. — *Chem. Abstrs*, 1981, vol. 95, N 117445.
- 51a. Pat. 3883640 (US). Sodium percarbonate crystals/ J. Crosby. Publ. 1973, Cl. 423–415.
- 51b. Выложенная заявка 2203885 (BDR). Stabilized sodium percarbonate/ Laporte Co. Cl. 11 D.
- 51в. Pat. 1398876 (Gr. Brit.). Detergent coated peroxygen compounds/ Interlox. Publ. 1975, Cl. C 11 D.
- 51r. Pat. 810288 (Belg.). Peroxygenated compounds for detergents/ Interlox. — *Chem. Abstrs*, 1975, vol. 82, N 74864.
52. Pat. 2536283 (BDR). Verfahren zur Herstellung Natriumpercarbonat mit hohen spezifischen Volumen/ Kao Soap Co. Publ. 1981, Cl. C 01 B 15/10.
- 52a. Pat. 1523186 (France). Improved flow properties of sodium carbonate peroxyhydrate/ Laporte Co. — *Chem. Abstrs*, 1969, vol. 71, N 114776.
52. Pat. 549841 (Gr. Brit.). Sodium percarbonate/ Laporte Co. Publ. 1941, Cl. 1 (3).
53. Pat. 80-102697 (Jap.). Oxygen containing cleaning bleaching composition/ Johnston Co. Cl. 11 D 3/395.
54. Pat. 80-102696 (Jap.). Oxygen containing cleaning bleaching composition/ Johnston Co. Cl. C 11 D 3/395.
55. Pat. 83-45061 (Jap.). Sodium percarbonate pelletization/ Mitsuhi Co. — *Chem. Abstrs*, 1983, vol. 99, N 55395, 55833, 55834.
56. Выложенная заявка 3141993 (BDR). Vorrichtung und Verfahren zum Granulieren von Natriumpercarbonat/ J. Sugano. Publ. 1982, Cl. B 01 J 2/10.
57. Заявка 57-17409 (Япония). Пустотелый гранулированный пероксикарбонат/ Као Сэккэн К.; Оpubл. 1982, Кл. C 01 B 15/10. — *РЖХим*, 1983, 7Л47П.
- 57a. Cl. 2486056 (France). Percarbonate de sodium/ Kao Soap Co. — *Chem. Abstrs*, 1982, vol. 97, N 8571.
58. Pat. 4215990 (US). Peroxygen bleaching and laundring compounds/ J. Barret. — *Chem. Abstrs*, 1980, vol. 93, N 170063.
59. Pat. 3983223 (US). Process for the production of alkalipercarbonates/ DEGUSSA. Publ. 1974, Cl. 423–415.
- 59a. Pat. 2450524 (BDR). Schaemende Bleichmittelmischung/ Kao Soap Co. Publ. 1975, Cl. D 06 L3–02.
60. Pat. 2651442 (BDR). Natriumpercarbonat Partikel/ DEGUSSA. Publ. 1979, Cl. C 01 B 15/10.
61. *Aksus G.* Stabilisereing ov natriumcarbonat perhydrat. — *Tidsskr. kjemi. bergv. og met.*, 1960, bd 20, s. 107–108.
- 61a. *Scholle S., Duška J.* Příprava a stabilisace peroxyhydratu uhlicitanu sodního. — *Chem. prům.*, 1958, sv. 8, N 33, p. 169–179.
62. Pat. 2234135 (BDR). Verfahren zur Herstellung von stabisierten Natriumpercarbonat/ Hoechst A.G. Publ. 1977, Cl. C 01 B 15/10.
63. Выложенная заявка 2622458 (BDR). Stabilization of sodium percarbonate/ H. Dillenburger. — *Chem. Abstrs*, 1975, vol. 89, N 8427.

- 63a. Pat. 78-15840 (Jap.). Stable sodium percarbonate/Kao Soap Co. Cl. C 01 B 15/10.
- 63b. Pat. 73-23272 (Jap.). Stabilising an aqueous solution of sodium percarbonate/ M. Tersamo. — Chem. Abstrs, 1974, vol. 80, N 85295.
- 63в. Пат. 4316879 (США). Получение стабилизированного пероксикарбоната натрия/ FMC Corp.; Оpubл. 1982, Кл. 423—265.
64. Pat. 870092 (BDR). Verfahren zum Stabilisieren von Percarbonaten/H. Meier-Ewert. Publ. 1953, Kl. 12 i 15/10.
65. Выложенная заявка 2448453 (BDR). Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat mit erhöhter Stabilität in festen Bleich- und Waschmitteln/Du Pont. Publ. 1975, Cl. C 01 B 15/10.
- 65a. Pat. 96503 (DDR). Storage-stages bleaching agent containing laundry composition/ D. Hambrock. Publ. 1975, Cl. C 01 B.
66. Pat. 75-92871 (Jap.). Stabilization of sodium percarbonate/Kao Soap Co. — Chem. Abstrs, 1976, vol. 84, N 181898.
- 66a. Pat. 565653 (Gr. Brit.). Percarbonates/O. Walters. Publ. 1943, Cl. 1 gr. 3.
67. А.с. 491227 (СССР). Способ получения перкарбоната натрия/А.В. Януш; Оpubл. в Б.И., 1976, № 48.
68. А.с. 591406 (СССР). Способ получения перкарбоната натрия/И.П. Малая, В.П. Барина; Оpubл. в Б.И., 1978, № 5.
69. А.с. 247259 (СССР). Способ получения перкарбоната натрия/А.В. Януш; Оpubл. в Б.И., 1969, № 22, с. 266.
70. А.с. 859287 (СССР). Способ стабилизации перкарбоната натрия/В.Н. Мальцев, Ю.В. Горин, Л.Н. Мазыра; Оpubл. в Б.И., 1981, № 32.
71. Pat. 24201 (Europe). Stabilized alkali metal percarbonate bleach composition/L. Maddox. Publ. 1981, Cl. C 11 D 3/39.
72. Заявка 57-42511 (Япония). Гранулы пероксикарбоната с повышенной стойкостью/Л. Сугано; Оpubл. 1982, Кл. C 01 B 15/10. — РЖХим, 1983, 4Л48П.
- 72a. Выложенная заявка 2448453 (BDR). Sodium percarbonate with increased stability/M. Yaya. Publ. 1975, Kl. C 01 B.
- 72b. Пат. 43255933 (США). Стабилизация пероксикарбоната натрия/Kao Soap Co; Оpubл. 1982, Кл. 423—415 P. — РЖХим, 1983, 11Л84П.
73. Pat. 2511143 (BDR). Stabilisiertes Natriumpercarbonat/Kao Soap Co. Publ. 1980, Cl. C 01 B 15/10.
74. Выложенная заявка 2622610 (BDR). Verfahren zum Stabilisieren von teilfoer-miger Peroxyverbindungen/Interox. Publ. 1976, Cl. C 01 B 15/10.
75. Pat. 2810378 (BDR). Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Natriumpercarbonat/DEGUSSA. Publ. 1980, Cl. C 01 B 15/10.
- 75a. Пат. 2801024 (BDR). Stabilisieren von Peroxyverbindungen Partikeln/J. Brichard. Publ. 1978, Cl. C 01 B 15/10.
76. Выложенная заявка 2800916 (BDR). Verfahren zur Stabilisieren von Teilchen von Peroxyverbindungen die hierbei enthaltenden Teilchen und die sie enthaltende Mittel/Interox. Publ. 1978, Cl. 01 B 15/10.
77. Выложенная заявка 2651442 (BDR). Natriumpercarbonat Partikel/DEGUSSA. Publ. 1978, Cl. C 01 B 15/10.
78. Pat. 2458826 (BDR). Verfahren zur Herstellung beständiger Natriumpercarbonat/Kao Soap Co. Publ. 1980, Cl. C 01 B 15/10.
79. Pat. 2609039 (BDR). Verfahren zur Herstellung von beständiger Natriumpercarbonat/Kao Soap Co. Publ. 1980, Cl. C 01 B 15/10.
- 79a. Замчук З.С., Дроздецкий А.Г. Перкарбонат натрия. Способы получения и стабилизация. Обзорная информация. Прикладная химия. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 47 с.
80. Pat. 2410627 (France). Persels mixtes stables en melange lixiviel/L. Masaros. Publ. 1980, Cl. C 01 B 15/04.
81. Pat. 545738 (Belg.). Procédé de preparation des perhydrates anorganiques et de melanges de sels en contenant/J.A. Berkiser. Publ. 1956, Cl. C 07.
- 81a. Пат. 57-140306 (Jap.). Sodium percarbonate and perborate/DEGUSSA. Cl. C 01 B 15/10.
82. Manneck H. Bleichmittel: Aktivierung, Stabilisierung. — Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1963, Bd. 89, S. 605—608.

83. Заявка 2940192 (ФРГ). Получение стабильной перекисной соли/Г. Книпшильд; Оpubл. 1980, Кл. C 01 B 15/10; 15/12. — РЖХим, 1982, 6Л91П.
84. Adams J.M. A novel tunnel structure containing enclathrated hydrogen peroxide. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, p. 288—289.
85. Pat. 80-34217 (Jap.). Bleach composition/Kao Soap Co. — Chem. Abstrs, 1980, vol. 93, N 27693.
86. Исследование устойчивости и некоторых физико-химических свойств пероксигидратов силиката и карбоната натрия/А.Я. Блум, Б.В. Емельянов, В.Я. Брунер; Рижск. политехн. ин-т. М., 1983. 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 13.12.83, № 182—83 Деп.
87. Zumbrun J.P. L'utilisation de composées organiques reducto-oxydables pour la preparation de l'eau oxygénée et de peroxydes dérivées: Thèse. P., 1965. 117 p.
88. Pat. 72-31839 (Jap.). Stabilized sodium percarbonate/Mitsubishi Co. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 138477.
89. Заявка 57-42512 (Япония). Получение стабильного перкарбоната натрия/Дж. Сугано; Оpubл. 1982, Кл. C 01 B 15/10.
- 89a. Выложенная заявка 2303627 (BDR). Stabilizers for sodium percarbonate/J. Smert. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 79, N 127874.
- 89b. Выложенная заявка 2622761 (BDR). Zum Stabilisieren Natriumpercarbonat/ K. Yagi. — Chem. Abstrs, 1977, vol. 86, N 108362.
- 89в. Пат. 75-92894, 75-92896 (Jap.). Stable sodium percarbonate/F. Tokiwa. — Chem. Abstrs, 1976, vol. 84, N 46769.
- 89г. Заявка 82-22103 (Япония). Приготовление стабилизированного перкарбоната натрия/Л. Тамура; Оpubл. 1982, С С 01 B 15/10. — РЖХим, 1982, 2Л41П.
- 89д. Заявка 3142574 (BDR). Sodium percarbonate/V. Sugano. Publ. 1982, Cl. C 01 B 15/10 Пат. 4388287 (США); Оpubл. 1983, Cl. 423—415.
90. Pat. 560460 (Germ.). Herstellung technisch stabiler, aktiver Sauerstoff abgebender Praeparate/F. Slotterbeck. Publ. 1927, Kl. 12 i 15/10.
91. Pat. 649889 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von Alkalipercarbonat enthaltenden Produkten/H. Anderson. Publ. 1934, Kl. 12 i 15/10.
92. Pat. 730994 (Germ.). Verfahren zur Herstellung von beständigen Natriumcarbonat-perhydrat/A. Zschimmer, B. Scharz. Publ. 1942, Kl. 12 i 15/10.
93. Pat. 842263 (Gr. Brit.). Process for the preparation of perhydrate compounds containing water of crystallisation/Henkel and Cie. Publ. 1960, Cl. 01 B.
94. Pat. 73-32518 (Jap.). Hydrogen peroxide adduct of alkali carbonates/N. Yokata. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 99405.
95. Макаров С.З., Чамова В.Н. Термическая характеристика и дегидратация пергидратов углекислого натрия. — Изв. АН СССР. ОХН, 1952, с. 632—634.
96. Януш А.В. Получение перкарбоната натрия. — Хим. пром-сть Украины, 1966, № 6, с. 11—13.
97. Януш А.В. Получение перкарбоната натрия. — В кн.: Технология и автоматика производств химической промышленности. Харьков, 1969, с. 182—184. (Тр. НИОХИМ, Химия; Вып. 19).
98. Pat. 1011404 (BDR). Verfahren zur Herstellung von Carbonatperhydrat/K. Hass. Publ. 1959, Kl. 12 i 15/10.
99. Schmidt K. Aktive Sauerstoff Verbindungen; Chancen auf neuen Markten — Ueberkapazitäten in Gegenwart. — Chem. Industr., 1979, Bd. 31, S. 135—140.
- 99a. Fagandini D. Alkali in detergent industry. — Chem. and Industry, 1983, N 4, p. 158—162.
100. Полнер З. Химия на пути в третье тысячелетие: Пер. с нем. М.: Мир, 1980. 400 с.
101. Вольнов И.И. Пероксодобораты. М.: Наука, 1984. 96 с.
- 101a. Parker J. Selection of bleaching agent for dry bleach. — J. Amer. Oil Chem., 1983, vol. 60, p. 1162—1163.
102. Milster H., Sommer U. Percarbonat-Perborat als Bleichkomponente in Wachmitteln — ein Vergleich. — Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1977, Bd. 103, S. 415—416.
- 102a. Toninelli G. Sodium percarbonate as bleaching agent in detergent powders. — Tenside Detergents, 1978, vol. 15, p. 252—258.
103. Jag. E. Der heutige Stand der Wachmittelchemie. — Chimia, 1961, vol. 15, p. 450—461.

103a. **Выложенная заявка** 2655482 (BDR). Sodium perborate tetrahydrate-containing bleach/C. Benz. — Chem. Abstrs, 1977, vol. 87, N 54892.

103b. *Strack H.* Anwendung von Zeoliten in der Technik unter besonderer Berücksichtigung des Einsatzes in Waschmitteln. — Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1979, Bd. 105, S. 457–461.

103в. *Mestic M.* Effect of tripolyphosphate on decomposition of hydrogen peroxide machine washing and bleaching. — Textil, 1975, vol. 24, p. 485–489.

103г. Pat. 352241 (Austr.). Powdered phosphate-free washing composition/Henkel and Co. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 194969.

104. *Di Stasio J.I.* Surfactants, detergents and sequenstrants. Park Ridge (US): Noyes Data Corp., 1981. 353 p.

105. Pat. 631982 (Belg.). Bleaching detergent releasing hydrogen peroxide/Unilever. — Chem. Abstrs, 1964, vol. 60, N 14741.

106. Pat. 2272170 (France). Whiting composition/Kao Soap Co. — Chem. Abstrs, 1976, vol. 84, N 166628.

107. Pat. 75-57977 (Jap.). Stable peroxy carbonate and peroxyphosphate bleaching composition/Y. Nagakawa. — Chem. Abstrs, 1976, vol. 84, N 181897.

108. Pat. 2219781 (BDR). Detergent with improved cleaning power/F. Gray. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 31835.

109. **Выложенная заявка** 229595 (BDR). Activator for detergent containing percarbonate/F. Gray. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 31834.

110. Pat. 77-110287 (Jap.). Activation of bleaching agents based on peroxide/Shell Co. — Chem. Abstrs, 1978, vol. 88, N 154786.

111. **Выложенная заявка** 2407906 (BDR). Imidodiacetonitriles as bleaching activators/F. Loffelman. Publ. 1974, Cl. D 06 L.

112. *Harris J.F., Hildon A.M.* Reducing segregation in binary powder mixtures with particular reference to oxygenated washing powder. — Industr. and Eng. Chem. Process Des. and Develop., 1970, vol. 9, p. 363–367.

112a. *Kawase Y.* Automated determination of bleaching agents in detergent by use of autoanalyzer. — J. Jap. Oil Chem. Soc., 1979, vol. 28, P. 570–574. Цит. по: Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 194939.

113. FMC Corp. Bull. N 6: Sodium peroxide carbonate. N.Y. 4 p.

113a. **Выложенная заявка** 2331681 (BDR). Deodorant mouth water/H. Evers. — Chem. Abstrs, 1974, vol. 81, N 29476.

114. Pat. 3595798 (US). Solid, alkaline denture-cleansing composition/T. Smith. — Chem. Abstrs, 1971, vol. 75, N 119411.

114a. Pat. 367319 (Swed.). Dentifrice tablets/H. Evers. — Chem. Abstrs, 1975, vol. 83, N 84731.

114b. Pat. 4115293 (US). Denture cleanser/D. Schoenholz. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 90, N 25163.

115. Pat. 73-10105 (Jap.). Foaming cleaning composition, containing sodium peroxy carbonate/A. Sugano. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 149214.

116. **Выложенная заявка** 2221047 (BDR). Cleaning and sterilizing solutions for soft contact lenses/M. Bashurian. Publ. 1977, Cl. C 11 D, A 61 L.

116a. Pat. 2003033 (Gr. Brit.); Pat. 2400906 (France). Contact lenses cleaning/H. Evers. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 181514; 1980, vol. 82, N 286209.

117. Пат. 93179 (ЧССР). Стерилизация воды/М. Туш; Оpubл. 1959.

117a. Пат. 55-105483 (Япония). Водоочищающий агент для ванн/Kao Soap Co.; Оpubл. 1980, Cl. C 01 F 1/72. — РЖХим, 1981, с. 21И274П.

117b. Pat. 82-165089 (Jap.). Deodorizing of pool water/Y. Tanaka. Cl. C 02 F 1/72.

118. Pat. 80-109489 (Jap.). Cleaner for bath water/M. Uehara. — Chem. Abstrs, 1981, vol. 94, N 14130.

119. **Выложенная заявка** 2815400 (BDR). Storage stable mixture producing antimicrobial solution in water/H. Eggenesperger. Publ. 1979, Cl. A 61 L 13/00.

120. Pat. 3519454 (US). $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ as bactericide/E. Sawyer. — Chem. Abstrs, 1970, vol. 73, N 86918.

121. Pat. 81-51207 (Jap.). Cleaning of permeable membranes/Nitto Electro Ind. Co. — Chem. Abstrs, 1981, vol. 95, N 189349.

122. Pat. 77-128228 (Jap.). Deodorizing composition based on adducts of sodium carbonate with oxygen of hydrogen/K. Soda. Cl. A 61 L 9/01.

123. Pat. 77-43769 (Jap.). Deodorizing agent/K. Soda. — Chem. Abstrs, 1977, vol. 87, N 90044.

124. Pat. 78-124621 (Jap.). Deodorant/Soda Chiaki. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 90, N 76429.

125. Pat. 78-110961 (Jap.). Deodorisation of wastes gases/Soda Chiaki. Cl. A 61 L 9/00.

125a. *Kanie T.* Sodium carbonate peroxide for water and waste treatment. — Industr. Water, 1972, vol. 47, N 165, p. 34–37.

126. Pat. 80-142587 (Jap.). Red tide control/Rio Wicht Co. — Chem. Abstrs, 1981, vol. 94, N 71144.

127. Pat. 75-121423 (Jap.). Peroxides as algicide/Kao Soap Co. — Chem. Abstrs, 1976, vol. 84, N 135046.

127a. Пат. 55-142587 (Япония). Предотвращение цветения воды, обусловленного ненормальным развитием планктона/К. Когаро; Оpubл. 1982. — РЖХим, 1982, 2И326П.

127b. Pat. 50024 (Austral.). Stripping outer skin from seaweed with hydrogen peroxide/N. Hasebe. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 122428.

128. Pat. 57-184491 (Jap.). Oxygenating agent/Ryobi Co. Publ. 1982, Cl. C 02 F 1/72.

129. Pat. 79-73119 (Jap.). Desinfectant and scale removing agent for waterheater/T. Yasui. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 135601.

130. Pat. 78-50208 (Jap.). Foamforming powdered cleaning composition/Y. Onizuka. Cl. C 11 D 7/60.

130a. Pat. 77-152406 (Jap.). Cleaning composition for drain pipes/Kao Soap Co. Cl. C 11 D 10/02.

131. Pat. 4060494 (US). Non caustic drain cleaner/D. Schoenholz. — Chem. Abstrs, 1978, vol. 88, N 39264.

132. Pat. 79-73806 (Jap.). Cleaning composition for drain pipes/Y. Mori. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 212920.

133. Pat. 79-54851 (Jap.). Cleaning composition for household bath heaters/Kao Soap Co. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 109317.

134. Pat. 76-126982 (Jap.). Descaler for organic and inorganic scales/I. Kawamura. — Chem. Abstrs, 1977, vol. 87, N 156976.

135. Pat. 36099 (Jap.). Slime and scale removal/Koei Kagaku Kogyo. Publ. 1980, Cl. C 02 F 5/14.

135a. Pat. 82-11722998 (Jap.). Detergent composition in cleaning metals/K.K. Takachiho. Cl. 11 D 1/04.

135b. *Klasek A.* Waste treatment in the leather industry. X. — Kozářství, 1982, sv. 32, s. 303–307.

136. Pat. 865412 (Belg.). Method and solid agent for soaking textiles/Interox. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 90, N 736222.

136a. **Заявка** 2134459 (France). Cleaning composition/F. Gray. — Chem. Abstrs, 1974, vol. 80, N 170230.

137. Pat. 80-86898 (Jap.). Bleaching composition/Kao Soap Co. — Chem. Abstrs, 1981, vol. 94, N 4918.

138. Pat. 78-24477 (Jap.). Bleaching of dyed cotton fabrics without discoloration/J. Tanij. Cl. D 06 L 3/02.

138a. **Заявка** 55-111414 (Япония). Средство для стирки кружев, получаемое смешиванием пероксокарбоната с отдушками/М. Уехара; Оpubл. 1982, Кл. А 61 К 7/30. — РЖХим, 1982, 4Р526.

139. Pat. 3990908 (US). Desizing glass fabric with sodium carbonate peroxide solutions/F. Capopreso. — Chem. Abstrs, 1977, vol. 86, N 30964.

139a. Pat. 3908680 (US). Cleaning and bleaching of plastic articles. — Chem. Abstrs, 1975, vol. 89, N 195686.

139b. **Выложенная заявка** 2027736 (BDR). Polymerisation of vinylic monomers in the gas and solid phase/M. Boel. Publ. 1971, Cl. C 08 F.

140. *Remond J.* Perborate et percarbonate de sodium. — Rev. prod. chim., 1954, vol. 57, p. 404, 445.

141. Pat. 2686125 (US). Maturing of flour/T. Margulies. — Chem. Abstrs, 1956, vol. 49, N 537.

142. Pat. 3577241 (US). Edible animal feed/V. Vodra. — Chem. Abstrs, 1971, vol. 75, N 19023.

143. **Выложенная заявка** 2709390 (BDR). Antibacterial feed additives/K. Bjork. Publ. 1977.

144. Pat. 3473535 (US). Oxygen enrichment of tobacco smoke for reduction of metal carbonyl content/E. Stahly. — Chem. Abstrs, 1970, vol. 72, N 39906.
145. Pat. 72-26691 (Jap.). Bleaches and dyes for hair/M. Hayakawa. — Chem. Abstrs, 1973, vol. 78, N 885223.
- 145a. Pat. 3248 (Europe). Composition and method for bleaching hair or keratinous fibers/Interox. Cl. A 61 K 7/135.
145. Pat. 76-09733 (Jap.). Hair bleaching/Anon. — Chem. Abstrs, 1976, vol. 85, N 99031.
146. Pat. 79-26989 (Jap.). Oxygen for emergency/Nippon peroxide Co. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 71, N 61994.
147. Pat. 79-26991 (Jap.). Oxygen for emergency/Nippon peroxide Co. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 61942.
148. Pat. 79-10909 (Jap.). Oxygen generation for emergency use/N. Shida. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 213279.
149. Pat. 57-160902 (Jap.). Emergency oxygen generation using sodium percarbonate/Y. Oshiko. — Chem. Abstrs, 1983, vol. 98, N 113766.
- 149a. Пат. 93938 (Европ. пат. бюро) Portable oxygen generator for emergency use/Y. Oshiko. Cl. C 01B 13/02; Оpubл. 1983. — Chem. Abstrs., 1984, vol. 100, N 64504.
150. Pat. 78-54228 (Jap.). Foamed gypsum products/Sh. Shiho. Cl. C 04 B 21/02.
151. Pat. 75-31101 (Jap.). Pulp/T. Tanaka. — Chem. Abstrs, 1975, vol. 83, N 99564.
152. Pat. 79-26311 (Jap.). Agent for treatment of wood/S. Oda. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 91, N 6689.
153. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода; Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
154. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 159 с.
155. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 135 с.
156. Вольнов И.И. Пероксоболаты. М.: Наука, 1984. 96 с.

Глава третья

ПЕРОКСИСОЛЬВАТЫ КАРБОНАТОВ КАЛИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ И АММОНИЯ

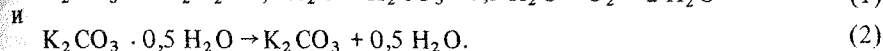
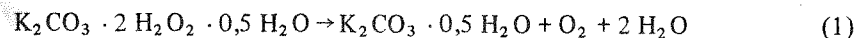
Пероксисольваты карбоната калия

В литературе приведены сведения о получении двух пероксисольватов карбонатов: 2-перокси-0,5-аквасольват и 3-пероксисольват. Соединение $K_2CO_3 \cdot 2 H_2O_2 \cdot 0,5 H_2O$ было впервые получено П.В. Казанецким [1], учеником П.Г. Меликова (Меликишвили) — профессора Новороссийского (Одесского) университета, при высаливании этиловым спиртом раствора карбоната калия в 25%-ном растворе перекиси водорода.

Синтез этого соединения был воспроизведен несколько лет тому назад авторами [2], и методами ДТА, ДТГА, рентгенофазового анализа, масс-спектрометрии и газовой хроматографии была изучена кинетика его термического разложения. Исследуемые образцы синтезировали [2] высаливанием при комнатной температуре 150 мл метилового спирта смеси, состоящей из 10 мл 6,5 М раствора карбоната калия и 40 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Осадок промывали метиловым спиртом до исчезновения реакции на H_2O_2 и ионы K^+ , CO_3^{2-} и сушили при 35°C в течение суток.

Кривая ДТА характеризуется наличием экзотермического пика при 70°C, сопровождающегося резкой потерей веса (21 мас. % от первоначаль-

ного, как показала кривая ДТГА), и небольшим эндотермическим эффектом в области 120–150°C, тоже сопровождающимся потерей веса дополнительно 14,3 мас. %. Как показал рентгенографический анализ, твердым остатком от термического разложения при 80°C является $K_2CO_3 \cdot 0,5 H_2O$, а при 200°C — K_2CO_3 . На этом основании авторы [2] пришли к заключению, что термическое разложение исследуемого соединения протекает по уравнениям



В масс-спектре газовой фазы образца, нагретого при 50°C, найдены пики, отвечающие H_2O_2 . Это доказывает, что до наступления разложения по реакции (1) имеет место и реакция $K_2CO_3 \cdot 2 H_2O_2 \cdot 0,5 H_2O \rightarrow K_2CO_3 \cdot 0,5 H_2O + H_2O_2$ и что, следовательно, экзотермичность эффекта обусловлена разложением H_2O_2 на H_2O и $\frac{1}{2}O_2$.

Изучение кинетики термического разложения показало, что во всей области разложения экспериментальные результаты наилучшим образом могут быть представлены уравнением $-\ln(1 - \alpha) = kt$. Энергия активации и предэкспоненциальный фактор для $0 < \alpha < 0,8$ составляет соответственно 74,3 кДж/моль и $1,38 \cdot 10^{10}$.

Пероксисольват $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ был также впервые синтезирован автором [1] при растворении $K_2CO_3 \cdot 2 H_2O_2 \cdot 0,5 H_2O$ в избытке 25%-ного раствора перекиси водорода. Синтез $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ был воспроизведен авторами [3, 4] при добавлении карбоната калия к 30%-ному раствору перекиси водорода при $-10^\circ C$. Более подробно синтез описан в работе [5].

Авторы [5] действовали при 0°C 25%-ным раствором перекиси водорода на раствор углекислого калия в отношениях 1 ч. K_2CO_3 на 5 ч. 25%-ной H_2O_2 . При добавлении этилового спирта происходило расслаивание и образовывался слой тяжелой маслянистой жидкости. Из этой жидкости при $-15^\circ C$ через несколько часов выделялись ромбические кристаллы состава $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$. Для определения концентрационных и температурных областей существования этого пероксисольвата авторами [5] были изучены изотермы растворимости при $-10, 0$ и $20^\circ C$ тройной системы $K_2CO_3 - H_2O_2 - H_2O$ с определением состава твердых фаз методом "остатков" Скрейнемакенса. На рис. 22 в качестве примера представлена изотерма при $20^\circ C$ этой системы. Равновесие в растворах данной системы устанавливалось через 1–2 ч. Твердыми фазами являются те же соединения, что и при 0°C, а именно: $K_2CO_3 \cdot 4 H_2O$, $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2} H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O$. Введенные в раствор перекиси водорода кристаллы высшего гидрата карбоната калия вследствие гидратирующего эффекта, характерного для перекиси водорода¹, немедленно переходили в неизвестный ранее гидрат² $K_2CO_3 \cdot 4 H_2O$. При

¹ Дегидратирующий эффект перекиси водорода наблюдается для всех гидратов солей (см. литературные ссылки 10, 15, 15а, 25, 25а, 26, 31, 35, 36, 41 главы первой этой части книги). (Прим. авт.).

² Авторы статьи [5], опубликованной в 1958 г., считали, согласно устаревшим данным, что исходному высшему гидрату карбоната калия отвечает формула $K_2CO_3 \cdot 6 H_2O$. В самом деле, как было показано годом позже в работе [5а], высшему гидрату карбоната калия отвечает формула $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$. В системе $K_2CO_3 - H_2O$ и фаза $K_2CO_3 \cdot 4 H_2O$ не появляется. (Прим. ред.).

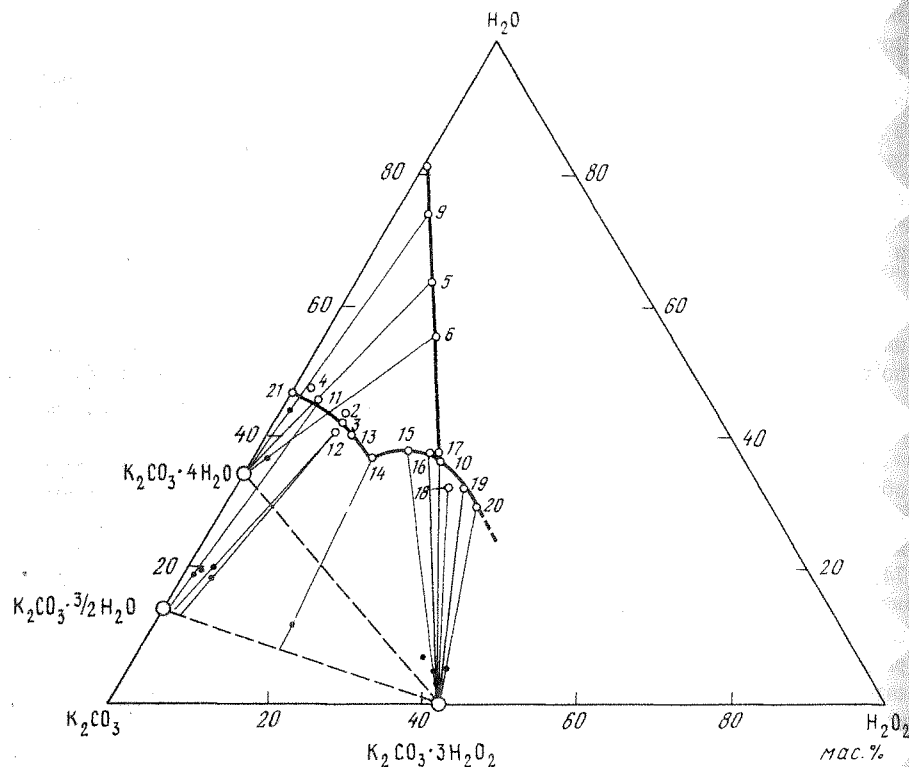


Рис. 22. Изотерма растворимости при 20°С системы $K_2CO_3-H_2O_2-H_2O$ [5]

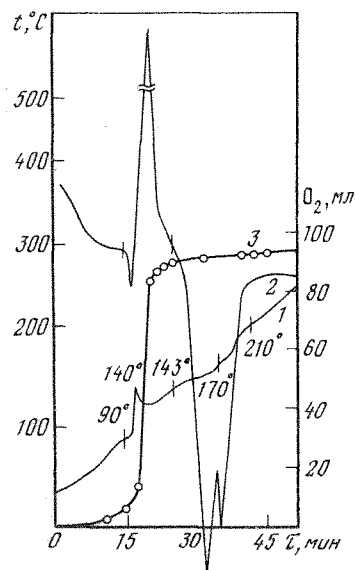


Рис. 23. Кривая нагревания $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ [6]

1, 2 — соответственно простая и дифференциальная записи; 3 — кривая выделения кислорода

этом растворы оказывались с резко пониженным содержанием K_2CO_3 по сравнению с растворами, насыщенными относительно гидрата $K_2CO_3 \cdot 3H_2O$, более чем в три раза. На рис. 22 заметна ветвь стабильного равновесия $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и метастабильного равновесия $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$. Изучение растворимости при 20°С удалось провести по содержанию H_2O_2 в жидкой фазе до 38 мас. %, выше которой идет сильное разложение. Стабильная ветвь кристаллизации $K_2CO_3 \cdot H_2O$ носит почти прямолинейный характер с изменением растворимости K_2CO_3 с первоначального значения в чистой воде 19,01 до 38,18 мас. % в точке 17 (см. рис. 22). В метастабильной области на диаграмме определены ветви кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O$.

Изучены некоторые физико-химические свойства $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. На кривой нагревания (рис. 23) наблюдается экзотермический эффект разложения кристаллизационной перекиси водорода при 140°С и двухступенчатый эндотермический эффект удаления воды в пределах 143–210°С [6].

Состав продуктов термического разложения 3-пероксисольвата карбоната калия соответствует стехиометрическому уравнению $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \rightarrow K_2CO_3 \cdot nH_2O + (3-n)H_2O + 1,5O_2$, где n зависит от условий опыта. Исследование этой реакции методом ЭПР указывает на образование свободных радикалов, что делает возможным протекание термического разложения по свободнорадикальному механизму.

Микрофотографическое исследование поверхности кристаллов в ходе разложения указывает на соответствие в расположении начальных участков разложения с областями, ограниченными ступеньками роста, для которых вероятна дислокационная природа. Это делает возможным дислокационный механизм разложения. Пары перекиси водорода и воды несколько замедляют разложение, а при появлении конденсированной фазы скорость разложения возрастает на два порядка [6a].

При термическом разложении 3-пероксисольвата карбоната калия, синтезированного в среде $H_2^{18}O_2$, содержащего 12,5 ат. % ^{18}O , в выделяющемся кислороде наблюдается нестатическое распределение изотопных разновидностей, а сохранение перекисной связи составляет 95–100% [6b].

В работе [6в] приведены данные об изучении кинетики термического разложения $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ при атмосферном давлении в интервале температур 60–66°С. Распад кристаллизационной перекиси водорода происходит в кристаллической решетке соли и частично на поверхности реакционного сосуда после предварительной диссоциации в газовую фазу. Вклад реакции диссоциации уменьшается с ростом температуры. Кинетика распада описывается уравнением $[-\ln(1-\eta)]^{1/3} = k(\tau - \tau_0)$, где η — степень распада, т.е. отношение объема кислорода, выделяющегося к моменту времени τ , к объему кислорода, отвечающего полному распаду кристаллизационной перекиси водорода, содержащейся в навеске $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Особенность кинетики состоит в существовании критического значения температуры и концентрации добавок, катализирующих распад (Fe_2O_3 или $Fe(OH)_3$), и стабилизирующих добавок (жидкое стекло, трилон Б).

При низкотемпературном фотоллизе 3-пероксисольвата карбоната калия и пероксисольватов вообще образуются такие же радикалы, как и в замороженных растворах перекиси водорода [7].

Кристаллы $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ отличаются блеском, прозрачностью, хоро-

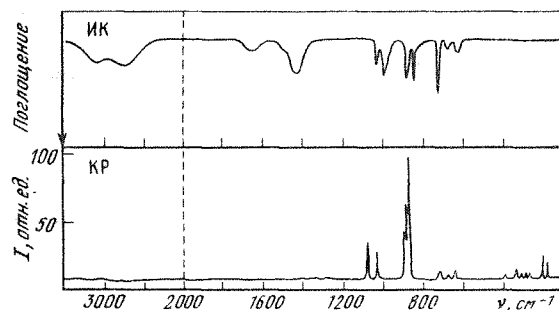
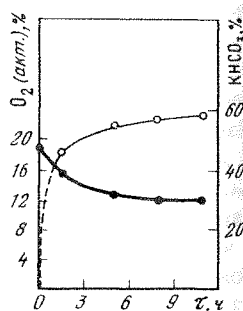


Рис. 24. Колебательные спектры $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ [10]

Рис. 25. Схематическое изображение реакции $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ с CO_2 [6]

1 — процент образующегося $KHCO_3$; 2 — понижение первоначального содержания активного кислорода



шей огранкой. В поляризованном свете они имеют прямое погасание и соответственно дают фигурку, характерную для двухосных кристаллов. Коэффициенты преломления: $N_p = 1,416$, $N_m = 1,470$, $N_g = 1,515$ [7a]. Молекулярная рефракция $33,72 \text{ см}^3$. Вычисленная молекулярная рефракция для H_2O_2 равна $5,61 \text{ см}^3$.

Для определения сингонии $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ снимались [8] лауеграммы вдоль направлений, совпадающих с внешней огранкой монокристалла. Монокристаллы $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ выращивались из спиртового раствора при температуре -10°C . Из-за значительной гигроскопичности монокристаллов их покрывали для съемки слоем цапонлака. Установлена принадлеж-

ность кристалла $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ к ромбической сингонии. Съемкой рентгенограмм колебаний в камере РКВ-86 на медном излучении найдены следующие параметры элементарной ячейки кристалла: $a = 5,50$, $b = 8,04$, $c = 17,8 \text{ Å}$; $Z = 4$; $\rho = 2,01 \text{ г/см}^3$, что хорошо согласуется с пикнометрической плотностью, определенной в этиловом спирте, равной $2,02 \text{ г/см}^3$.

Данные колебательных спектров, приведенные в работах [4, 9], представлены в табл. 18. ИК- и КР-спектры, снятые авторами [10], представлены на рис. 24. По данным [4], одна из молекул H_2O_2 в $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ несимметрична. Надежной ИК-спектральной характеристикой координированных молекул H_2O_2 в соединении служат [6в] две расщепленные полосы поглощения ν_3 (вал. O—O) 840 и 880 см^{-1} и ν_4 (торзионное) 930 и 970 см^{-1} .

В работе [3] утверждается, что при действии углекислого газа на раствор $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ в абсолютном этиловом спирте образуется продукт эмпирического состава $K_2C_2O_6 \cdot n H_2O$, где $n < 3$. Эти данные сомнительны. Показано [6], что при действии увлажненного углекислого газа на пероксисольват $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ при 20°C по истечении 7–8 ч образуется 60 мас. % $KHCO_3$ по уравнению $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2 + CO_2 \rightarrow 2 KHCO_3 + 2 H_2O + 1,5 O_2$. Данные представлены на рис. 25. При оптимальных условиях протекания этой реакции она могла бы быть использована для очистки воздуха от углекислого газа в замкнутом цикле.

Пероксисольваты карбоната рубидия

При исследовании взаимодействия карбоната рубидия с перекисью водорода Е. Пелтнер [11] получил ряд соединений, которые он рассматривал как гидраты и пероксисольваты рубидиевых солей пероксомоноугольной кислоты. Впоследствии такие же соединения были получены авторами [3, 12]. Последние рассматривали эти соединения как пероксиаквасольваты углекислого рубидия $Rb_2CO_3 \cdot H_2O_2 \cdot 1,5 H_2O$, $Rb_2CO_3 \cdot 2 H_2O_2 \cdot H_2O$ и $Rb_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$. В дальнейшем подтвердилось существование только последнего соединения и было найдено новое соединение $Rb_2CO_3 \cdot 6 H_2O_2$.

Для установления состава соединений, образующихся при взаимодействии перекиси водорода с карбонатом рубидия, были изучены [13–17] изотермы растворимости при 20 , 0 , -21 и -40°C тройной системы $Rb_2CO_3-H_2O_2-H_2O$ с определением состава твердых фаз по методу "остатков". Данные содержания H_2O_2 в жидкой фазе для переходных точек системы представлены в табл. 19.

В области высоких концентраций перекиси водорода система дополнительно исследовалась визуально-политермическим методом. Примечательно образование в этой системе при отрицательных температурах 6-пероксисольвата карбоната рубидия. В химии неорганических перекисных соединений это единственный случай, в котором в молекуле соли координировано столь большое число молекул перекиси водорода.

На кривой нагревания $Rb_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ имеются два эффекта. Первый экзотермический при $65-70^\circ\text{C}$ отвечает разложению кристаллизационной перекиси водорода. Следующий за экзотермическим эффектом эндотермический эффект при 130°C отвечает удалению воды из гидратированного карбоната рубидия, образующегося после распада пероксисольвата [18]. Конечным продуктом разложения является безводный карбонат.

Таблица 18

Колебательные спектры $K_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ (см^{-1})

ИК [9]	ИК [4]	КР [4]	Отнесение
3252 ср. 3077 ср. 2465 о.с.			H_2O (вал.)
	2300 сл. 2000 сл.		H_2O_2 (вал.) $\nu_1 (H_2O_2)$ $\nu_5 (H_2O_2)$
1655 с. 1420 о.с.			H_2O (деформ.) $\nu_3 (CO_3^{2-})$ $\nu_1 (CO_3^{2-})$
993 с. 975 ср.	1068 с.	1070 ср.	H_2O (крут.)
860 ср.	974 ср. 869 с.	900 ср. 882 о.с. 869 с.	$\nu_4 (H_2O_2)$
750 с.	710 сл. 702 сл.	710 сл. 702 сл.	$\nu_3 (H_2O_2)$ $\nu_4 (CO_3^{2-})$
646 с.			H_2O_2 (крут.)

Таблица 19

Содержание H_2O_2 в жидкой фазе для переходных точек системы $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Твердая фаза	Содержание H_2O_2 в жидкой фазе, мас. %			
	-40°C [14]	-21°C [14]	0°C [13]	20°C [15]
Лед	0–40,54	0–29,99		
$\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$			0–2,47	
$\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$				0–4,03
$\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$	40,54–48,04	29,99–48,35	2,47–46,45	4,03–23,50
$\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$	40,04–66,80	50,26–66,25		

Таблица 20

Рентгенографические данные для $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$ [20]

$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I
5,32	о.сл.	2,80	сл.	1,84	о.сл.
4,87	о.сл.	2,70	о.сл.	1,75	о.сл.
4,54	о.сл.	2,58	о.сл.	1,57	о.сл.
4,18	о.сл.	2,47	о.сл.	1,54	о.сл.
3,29	о.сл.	2,34	о.сл.	1,51	о.сл.
2,91	о.сл.	2,18	о.сл.		

Таблица 21

Колебательные спектры $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ (см^{-1})

ИК	КР	Отнесение	ИК	КР	Отнесение
3100 ср.		$\nu_1 (\text{H}_2\text{O}_2)$		876 о.с.	
2650 с.				870 о.с.	$\nu_3 (\text{H}_2\text{O}_2)$
2340 ср.		$\nu_5 (\text{H}_2\text{O}_2)$	860 с.	865 о.с.	
1520 ср.		$\nu_2 (\text{H}_2\text{O}_2)$		856 с.	
1400 с.с.		$\nu_3 (\text{CO}_3^{2-})$	830 с.		
1070 ср.	1071 о.с.	$\nu_4 (\text{CO}_3)$	700 ср.	707 сл.	
950	884 сл.	$\nu_4 (\text{H}_2\text{O}_2)$		699 сл.	$\nu_4 (\text{CO}_3^{2-})$
920 с.					

Термограмма $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$ характеризуется значительным экзотермическим эффектом, начинающимся при -10°C и сопровождающимся интенсивным выделением кислорода. При этой температуре происходит полное разложение кристаллизационной перекиси водорода. Следующие далее на термограмме эндотермические эффекты отвечают обезвоживанию гидратированного карбоната рубидия [18]. Изучено разложение $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ в изотермических условиях при 70 и 85°C и показано, что процесс распада протекает с самоускорением. Конечными продуктами являются $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кислород [19].

Кристаллы $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ для кристаллооптических исследований получали так же, как и кристаллы $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$, т. е. высаливанием охлажденным абсолютированным этиловым спиртом раствора Rb_2CO_3 в 50%-ном растворе перекиси водорода, охлажденном до -10°C . Коэффициенты преломления $N_p = 1,466$, $N_m = 1,470$, $N_g = 1,520$ определены В.И. Сокол [7а]. Молекулярная рефракция равна $36,74 \text{ см}^3$. Вычисленная для кристаллизационной перекиси водорода молекулярная рефракция равна $5,89 \text{ см}^3$.

3-Пероксисольват карбоната рубидия для рентгеновского исследования был получен [20] (см. табл. 18) изотермическим испарением в вакууме при $5-10^\circ\text{C}$ раствора, приготовленного из карбоната рубидия и 60–64%-ной перекиси водорода, взятых в отношении $1 : 8 \div 9$, при -10°C . Через 2–2,5 суток наблюдалось образование монокристаллов $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ состава, близкого к теоретическому.

Для исследования $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ по методу Лауе монокристаллы покрывали слоем цапонлака. Для определения сингонии $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ снимали лауеграммы в камере РКОП-А на медном излучении вдоль направлений, совпадающих с внешней огранкой монокристалла. Установлена принадлежность $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ к ромбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки кристалла: $a = 5,65$, $b = 8,15$, $c = 18,01 \text{ \AA}$. Плотность $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$, определенная пикнометрическим методом в толуоле, равна $2,61 \text{ г/см}^3$ [7а], рентгеновская плотность равна $2,59 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$. Соединение $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ изоструктурно с $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$. В табл. 20 приведены значения межплоскостных расстояний, полученные при съемке дебаеграмм $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ в низкотемпературной камере.

6-Пероксисольват карбоната рубидия получали при -40°C и концентрации H_2O_2 в жидкой фазе 67–69 мас. % (исходная перекись содержала 93–95 мас. % H_2O_2). Для предотвращения разложения последней карбонат рубидия вносили в нее при температуре $-80 \div -100^\circ\text{C}$. Соединение выпадало в виде мелкокристаллического порошка. Его отделяли от маточного раствора, высушивали в вакууме при -40°C и хранили при температуре жидкого азота.

В табл. 21 приведены значения частот ИК- и КР-спектров $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ [4].

Пероксисольват карбоната цезия $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$

Пероксисольват карбоната цезия был впервые получен П.В. Казанецким [21], который неправильно приписал ему состав $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$. Этот состав был также неправильно изображен авторами [12] формулой $\text{Cs}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При изучении системы $\text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ методом изотермической растворимости в широком интервале температур (0, -10 , -21 и -40°C) и концентраций перекиси водорода с определением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу авторами [13, 22] был обнаружен только один пероксисольват с формулой $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$. Его можно синтезировать при действии 50%-ного раствора перекиси водорода на карбонат цезия при охлаждении реакционной смеси льдом [18] или при добавлении по каплям 3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода при 0°C к раствору, содержащему 1 г карбоната цезия в 7 мл ацетона [4].

На термограмме $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ наблюдается экзотермический эффект при $65-70^\circ\text{C}$, отвечающий разложению кристаллизационной перекиси водорода, и эндотермический эффект при 200°C , отвечающий удалению воды из гидратированного карбоната цезия [18]. В изотермических условиях при $55-70^\circ\text{C}$ термическое разложение протекает с самоускорением. Конечными продуктами являются $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кислород [19]. В КР-спектре [4] проявляются следующие характеристические линии (см^{-1}): 1070 о.с., 884 сл., 875 о.с., 869 с., 706 сл., 698 сл. Их отнесение подобно рубидиевому соединению (см. табл. 21).

Пероксисольват карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

О возможности получения пероксисольвата карбоната аммония, которому была приписана формула $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в общих словах впервые упоминает П.В. Казанецкий [23]. Пероксисольват состава $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ был получен авторами [4] при испарении в холодильнике в течение 3–4 дней при 5°C раствора 1 г NH_4HCO_3 в 5 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода. Выпадающие при этом кристаллы промывали этиловым спиртом и этиловым эфиром и сушили на воздухе, так как при сушке под вакуумом они разлагались. Значения характеристических частот (см^{-1}) этого соединения, по данным [4], следующие:

ИК: 2700 о.с., 2440, 2350, 1440 о.с., 950 сл., 810 ср., 690 ср., 685 ср.;

КР: 1072 с., 912 сл., 870 о.с., 830 ср., 702 сл., 689 сл.

В табл. 22 представлена сводка основных свойств пероксисольватов карбонатов щелочных металлов.

Таблица 22

Основные физико-химические свойства пероксисольватов карбонатов щелочных металлов

Параметр	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
Содержание активного кислорода, мас. %	15,3	22,8	15,8	12,06
$t_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	110–140	140	65–70	65–70
Плотность, г/см ³	2,14	2,02	2,59	
Сингония	Орторомбическая типа АВА	Ромбическая	Ромбическая	
Параметры элементарной ячейки, А	$a = 9,1824 (5)$ $b = 15,7513 (2)$ $c = 6,7272 (1)$	$a = 5,50$ $b = 8,04$ $c = 17,8$	$a = 5,65$ $b = 8,15$ $c = 18,01$	
Коэффициенты преломления	$N_p = 1,403$ $N_m = 1,487$ $N_g = 1,497$	$N_p = 1,416$ $N_m = 1,470$ $N_g = 1,515$	$N_p = 1,466$ $N_m = 1,470$ $N_g = 1,520$	
Молекулярная рефракция, см ³ /г-ат	20,34	33,72	36,74	
n_D^{20} , Гс	5,33	33,72	36,74	
n_D^{25} , Гс ^а	4,02			

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанецкий П.В. Действие перекиси водорода на углекислые соли. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1902, т. 34, с. 388–391.
2. Nagahishi T., Yoshimura J. Thermal decomposition of the addition compounds of potassium carbonate with hydrogen peroxide. — J. Therm. Anal., 1980, vol. 18, p. 501–508.
3. Celis M.G. de, Masaguer J.R. Perhidrato-carbonatos y percarbonatos de los metales alcalinos. — An. Real soc. esp. fis. y quim. B, 1955, vol. 51, p. 693–704.
4. Jones D.Ph., Griffiths W.P. Alkalimetals peroxocarbonates. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, p. 2526–2532.
5. Макаров С.З., Чамова В.Н. Изотермы растворимости тройной системы $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. ОХН, 1958, с. 1025–1030.
- 5а. Carbonnel L. Le systeme eau-carbonate de potassium. — C. r. Acad. sci., 1959, vol. 248, p. 413–416.
6. Вольнов И.И., Чамова В.Н. О действии двуокиси углерода на пероксигидраты карбонатов натрия и калия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1615–1616.
- 6а. Ерофеев Б.В., Ценципер А.Б. О термическом разложении трипероксигидрата карбоната калия. — В кн.: Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по химии неорганических перекисных соединений. Рига: РПИ, 1973, с. 42.
- 6б. Луненок-Бурмакина В.А., Куприй В.З. Изотопное изучение термического разложения перекисосоединений серы и некоторых пероксигидратов. — Журн. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 1806–1810.
- 6в. Титова К.В., Колмакова Е.И. Пероксигидрат карбоната калия $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорг. химии, 1985, т. 30.
7. Франчук И.Ф. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе солей неорганических перкислот и пероксигидратов. — Теорет. и эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 531–535.
- 7а. Сокол В.И., Дзяткевич Б.С., Добрынина Т.А. Рефрактометрическая характеристика $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2654–2657.
8. Чамова В.Н., Гольдер Г.А. Рентгеновское исследование пероксигидрата углекислого калия $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. структур. химии, 1962, т. 2, с. 215–216.
9. Rocchiccioli C. Etude pour thermogravimétrie, DTA et IR des carbonates alcalins peroxyhydrates. — C. r. Acad. sci., 1965, vol. 261, p. 361–364.
10. Giguère P.A., Lemaire D. Les percarbonates KHCO_4 et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 1472–1477.
11. Peltnier E. Ueber Rubidiumperoxyhydrat und Rubidiumpercarbonat. — Berichte, 1909, Bd. 42, S. 1777–1782.
12. Partington J.R., Fatahallah A.H. The alkali percarbonates. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1934–1943.
13. Добрынина Т.А., Дзяткевич Б.С. Изотермы растворимости при 0°C тройных систем $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 790–794.
14. Дзяткевич Б.С., Добрынина Т.А. Физико-химическое изучение тройной системы $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 37–42.
15. Дзяткевич Б.С., Добрынина Т.А. Изотермы растворимости при 20°C тройной системы $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2375–2379.
16. Дзяткевич Б.С., Добрынина Т.А. Исследование пероксигидратов и гидратов карбонатов рубидия и цезия. — В кн.: Химия перекисных соединений/Под ред. И.И. Вольнова. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 112–118.
17. Добрынина Т.А., Дзяткевич Б.С. Исследование взаимодействия гидроокисей и карбонатов редких щелочных металлов с перекисью водорода. — В кн.: Редкие щелочные элементы. Новосибирск: Наука, 1967, с. 43–55.
18. Добрынина Т.А., Дзяткевич Б.С. Термическая устойчивость пероксигидратов $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 235–237.
19. Дзяткевич Б.С., Ценципер А.Б. Термическое разложение пероксигидратов карбонатов рубидия и цезия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1623–1625.
20. Бакулина В.М., Дзяткевич Б.С., Добрынина Т.А. Рентгенографическое исследование

дование пероксигидратов карбоната рубидия $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 748–750.

21. Казанецкий П.В. Отношение перекиси водорода к солям. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1914, т. 46, с. 1110–1127.

22. Добрынина Т.А., Дзяткевич Б.С. Физико-химическое исследование тройной системы $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1881–1884.

23. Казанецкий П.В. Действие перекиси водорода на углекислые соли. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1902, т. 34, с. 202–204.

Глава четвертая

ПЕРОКСИСОЛЬВАТЫ АЦЕТАТОВ

Смеси уксусной кислоты и перекиси водорода и пероксиуксусная кислота CH_3COOOH применяются в качестве дезинфицирующих средств вследствие их высоких бактерицидных, фунгицидных, спорицидных и вирусцидных свойств [1, с. 121–122]. Автором настоящей книги была поставлена задача разработать условия получения твердых продуктов на основе солей уксусной кислоты, содержащих активный кислород. Такие продукты — пероксисольваты — имеют то преимущество, что по сравнению с жидкими смесями легче хранятся и транспортируются.

Пероксисольват ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$

О взаимодействии перекиси водорода с ацетатами в литературе нет достаточных сведений, чтобы однозначно судить о составе образующихся соединений. В 1894 г. И. Тафель [2, 3] исследовал взаимодействие перекиси натрия с кислотами, в частности с уксусной кислотой. При смешении спиртовой суспензии перекиси натрия со спиртовым раствором уксусной кислоты на холоде (-10°C) выпадали кристаллы, которым был приписан состав смеси CH_3COONa и $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$.

И.Д'Анс и В. Фридрих [4] доказали, что как продукт взаимодействия CH_3COOH с Na_2O_2 , так и продукт взаимодействия CH_3COONa с перекисью водорода являются аддуктами ацетата натрия и перекиси водорода, которым по данным химического анализа можно приписать формулу $2\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Это соединение с содержанием около 17 мас. % H_2O_2 они получали по Тафелю, а также при действии алкоголята натрия на спиртовой раствор, содержащий 1 моль CH_3COOH и 0,5 моля H_2O_2 .

Если действовать ледяной уксусной кислотой на перекись натрия или подвергать вакуум-выпарке раствор тригидрата ацетата натрия в перекиси водорода концентрации 20–30 мас. % при весовом соотношении тригидрата ацетата натрия к раствору перекиси водорода, равном 2 : 1, при 70°C и остаточном давлении 15–25 Тор, то образуется препарат с содержанием 16 мас. % H_2O_2 [5]. По нашим расчетам, это содержание отвечает формуле $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Отмечалось, что при действии сухого порошкообразного ацетата натрия на раствор перекиси водорода, полученный при барботировании воздуха через раствор этил-2-антрахинона в смеси ксилола и ацетата метилцикло-

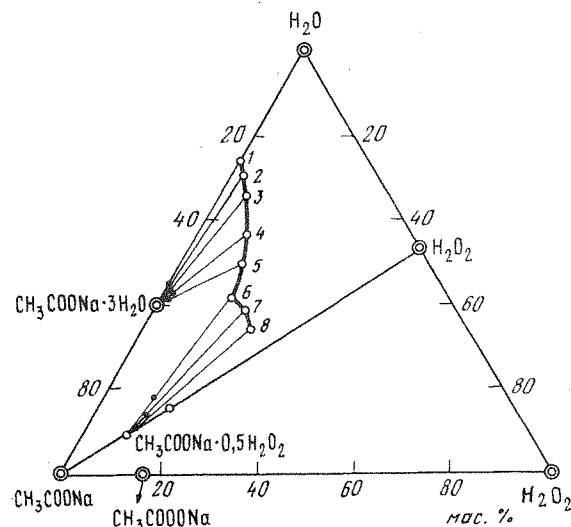


Рис. 26. Изотерма при 0°C системы $\text{CH}_3\text{COONa}\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ [8]

гексила, т.е. на раствор, содержащий 5 г/л H_2O_2 , можно получить препараты состава $2\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, когда реагирующие вещества взяты при мольном соотношении 0,5 : 1, и препараты состава $5\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, когда реагирующие вещества взяты при мольном соотношении 1 : 1 или 2 : 1 [6].

Для установления истинного состава пероксисольвата ацетата натрия и концентрационных пределов его существования авторами [7, 8] были изучены изотермы растворимости при 0 и 20°C системы $\text{CH}_3\text{COONa}\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$. На рис. 26 представлена изотерма при 0°C этой системы. В области концентраций перекиси водорода 0–27 мас. % или, что одно и то же, 0–12,56 мас. % активного кислорода твердой фазой системы является тригидрат ацетата натрия, а в области концентрации 30–46 мас. % перекиси водорода — 0,5-пероксисольват ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$. При наличии в равновесной жидкой фазе больше 46 мас. % H_2O_2 направление лучей Скрейнемаккера не было упорядочено, что свидетельствует о разложении образующихся твердых фаз при высоких концентрациях перекиси водорода, однако можно утверждать, что образование пероксиацетата CH_3COONa маловероятно в данных условиях.

Изотерма растворимости этой же системы при 20°C характеризуется наличием трех твердых фаз: $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в пределах концентраций перекиси водорода 0–20,4 мас. %, CH_3COONa 20,4–22,6 мас. % H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ 22,6–40 мас. % H_2O_2 .

Для определения пределов термической устойчивости соединения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ были сняты его термограммы, а также термограммы исходного $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На термограмме $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ отсутствует характерный для $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ эндотермический эффект плавления при 58°C [9, с. 409], а имеется характерный для пероксисольватов экзотермический эффект распада кристаллизационной перекиси

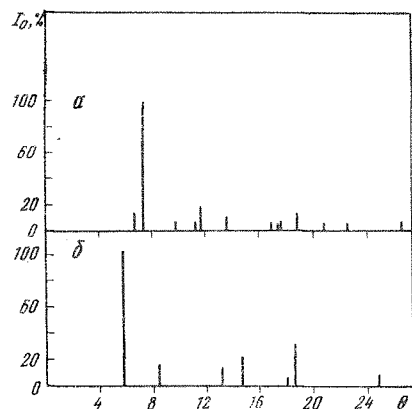


Рис. 27. Штрихрентгенограммы $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ (а) и $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) [9]

Рис. 28. Термограмма $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$

1, 2 — соответственно простая и дифференциальная записи

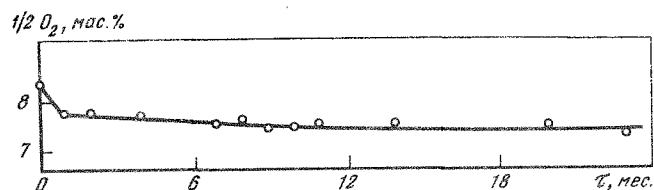
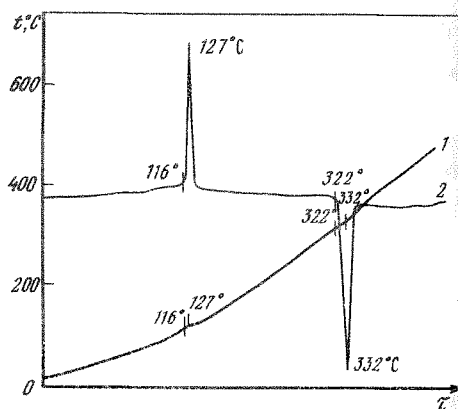


Рис. 29. Изменение во времени содержания активного кислорода в соединении $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$

водорода при температуре около 100°C . Индивидуальность 0,5-пероксисольвата ацетата натрия подтверждают также рентгенографические данные, представленные на рис. 27.

Определена плотность 0,5-пероксисольвата ацетата натрия при 25°C в толуоле, равная $1,71 \text{ г/см}^3$, которая больше плотности тригидрата ацетата натрия, равной $1,46 \text{ г/см}^3$.

0,5-Пероксисольват ацетата натрия нами был получен также по методике [5], но при весовом отношении $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$, 50°C и остаточном давлении 25–30 Тор. Его термограмма представлена на рис. 28. Экзотермический эффект при 116°C отвечает распаду кристаллизационной перекиси водорода, а эндотермический — при 322°C , согласно литературным данным ($\sim 330^\circ\text{C}$) [10], отвечает разложению CH_3COONa .

Для проверки длительности хранения полученный 0,5-пероксисольват выдерживали в эксикаторе при комнатной температуре. Через каждый месяц определяли в нем содержание перекисного кислорода во времени. В первый месяц оно несколько уменьшилось. Вероятно, шло разложение адсорбированной перекиси водорода. Затем в течение двух лет продукт сохранялся без изменения состава.

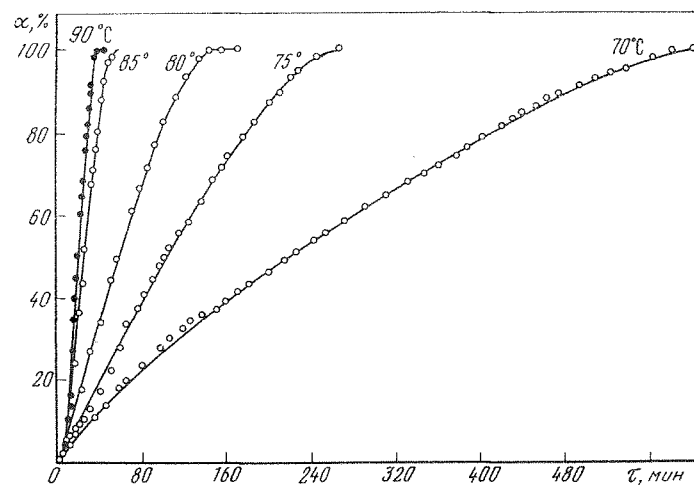


Рис. 30. Кинетические кривые разложения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$

Для установления возможности использования $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ в качестве бактерицидного и отбеливающего средства необходимо было установить, кроме предела термической устойчивости и длительности хранения при комнатной температуре, также растворимость в воде и устойчивость водного и щелочного растворов этого продукта. Растворимость 0,5-пероксисольвата ацетата натрия в воде при комнатной температуре (18°C) равна 87 г/100 мл . 1%-ный водный раствор и 1%-ный раствор в натриевой щелочи с pH 9,55 устойчивы и при 90°C . pH 1%-ного водного раствора равен 7,97 и близок к pH такого же раствора $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Необычная для пероксигидратов солей устойчивость при хранении соединения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ (см. рис. 29) подсказала целесообразность изучения кинетики его термического разложения. По нашей просьбе Ж.Г. Сакк исследовала кинетику термического разложения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ при $P < 0,1 \text{ мм рт.ст.}$, оценила энергию активации и получила более объективные данные о термическом поведении исследуемого вещества, нежели данные по методу ДТА.

Исходное соединение содержало 15,92 мас.% перекиси водорода при теоретическом содержании 17,17 мас.%. Опыты по разложению 0,5-пероксисольвата ацетата натрия проводили в вакуумной установке с пружинными весами. Вещество помещали в стеклянную чашечку, подвешенную на калиброванной кварцевой спирали. Чувствительность спирали составляла $8,48 \text{ мг/мм}$, ее растяжение контролировали катетометром КМ-6. Чашечку с веществом термостатировали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Продукты, выделяющиеся при разложении, вымораживали в ловушке, охлажденной жидким азотом.

Предварительно было установлено, что $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ устойчив в вакууме до 60°C . Кинетические кривые разложения 0,5-пероксисольвата при температурах 70 – 90°C показана на рис. 30. Как видно из рисунка, они отличаются друг от друга: наиболее крутой подъем обнаруживает кинетическая кривая при 90°C , кривая при 70° более пологая. Во всех опытах

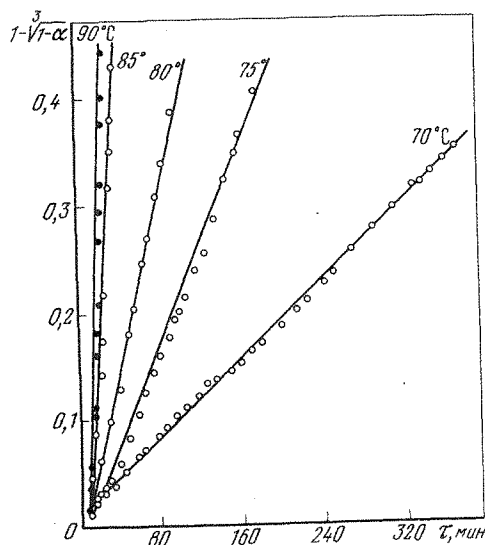


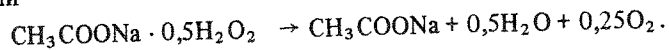
Рис. 31. График, построенный в координатах уравнения $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\tau$

Рис. 32. Температурная зависимость скоростей разложения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ в координатах Аррениуса

достигалось 100%-ное разложение соединения по одной из возможных схем:



или



В области исследованных температур в интервале степеней превращения α от 0 до ~ 75 мас.% скорость процесса отвечает кинетическому уравнению

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\tau,$$

где α — степень разложения соединения в долях единицы; τ — время, мин; k — константа скорости реакции, мин^{-1} . График, построенный в координатах уравнения, изображен на рис. 31. На основании графика по тангенсу угла наклона соответствующих прямых находили значения констант скоростей реакции при температурах 70–90°C. Полученные данные приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	70	75	80	85	90
$k \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	0,9	2,4	4,1	13,7	24,3

На рис. 32 представлен график температурной зависимости констант скоростей разложения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ в координатах уравнения Аррениуса. Как видно, все значения констант скоростей, приведенные выше, хорошо укладываются на прямую $\lg k - 1/T$. На основании температурной зависимости констант скорости реакции разложения 0,5-пероксисольвата ацетата натрия найдено, что энергия активации процесса разло-

жения составляет $46 \pm 0,5$ ккал/моль. Таким образом, характер кинетики разложения этого вещества при 70–90°C в условиях вакуума и величина энергии активации свидетельствуют о значительной термической устойчивости продукта. Константа скорости реакции при 25°C равна $3,49 \cdot 10^{-8} \text{ мин}^{-1}$, а степень превращения α в вакууме при 25°C составляет за минуту $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Пероксисольват ацетата калия $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$

О взаимодействии перекиси водорода с ацетатом калия литературные сведения исчерпываются данными [5], согласно которым, если подвергать вакуум-выпарке раствор ацетата калия в 30%-ной перекиси водорода (из расчета 3 г CH_3COOK на 23 мл перекиси) при 60°C и остаточном давлении 12–15 Тор, то образуется препарат с содержанием 17 мас.% H_2O_2 .

Для установления истинного состава аддукта перекиси водорода к ацетату калия и его концентрационных пределов существования были изучены [11] изотермы при 0 и 20°C системы $\text{CH}_3\text{COOK} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с определением состава твердых фаз методом "остатков" Скрейнемакерса.

На рис. 33 (нижняя кривая) видно, что в изученной системе при 0°C донными фазами являются $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в узком интервале концентраций перекиси водорода 0–2,5 мас.% и $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ в интервале 2,5–39 мас.% H_2O_2 . На том же рисунке для сравнения приведена (верхняя кривая) изотерма растворимости системы $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. При сопоставлении этих изотерм видно, что, в отличие от области существования $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, область существования $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ очень мала. Следовательно, в отличие от натриевого соединения, можно осуществить кристаллизацию соединения $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ из разбавленных растворов перекиси водорода и не прибегать для его получения к вакуум-выпарке. Видно также, что растворимость $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ намного больше растворимости $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Изотерма при 20°C системы $\text{CH}_3\text{COOK} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием следующих донных фаз: $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в интервале концентраций перекиси водорода 0–3 мас.% и $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ в интервале 3–31 мас.% H_2O_2 .

Для определения пределов термической устойчивости $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ были сняты его термограммы и для сравнения — также термограммы $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. На термограмме 0,5-пероксисольвата ацетата калия, полученного перекристаллизацией из водных растворов H_2O_2 , имеется характерный для пероксисольватов экзотермический эффект распада кристаллизационной перекиси водорода при 70°C, отсутствует эффект плавления $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при 45°C и имеется эндотермический эффект кипения насыщенного раствора при 135°C. На обеих термограммах четко проявляется эффект плавления CH_3COOK при 295°C, в согласии с литературными данными [12]. 0,5-Пероксисольват ацетата калия в отличие от 0,5-пероксисольвата ацетата натрия малоустойчив при хранении.

Определен удельный вес калиевого соединения в бензоле при 25°C, равный 1,68 г/см³. Удельный вес 0,5-аквасольвата ацетата калия в сопоставимых условиях равен 1,60 г/см³. pH 1%-ного водного раствора $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5$ равен 7,8, тогда как pH такого же раствора CH_3COOK .

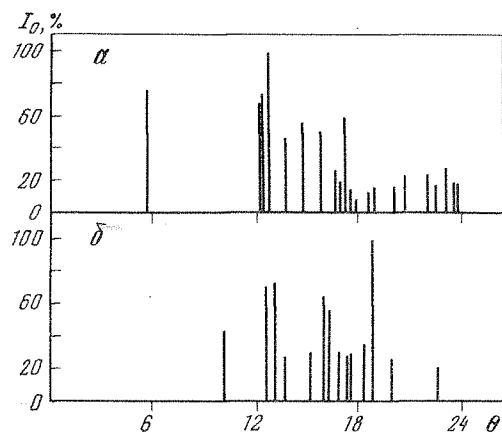
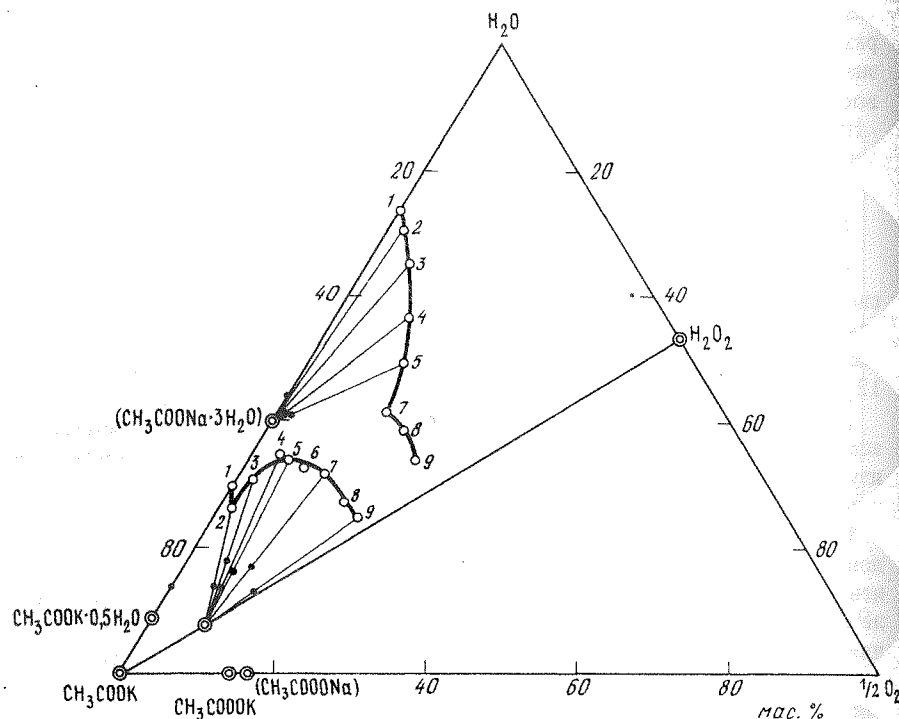


Рис. 33. Изотермы растворимости при 0°С $\text{CH}_3\text{COOK} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (нижняя кривая) и соединения $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ (верхняя кривая) [11]

Рис. 34. Штрихрентгенограммы $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ (а) и $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (б)

$\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ равен 7,3. Индивидуальность $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ подтверждают также рентгенографические данные, представленные на рис. 34.

Молекулярные аддукты перекиси водорода к ацетатам могут найти практическое применение в качестве bleaching и bactericidal средств. Испытания, проведенные по просьбе автора этой книги сотрудницей ЦНИХБИ Л.И. Захаркиной, показали, что bleaching хлопчатобумажных тканей может проводиться с использованием 0,5-пероксисольвата ацетата натрия взамен перекиси водорода при условии сохранения остальных

компонентов bleaching состава, т.е. силиката натрия и смачивателя, при общей щелочности 1,8 г/л. Подобные соединения ацетата цинка [13] и ширконила [14] успешно применяются в качестве носителей антибактериального начала в моющих композициях, предназначенных для стирки больничного белья. Бактерицидное действие против *Stafilococcus epidermidis* и *Stafilococcus aureus* состава с ацетатом цинка и перекиси водорода, известного под названием "Permoth", сохраняется при однократной обработке даже после 50-кратной стирки.

Соединение $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$ может быть успешно применено для борьбы с обрастанием корпусов судов личинками ракообразующих морских улиток [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Weigert R. Das Wasserstoffperoxyd und seine Verbindungen. Heidelberg: Huettig Verl., 1978. 205 S.
2. Tafel J. Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Saeuren. — Berichte, 1894, Bd. 27, S. 816–824.
3. Tafel J. Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol. — Berichte, 1894, Bd. 27, S. 2301.
4. D'Ans J., Friedricht W. Ueber Derivate des Hydroperoxyds. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1912, Bd. 73, S. 337–338.
5. Pat. 620574 (Germ.). Verfahren zur Herstellung fester Wasserstoffperoxydanlagerungsprodukte von Natrium und Kalium Acetat. Publ. 1935, Kl. 120, gr. 12.
6. Zumbrun J.P. L'utilisation de composes organiques reducto-oxydables pour le preparation de l'eau oxygenee et des peroxides derives: These. P.: Fac. Sci. Univ., 1965. 100 p.
7. Вольнов И.И., Пилипенко Г.П. Система $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°С и некоторые физико-химические свойства аддукта $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 522–526.
8. Вольнов И.И., Пилипенко И.И. Изотерма растворимости при 20°С системы $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 806–808.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955. 584 с.
10. Green W.F. The melting point of hydrated sodium acerate. — J. Phys. Chem., 1908, vol. 12, p. 655–660.
11. Вольнов И.И., Пилипенко Г.П. Изотермы растворимости при 0 и 20°С системы $\text{CH}_3\text{COOK} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и некоторые физико-химические свойства аддукта $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$. — Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 510–514.
12. Bakunina M.M., Vitale E. Composti molecolari nei sistemi acido-sale. — Gazz. chim. ital., 1935, vol. 65, p. 612–613.
13. Danna G.F., Vigo T.L. Permoth — a hydrogen peroxide-zinc acetate antibacterial finish for cotton. — Text. Res. J., 1978, vol. 48, p. 173–177.
14. Vigo T.L., Danna G.F. Antibacterial cotton fabrics containing peroxide complexes of zirconyl acetate. — Text. Chem. and Color., 1977, vol. 9, p. 77–80.
15. Pat. 83-23604 (Jap.). Complexes of metallic acetates and inorganic peroxides as anti-fouling agents/ Mitsubishi Co. — Chem. Abstrs, 1983, vol. 98, N 156435.

ПЕРОКСИСОЛЬВАТЫ ОКСАЛАТОВ

Монопероксисольваты оксалатов щелочных металлов были открыты и исследованы во второй половине 1960-х годов сотрудниками Центрального института промышленных исследований в Осло Б.Ф. Педерсен и Б. Педерсеном [1, 2]. Определением структуры этих соединений авторы внесли значительный вклад в познание природы пероксисольватов солей, так как исследования такого рода с другими пероксисольватами солей ранее не проводились. Эти соли примечательны тем, что, в то время как кристаллизационная перекись водорода монопероксисольватов оксалатов K, Rb, Cs

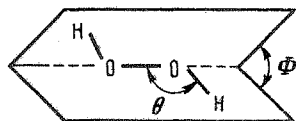
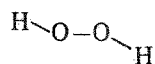


Рис. 35. Схематическое изображение строения свободной молекулы H_2O_2

и NH_4 связана с оксалатным анионом водородными связями с сохранением конформации, характерной для свободной молекулы перекиси водорода (рис. 35), в монопероксисольватных оксалатах лития и натрия она находится в транспланарном положении



Как показано в табл. 23, диэдрический угол Φ между плоскостями OH может варьировать от 120° в самой молекуле перекиси водорода до 180° в некоторых кристаллопероксисольватах, в частности в пероксисольватах оксалатов лития и натрия.

Таблица 23

Структурные параметры молекулы H_2O_2 в различных кристаллах [3]

Соединение	$\text{O}-\text{O},$ Å	$\text{O} \dots \text{O},$ Å	Φ	θ
H_2O_2	1,453	2,799	$90,2^\circ$	$94,8^\circ$
$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,481	2,685	$139,0^\circ$	98°
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,441	2,591	$101,6^\circ$	$102,5^\circ$
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,443	2,635	$103,4^\circ$	$102,0^\circ$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,460	2,63	$106,7^\circ$	$101,5^\circ$
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,451	2,603	$127,5^\circ$	$108,3^\circ$
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,439	2,687	180°	$107,6^\circ$
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,466	2,588	180°	$99,8^\circ$

Монопероксисольват оксалата лития $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Соединение было получено, как и все остальные монопероксисольваты оксалатов, при медленном (около 20 ч) упаривании при комнатной температуре на воздухе или в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом насыщенного раствора оксалата лития в 30%-ной перекиси водорода [3]. Следует отметить, что в случае оксалатов лития и натрия молекула перекиси водорода присоединяется непосредственно к молекуле оксалата, так как оксалаты лития и натрия гидратов не образуют. В случае оксалатов других щелочных металлов имеет место замещение молекулы кристаллизационной воды моногидратов оксалатов молекулой перекиси водорода.

Химический анализ пероксисольватов оксалатов щелочных металлов проводится следующим образом: перманганатометрическим титрованием определяется суммарное содержание оксалатного аниона и активного кислорода [2], затем осаждают оксалат-ион и определяют его весовым методом. По разности узнают содержание активного кислорода. Щелочной металл определяют с помощью тетрафенилбората [5].

Монопероксисольват оксалата лития термически неустоек при комнатной температуре. При охлаждении его можно сохранить только в течение нескольких часов.

Таблица 24

Колебательные спектры $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}_2$ (см^{-1}) [5]

$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$		$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}_2$		Отнесение	
ИК	КР	ИК	КР	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O_2
3120 о.сл.		3120 о.сл.		$\nu_9 + \nu_{11}$	
3020 о.сл.	3040 ср.	2180 сл.	2100 ср.		ν_1
2940 сл.		2960 сл.		$\nu_5 + \nu_9$	
		1855 сл.			
2620 ср.	2660 ср.		200 ср.	$\nu_6 + \nu_9$	ν_5
	1731 сл.		1732 о.сл.	$2\nu_2$	
1630 о.с.	1698 ср.	1630 о.с.	1674 ср.	ν_9	
	1498 о.с.		1129 о.сл.		ν_2
1410 сл.		1395 ср.	1499 о.с.	ν_1	
		1380		$\nu_2 + \nu_{10}$	ν_6
		1000 с.		ν_8	
1330 о.с.		1335 о.с.			
	926 ср.		922 ср.	ν_2	
	865 ср.				
	873 о.с.		868 о.с.		ν_3
	854 о.сл.				ν_4
820 ср.		580 с.			
765 с.		772 с.		ν_{12}	
	613 сл.		613 сл.	ν_6	
	529 сл.		529 сл.	ν_3	
518 с.		514 с.		ν_{10}	

Кристаллы $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ принадлежат к триклинной сингонии [6]. Параметры кристаллической решетки: $a = 5,663 \pm 0,005$, $b = 3,362 \pm 0,003$, $c = 5,968 \pm 0,004$ Å; $Z = 1$; пространственная группа (пр. гр.) $P\bar{1}$; $\alpha = 98,43 \pm 0,06^\circ$, $\beta = 97,92 \pm 0,07^\circ$, $\gamma = 78,77 \pm 0,08^\circ$. Расстояние О—О равно $1,439 \pm 0,015$ Å, длина водородной связи $2,687 \pm 0,011$ Å. Полная структура кристалла описана в работе [6]. Плотность, определенная гидростатическим методом, равна $2,10 \text{ г/см}^3$, рентгеновская плотность составляет $2,06 \text{ г/см}^3$; $\Phi = 180^\circ$.

По данным ЯМР [7], второй момент монопероксисольвата оксалата лития равен $3,28 \pm 0,08 \text{ Гс}^2$. ИК-спектры монопероксисольвата оксалата лития были сняты и расшифрованы автором [8] и позднее уточнены авторами [5], данные которых представлены в табл. 24 наряду с данными КР-спектров.

Монопероксисольват оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Исследование структуры этого соединения проводилось [4] рентгенографическим методом на монокристалле. Кристаллы, полученные в виде тонких игл, были неустойчивы, разлагались по истечении нескольких дней, поэтому при экспозиции они помещались в заплавленные капиллярные трубки. Кристаллы при нагревании устойчивы лишь до $75-100^\circ\text{C}$ [5]. Параметры элементарной ячейки были определены из рентгенограмм колебаний и уточнены с помощью дебаграмм. Найдено [4], что $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ кристаллизуется в моноклинной системе с двумя молекулами в элементарной ячейке с параметрами $a = 3,548$, $b = 8,23$, $c = 9,01$ Å; $\beta = 96^\circ$. Расстояние О—О равно $1,466(9)$ Å, длина водородной связи $2,588(6)$ Å; $\Phi = 180^\circ$. Рентгеновская плотность равна $2,10 \text{ г/см}^3$, плотность, определенная гидростатически, $2,09 \text{ г/см}^3$.

На основании анализа систематических погасаний hkl установлена [4] принадлежность к пр. гр. $P2_1/c$. Это было неожиданно, так как найденная пространственная группа, если структура статична и упорядочена, требует, чтобы молекула H_2O_2 занимала центр симметрии. Исследование методом ЯМР [7] дало значение второго момента, равное $2,00 \pm 0,06 \text{ Гс}^2$. Все это и спектральные данные (см. табл. 23 и 24) привели к выводу, что, как и в $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, в $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ молекула H_2O_2 находится в транспланарном положении.

Монопероксисольват оксалата натрия построен из бесконечных цепей чередующихся молекул перекиси водорода и анионов оксалата. Эти цепи связаны друг с другом ионами натрия, которые окружены атомами кислорода, расположенными в искаженной октаэдрической координации. Водородный атом в пределах экспериментальной точности расположен на линии, соединяющей перекисный кислород с оксалатным кислородом. Каждый перекисный кислород приближенно тетраэдрически окружен двумя катионами натрия, другим перекисным кислородом и одним атомом водорода. Полная структура $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ описана в работе [4].

При нагревании монопероксисольват оксалата натрия разлагается при 87°C [8a]. При высокой температуре разложение идет по уравнению $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 (\text{тв}) \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{г})$. При комнатной температуре такого равновесия нет [9], но наличие паров перекиси водорода и

Таблица 25

Колебательные спектры пероксисольвата оксалата натрия и его изотопно-замещенных (см^{-1}) [5]

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$		$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}_2$		$\text{Na}_2^3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$		Отнесение	
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O_2
		3050 о.сл.		2970 о.сл.		$\nu_9 + \nu_{11}$	
3040 ср.	3180 ср.	2240 ср.	2140 о.сл.	3040 ср.	3180 ср.		ν_1
2890		2915 сл.					
2640 с.	2680 ср.	2040 с.	2030 ср.	2640 с.	2680 ср.	$\nu_5 + \nu_9$	
1884 сл.		1900 сл.					
	1740 о.с.		1742 о.сл.		1680 о.сл.	$\nu_6 + \nu_9$	
1660		1670		1610		$2\nu_2$	
1610		1620 о.с.		1560 о.с.			
	1604		1646 ср.		1596 сл.	ν_{11}	
			1605 ср.		1551 ср.	ν_9	
	1578 сл.		1174 о.сл.		1574 сл.		ν_2
	1460 о.с.		1460 о.с.		1426 о.с.		
	1442 о.с.		1442 о.сл.		1380 о.с.	ν_1	
		1410 ср.		1365 ср.		$\nu_2 + \nu_{10}$	
		1390		1350			
1409 с.		1025 с.		1408 с.			ν_6
1308 о.с.		1310 о.с.		1285 о.с.		ν_8	
	899 ср.		894 ср.		894 с.		
	871 ср.		872 ср.		842 ср.	ν_2	
	884 о.с.		886 о.с.		887 о.с.		
	856 о.с.				856 сл.		
828 с.		590 с.		825 с.			ν_4
761 с.		770 с.		755 с.			
	597 о.сл.		594 о.сл.		592 о.сл.	ν_{12}	
	585 о.сл.		582 о.сл.		580 о.сл.	ν_6	
	513 о.сл.		508 о.сл.		510 о.сл.	ν_3	
	501 сл.		498 о.сл.		499 сл.		
518 с.		515 с.		505 с.		ν_{10}	

воды в газовой фазе подавляет разложение. Энергия активации процесса разложения находится в пределах $15,26-19,44 \text{ ккал/моль}$, $\Delta H = 36,5 \pm 7,5 \text{ кДж/моль}$ [8a].

ИК-спектры $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ были получены авторами [8], ИК- и КР-спектры — авторами [5, 10]. Данные [5] представлены в табл. 25. В работе [10] приведены и низкочастотные колебания ИК- и КР-спектров этого соединения.

Монопероксисольват оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Структура $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ установлена [11] рентгенографическим методом на монокристаллах. Она тесно связана со структурой моногидрата. Размеры элементарной ячейки определялись из рентгенограмм Вайсенберга и подтверждались дебаграммами. Монопероксисольват оксалата калия имеет моноклинную решетку с параметрами $a = 8,969$, $b = 6,532$, $c =$

Таблица 26

Колебательные спектры пероксисольвата оксалата калия и его изотопно-замещенных, (см⁻¹) [5]

K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O ₂		K ₂ C ₂ O ₄ · D ₂ O ₂		K ₂ ¹³ C ₂ O ₄ · H ₂ O ₂		Отнесение	
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	C ₂ O ₄ ²⁻	H ₂ O ₂
3020	3040	2220	2230	3020	3040		ν ₁
2650	2700	2060	2070	2650	2700		ν ₅
1870		1870		1840		ν ₆ + ν ₉	
	1755		1756		1697	2 ν ₂	
1580		1580		1540			
	1586		1606		1560	ν ₁₁	
			1595		1543	ν ₉	
	1518		1103		1518		ν ₂
1470		1090		1470			ν ₆
	1447		1449		1413	ν ₁	
	1434		1433		1410		
1410		1420		1375		ν ₂ + ν ₁₀	
1375		1380		1345		ν ₉	
1305		1310		1285			
940	980	750		940	980		ν ₄
	930						
880	882	880	882	880	883		ν ₃
	878		892		858	ν ₂	
	862		878		846		
870	839	630		870	830		
		610			830		
755		780		750			
740		765		737			
	573		573		569	ν ₁₂	
			567		558	ν ₆	
538		540		525			
	484		480		481	ν ₁₀	
	477		474		474	ν ₃	

= 10,955 Å; β = 108,40°; Z = 4. Рентгеновская плотность равна 2,18 г/см³; плотность, определенная гидростатическим методом, имеет такое же значение. Пространственная группа C 2/c. Расстояние O—O равно 1,441 ± 0,009 Å, длина водородной связи 2,591 ± 0,009 Å; Φ = 101,6(6)°. Ионы калия восьмикординатны по отношению к кислородам оксалата и перекиси. Они окружены шестью оксалатными и двумя перекисными кислородами в деформированном додекаэдре.

Методом нейтрографии оценена [12] также структура K₂C₂O₄ · D₂O₂. Параметры его решетки: a = 8,9525(8), b = 6,5139, c = 10,9042(1) Å; β = 108,450(5)°; Z = 4; пр. гр. C 2/c. Расстояние O—O равно 1,355(8); Φ = 102,1°. Методом ЯМР [7] установлено, что значение второго момента K₂C₂O₄ · H₂O₂ равно 0,34 ± 0,02 Гс².

При нагревании K₂C₂O₄ · H₂O₂ начинает разлагаться при 127°С [8a]. При разложении при высокой температуре монопероксисольват оксалата

калия подчиняется [9] уравнению K₂C₂O₄ · H₂O₂ (тв) → K₂C₂O₄ (тв) + H₂O₂ (г). Термодинамические функции этой реакции ΔH = 86,5 м кДж/моль, ΔS = 174,7 Дж/моль · град, ΔG₂₉₈ = 34,3 кДж/моль. Значение энергии активации процесса разложения лежит в пределах 39,89—49,92 ккал/моль [8a]. Это значение близко к найденному нами значению 46 ± 0,5 ккал/моль для CH₃COONa · 0,5 H₂O₂.

Вода действует на монопероксисольват оксалата калия по уравнению K₂C₂O₄ · H₂O₂ (тв) + H₂O (г) → K₂C₂O₄ · H₂O (тв) + H₂O₂ (г). Но при комнатной температуре эта реакция необратима. Ее термодинамические функции следующие: ΔH = 27,5 кДж/моль, ΔS = 25,3 Дж/моль · град, ΔG₂₉₈ = 19,9 кДж/моль. ИК-спектры монопероксисольвата оксалата калия были сняты и расшифрованы автором [8], а позднее авторами [5], данные которых представлены в табл. 26.

Монопероксисольваты оксалатов рубидия и цезия Rb₂C₂O₄ · H₂O₂ и Cs₂C₂O₄ · H₂O₂

Определена структура только Rb₂C₂O₄ · H₂O₂ [11], так как автору [2] не удалось получить цезиевое соединение в достаточно чистом виде. Авторам [5] это удалось, но они ограничились спектральными (ИК и КР) исследованиями. Монопероксисольваты оксалатов рубидия и калия изоморфны. Оба эти соединения имеют моноклинную решетку. Параметры решетки рубидиевого соединения: a = 9,251, b = 6,808, c = 11,199 Å; Z = 4; β = 107,45°; пр. гр. C 2/c. Рентгеновская плотность равна 2,90 г/см³, а плотность, определенная гидростатическим методом, 2,91 г/см³. Расстояние O—O составляет 1,443 ± 0,012 Å, Φ = 103,4(7)°. Методом нейтрографии определена также структура Rb₂C₂O₄ · D₂O₂ при 300 [12] и 5 К [13]. При 300 К параметры следующие: a = 9,2580(3), b = 6,7709(2), c =

Таблица 27

Колебательные спектры Rb₂C₂O₄ · H₂O₂ (см⁻¹) [5]

Rb ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O ₂		Отнесение		Rb ₂ C ₂ O ₄		Отнесение	
ИК	КР	C ₂ O ₄ ²⁻	H ₂ O ₂	ИК	КР	C ₂ O ₄ ²⁻	H ₂ O ₂
3030	3040		ν ₁	1410		ν ₂ + ν ₁₀	
2700	2740		ν ₅	1375		ν ₉	
1860		ν ₆ + ν ₉		1302			
	1753	2 ν ₂		920	959		
1580		ν ₁₁			913		
	1584			875	874		
	1513				858	ν ₂	
1460				845	840		
	1442	ν ₁		770		ν ₁₂	
	1437			752			
	1423			739			
					572	ν ₆	
				531	476	ν ₃	
					467		

Таблица 28

Колебательные спектры $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (см^{-1}) [5]

$\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$		Отнесение		$\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$		Отнесение	
ИК	КР	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O_2	ИК	КР	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O_2
3040	3080		ν_1	890	937		ν_4
2750	2780		ν_2		926		
1850		$\nu_6 + \nu_9$		875	868		ν_3
	1748	$2\nu_2$			875	ν_2	
1560					846		
	1586	ν_9		850	813		
	1573				845		
	1463				830		
1440					770		
	1430	ν_1			745	ν_{12}	
	1417				730		
	1406				560	ν_6	
1300		ν_9		520			
					468	ν_3	
					460		

$=11,1699(4) \text{ \AA}$; $Z = 4$; $\beta = 107,471^\circ$. Расстояние O—O равно $1,509(7) \text{ \AA}$; $\Phi = 111(1)^\circ$. При 5K $a = 9,1499(2)$, $b = 6,7475(2)$, $c = 11,0648(3) \text{ \AA}$; $Z = 4$; $\beta = 107,606^\circ$. Расстояние O—O равно $1,487(4) \text{ \AA}$; $\Phi = 104,5(5)^\circ$.

Методом ЯМР [7] установлено, что значение второго момента $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ составляет $0,43 \pm 0,01 \text{ Гс}^2$.

При нагревании $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ начинает разлагаться при 142°C [8a]. Энтальпия реакции разложения его на оксалат рубидия и перекись водорода равна $94 \pm 2 \text{ кДж/моль}$, энергия активации процесса разложения $38,16 \text{ ккал/моль}$.

ИК-спектры монопероксисольватов рубидия и цезия были сняты и расшифрованы автором [8], а позднее авторами [5], данные которых представлены в табл. 27, 28.

Монопероксисольват оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Данные о структуре этого соединения приведены в работах [14, 15]. Как и в случае пероксисольватов оксалатов калия и рубидия, структура пероксисольвата оксалата аммония подобна структуре его гидрата. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ принадлежат к орторомбической системе, пр. гр. $P 2_1 2_1 2$ (№ 18). Пикнометрическая плотность $1,51 \text{ г/см}^3$ хорошо согласуется с рентгеновской ($1,53 \text{ г/см}^3$); $Z = 2$. Параметры элементарной ячейки: $a = 8,531(1)$, $b = 10,476(1)$, $c = 3,8228(8) \text{ \AA}$. Расстояние O—O равно $1,452 \text{ \AA}$; $\Phi = 127,77(9)^\circ$.

При хранении в запаянном капилляре через семь месяцев кристаллы монопероксисольвата аммония превращаются в кристаллы моногидрата [14, 15]. При нагревании они начинают разлагаться при $77\text{--}82^\circ \text{C}$.

Таблица 29

Температура разложения пероксисольватов и гидратов оксалатов щелочных металлов и аммония

Соединение	t°, C	Соединение	t°, C
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	142	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	87
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	82	(гидрат не существует)	
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	127	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	77–82
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42

Характерно, что пероксисольваты оксалатов, как показано в табл. 29, разлагаются при температуре выше соответствующих гидратов. Это является следствием того, что водородные связи в пероксисольватах оксалатов короче и, следовательно, сильнее, чем в гидратах.

Так как все исследователи, получавшие монопероксисольваты оксалатов щелочных металлов, использовали 30–50%-ные растворы перекиси водорода, не исключена возможность образования других пероксисольватов оксалатов с большим числом молекул кристаллизационной перекиси при применении более концентрированных растворов.

Пероксисольваты оксалатов не нашли пока практического применения, но они могли бы, по-видимому, быть использованы в качестве отбеливающих компонентов в моющих средствах.

Пероксисольваты оксалата гуанидиния

Исходя из предпосылки, что большое число водородных связей у катиона будет способствовать получению кинетически устойчивых пероксисольватов оксалатов, в качестве катиона был выбран гуанидиний и синтезированы 2-аква-1-перокси- [16, 17] и 0,5-аква-0,5-пероксисольват гуанидиния [8a]. Синтез осуществляли при перекристаллизации оксалата гуанидиния при комнатной температуре из растворов перекиси водорода 30–50 мас.%. Определение активного кислорода полученных препаратов проводили иодометрически. При хранении при комнатной температуре и 50%-ной относительной влажности соединение $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ теряет 20 мас.% первоначального содержания активного кислорода через 150 ч, тогда как для аммониевого соединения $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ в сопоставимых условиях для этого достаточно 50 ч.

2-Аква-1-пероксисольват оксалата гуанидиния кристаллизуется в моноклинной системе. Параметры кристаллической решетки следующие: $a = 6,96(3)$, $b = 9,46(3)$, $c = 10,13(3) \text{ \AA}$; $\beta = 114,0(1)^\circ$; пр. гр. $P 2_1/c$. Объем ячейки 609 \AA^3 ; $Z = 2$. Пикнометрическая плотность равна $1,458 \text{ г/см}^3$, рентгеновская плотность $1,458 \text{ г/см}^3$. Расстояние O—O составляет $1,468(9) \text{ \AA}$. Полная структура соединения описана в [16]. В ней использованы 8 из 9 возможных водородных связей. $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ плавится при 50°C в своей кристаллизационной воде.

Другой пероксисольват — $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ — также кристаллизуется в моноклинной системе [8a]. Параметры кристаллической решетки: $a = 12,51(3)$, $b = 9,48(3)$, $c = 10,60(3) \text{ \AA}$. Объем ячейки

1144,8 Å³; $Z = 4$; $\beta = 114,4(2)^\circ$; пр.гр. Cc или 2C 2/c; Пикнометрическая плотность равна 1,37 г/см³, рентгеновская 1,36 г/см³. Этот пероксисольват полностью теряет первоначальное содержание активного кислорода при 97°С. При термическом разложении оба соединения выделяют перекись водорода в газовую фазу по схеме: соль · H₂O₂ (тв) → соль (тв) + H₂O₂ (г).

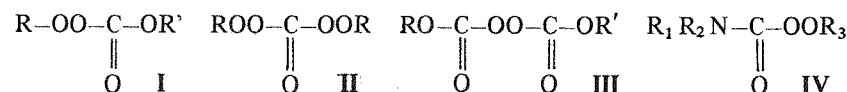
ЛИТЕРАТУРА

1. Pedersen B.F., Pedersen B. Strukturunderskelse av perhydrater. Oslo: Centralinst. industr. forshkn., 1965. 26 s. (NTFNF-B 1589).
2. Pedersen B.F. Structural aspects of perhydrates. Oslo: Universitetsforl., 1969. 54 p.
3. Giguere P.A. Molecular association and structure of hydrogen peroxide. — Chem. Educ., 1983, vol. 60, p. 399–401.
4. Pedersen B.F., Pedersen B. The crystal structure of sodium oxalate perhydrat Na₂C₂O₄ · H₂O₂. — Acta chem. scand., 1964, vol. 18, p. 1454–1468.
5. Jones D.P., Griffith W.P. Spectra of normal and isotopically substituted (²H, ¹³C) alkali metal oxalate perhydrates M₂C₂O₄ · H₂O₂. — Spectrochim. acta A, 1980, vol. 36, p. 375–378.
6. Pedersen B.F. The crystal structure of lithium oxalate monoperhydrate Li₂C₂O₄ · H₂O₂. — Acta chem. scand., 1960, vol. 23, p. 1871–1877.
7. Pedersen B.F., Pedersen B. Proton magnetic resonance in the perhydrates of alkali metal oxalates. — In: Selected topics in structure chemistry. Oslo: Universitetsforl., 1967, p. 253–263.
8. Pedersen B.F. Interpretation of infrared spectra of solid alkali metal oxalates, their hydrates and perhydrates. — Acta chem. scand., 1967, vol. 21, p. 801–811.
- 8a. Adams J.M. Thermal decomposition of some alkali metals oxalate monohydrates and monoperhydrates. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, p. 269–275.
9. Adams J.M. The effect of the hydrogen peroxide vapor on the decomposition of perhydrates. — Inorg. chim. acta, 1980, vol. 44, L195–L196.
10. Arnau J.L., Giguere P.A. Etude spectroscopique de l'oxalate perhydrate Na₂C₂O₄ · H₂O₂. — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3745–3752.
11. Pedersen B.F. The crystal structure of potassium and rubidium oxalate monoperhydrates K₂C₂O₄ · H₂O₂ and Rb₂C₂O₄ · H₂O₂. — Acta chem. scand., 1967, vol. 21, p. 779–790.
12. Adams J.M. Neutron profile refinement of potassium and rubidium oxalate monoperhydrates. — Acta crystallogr. B, 1980, vol. 36, p. 570–574.
13. Adams J.M. Neutron profile refinement of rubidium oxalate perhydrate Rb₂C₂O₄ · H₂O₂ at 5 K. — Acta crystallogr. B, 1980, vol. 36, p. 1096–1098.
14. Pedersen B.F. The crystal structure of ammonium oxalate perhydrate. — Acta crystallogr. B, 1972, vol. 28, p. 746–754.
15. Pedersen B.F. The observed shortening of the oxygen–oxygen bond in the hydrogen peroxide molecule in solids. — Acta crystallogr., B, 1972, vol. 28, p. 1014–1016.
16. Adams J.M. Preparation and X-ray crystal structure of guanidinium oxalate dihydrate monoperhydrate: A novel example of crystal engineering. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 358–359.
17. Adams J.M., Pritchard R. The crystal structure of guanidinium oxalate dihydrate monoperhydrate. — Acta crystallogr. B, 1976, vol. 32, p. 2438–2440.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Органические производные моно- и дипероксиугольной кислоты



в соответствии с рекомендациями по номенклатуре Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) называют: монопероксикарбонаты (I), дипероксикарбонаты (II) и пероксидикарбонаты (III). К ним примыкают пероксидные производные амида монопероксиугольной кислоты — пероксикарбаматы (IV). Эти соединения в различных аспектах рассматривались в [1–6]. Многие представители этого класса пероксидов нашли применение в качестве источников свободных радикалов — инициаторов [7]. В настоящем разделе рассмотрены синтез, свойства, реакционная способность и пути применения основных представителей соединений типов I–IV.

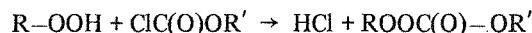
Глава первая

ПЕРОКСИКАРБОНАТЫ

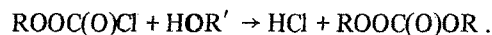
Алкил (арил) монопероксикарбонаты

Методы получения

Алкил (арил) монопероксикарбонаты получают [8, 9]: а) действием гидропероксидов на алкилхлорформаты в присутствии основания



и б) взаимодействием алкилхлорпероксиформата со спиртом в присутствии пиридина



Атом хлора в эфирах хлоругольной и хлорпероксиугольной кислот высокореакционноспособен, поэтому реакцию синтеза осуществляют при пониженной температуре, чтобы избежать перегрева реакционной смеси, который происходит и за счет тепла связывания HCl основанием.

Методы получения и свойства монопероксикарбонатов

Пероксид	Способ синтеза	Выход, %	Свойства	Литература
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	a	81	Жидк., т. кип. 52–55° / 1 мм d_4^{20} 0,966, n_D^{20} 1,4050	[8]
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	a	—	Жидк., т.кип. 46–47° / 0,47 мм, n_D^{25} 1,4075	[12]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	a	—	Жидк., т.кип. 70° / 0,05 мм, $\nu_{\text{C=O}}$ 1736 и 1754 см ⁻¹ (ИК)	[13]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2)_2$	a	54	Жидк., т.кип. 86° / 1 мм, d_4^{20} 1,1020, n_D^{20} 1,4329	[14]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOC}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	a	45	Жидк.	[14]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOC}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	a	46	Т.пл. 90° С	[14]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	a	51	Жидк., $\nu_{\text{C=O}}$ 1823 см ⁻¹ (ИК)	[15]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	a	55	Т.пл. 59–60°, $\nu_{\text{C=O}}$ 1822 см ⁻¹ (ИК)	[15]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	a	65	Т.пл. 89–91°, $\nu_{\text{C=O}}$ 1821 см ⁻¹ (ИК)	[15]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	a	58	Т.пл. 85–86°, $\nu_{\text{C=O}}$ (перэфирн.) 1838 см ⁻¹ (ИК)	[16]
$\left[\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2)_n \right]_2$			Плавится с разложением	[17–20]

R	n			
CH ₃	4	см*	19	Т.пл. 71-72
	5	"	32	Т.пл. 84-84,5
C ₂ H ₅	5	"	20	Т.пл. 77,5-78
цикло-C ₆ H ₁₁	4	"	17	Т.пл. 87,5-88
	5	"	20	Т.пл. 101-102
C ₆ H ₅	5	a	59	Т.пл. 79-81
	4	a	29	Т.пл. 67-68

* Хлорформинат реагировал с Na-солью бис-(гидропероксициклоалкил) пероксида.

О, О-трет-Бутил-О-этилмонопероксикарбонат [9]. Способы его получения следующие.

а. К смеси этилхлорформиата (0,5 г) и трет-бутилгидропероксида (4,1 г) при 0° С по каплям добавляють избыток пиридина (7 г). Реакция протекает бурно с выделением в осадок пиридингидрохлорида. Продукт растворяют в эфире, промывают водой и раствором бикарбоната натрия и сушат над Na₂SO₄. Перегоняя эфирный раствор, при 30°/0,8 мм рт. ст. выделяют среднюю фракцию целевого продукта, которую подвергают повторной перегонке и получают моноперкарбонат. Т.кип. 30°/0,8 мм рт. ст., 64°/15 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4052$; $d_4^{20} = 0,984$.

б. Жидкий фосген (2 г) и *трет*-бутилгидропероксид (1,4 г) смешивают и оставляют на 1 ч при 0°С. Продувкой азотом раствора при комнатной температуре удаляют HCl и непрореагировавший фосген. После этого вводят абсолютированный этанол (0,7 г) и по каплям – избыток пиридина (2 г) при 3–5°С. Через 30 мин в реактор вводят ледяную воду и экстрагируют продукт двумя порциями эфира. Эфирную вытяжку обрабатывают по процедуре, описанной в способе а.

О, О-трет-Бутил-О-изопропенилпероксикарбонат [10]. Изопропенилхлорформат (12,2 г, 0,1 моля) по каплям при перемешивании добавляют к охлаждаемому льдом раствору трет-бутилгидропероксида (9 г, 0,1 моля) и пиридина (9,2 г, 0,11 моля) в пентане (100 мл). После введения хлорформата смесь выдерживают при 0°С и перемешивании в течение 1 ч и затем добавляют 40 мл воды. Пентановый слой после отделения промывают разбавленным раствором соляной кислоты для удаления избытка пиридина и затем насыщенным водным раствором NaCl (40 мл) и сушат над сульфатом натрия. Пентан удаляют при пониженном давлении и температуре 25°С, остается сырой продукт (13 г, выход 75%). Его очищают с помощью колоночной хроматографии на Florisil, используя пентан в качестве элюента. Спектр ПМР (в CCl₄): δ = 4,5÷4,8 (мультиплет 2H, H₂C=C); 1,93 (синглет 3H, H₂C=C-CH₃); 1,28 мин⁻¹ (синглет 9H).

Для синтезов монопероксикарбонатов по методике б трет-бутилпероксиклорформат получают в реакторе без выделения в свободном виде; наряду с этим его получили и в чистом виде [11].

трет-Бутилпероксисхлорформият. трет-Бутилгидропероксид (12 г, 0,133 моля) добавляют к жидкому SOCl_2 (20 г, 0,202 моля); смесь выдерживают 5 ч при 0°C . Образовавшийся HCl и остатки фосгена удаляют продувкой азотом при комнатной температуре. Для удаления следовых примесей воды и гидропероксида полученный маслянистый продукт разбавляют пентаном и сушат над безводным сульфатом магния. Пентан отгоняют при пониженном давлении и затем перегоняют дважды моноперкарбонат при $20-21^\circ/5$ мм рт.ст. Выход 15,9 г (78%). В ИК-спектре полосы $\nu_{\text{C=O}}$ 1815 cm^{-1} и трет-бутильной группы 2994, 1337 и 1362 cm^{-1} . Продукт не взрывается при ударе по нему молотком и при внесении в пламя на шпатель. Сохраняют его при пониженной температуре.

В табл. 30 приведены данные о получении монопероксикарбонатов.

Термолиз и каталитическое разложение

Из пероксидных производных карбоновой кислоты алкил(арил) монопероксикарбонаты наиболее термически стабильны. Особенности термоллиза монопероксикарбонатов наиболее подробно изучены на примерах *трет*-бутилпероксиизопропилкарбоната [21], *трет*-бутилпероксициклогексилкарбоната [13] и *трет*-бутилперокси-*трет*-бутилкарбоната [12]. При разложении их в растворе первоначально разрывается O—O-связь с образованием окси- и алкоксикарбоксикарадикалов.

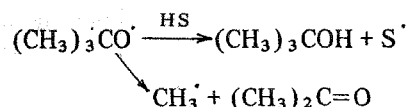
Алкоксирадикалы или отрывают подвижные атомы водорода от молекул растворителя, или разлагаются на карбонильное соединение и алкильный радикал. В частности, *трет*-бутилоксирадикал реагирует по двум кон-

Таблица 31

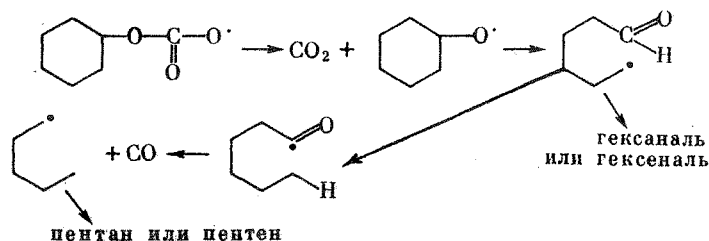
Продукты распада *трет*-бутилпероксициклогексилкарбоната при 110° С (начальная концентрация 0,14–0,16 М)

Растворитель	Выход продуктов, моль/моль распавшегося пероксида					
	CO ₂	цикло-гексанол	цикло-гексанон	<i>трет</i> -бутанол	ацетон	прочие продукты
Бензол	0,93	0,47	0,21	0,71	0,37	0,22 толуола, 0,14 CH ₄ , 0,03 CO, 0,09 C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ , нелетучие продукты
Метилстирол	0,04	0,036		0,27	0,08	Нелетучие продукты

курирующим путям:



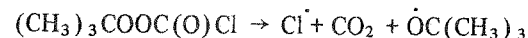
Термохимическая оценка стабильности алкоксикарбоксирадикалов R-OC(O)O[•], по данным Бенсона [22], показывает, что декарбоксилирование их идет с небольшим эндотермическим эффектом ~8–10 кДж/моль. Это приводит к повышенной стабильности алкоксикарбоксирадикалов по сравнению с алкилкарбоксирадикалами. И хотя в свободном состоянии кислота R-OC(O)OH сразу декарбоксилируется, однако при наличии акцепторов радикалов фиксируется карбоксирадикал. Например, при распаде *трет*-бутилпероксициклогексилкарбоната в метилстироле выход CO₂ резко снижается (табл. 31), так как большая часть циклогексилоксикарбоксирадикалов присоединяется по двойной связи [13]. В растворителе типа бензола, не имеющего высокоподвижных атомов водорода, декарбоксилирование идет в большей степени:



Разложение *трет*-бутилперокси-*трет*-бутилкарбоната в кумоле при 100° С приводит к образованию следующих продуктов (моль/моль пероксида): CO₂ 0,99; CH₄ 0,06; (CH₃)₃COH 1,93; CH₃C(O)CH₃ 0,13; бикумил 0,82. Термический распад осуществляется с $\Delta H^\ddagger = 148$ кДж/моль и константой скорости распада k_1 , которая при 100° С равна $2,19 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, т.е. в

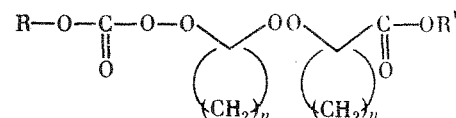
1000 раз больше, чем у ди-*трет*-бутилпероксида, и в то же время она существенно ниже, чем у диалкилпероксидкарбонатов и диалкилпероксидатов. Это соотношение скоростей подтверждает вывод о том, что распад происходит с первоначальным разрывом одной O—O-связи.

трет-Бутилпероксидхлорформиат [11] в среде кумола термализуется по согласованному механизму

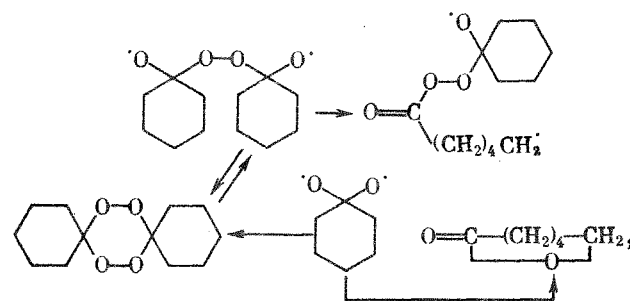


с $\Delta H^\ddagger = 121,8$ кДж/моль, при 60° С $k = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При разложении в этиловом эфире наблюдается существенный вклад индуцированного распада в общую скорость реакции. В ионизирующих растворителях типа безводной муравьиной кислоты, водного раствора диоксана и метанола распад идет преимущественно по ионному механизму с перегруппировкой типа Криге. В муравьиной кислоте в основном все продукты образуются в результате перегруппировки, и выход ацетона ~100%; в метаноле преобладает алкоголиз с образованием без разрушения O—O-связи (CH₃)₃COOC(O)OCH₃, а характеризующий протекание перегруппировки выход ацетона не превышает 5%. Водный раствор диоксана занимает по своему ионизирующему действию промежуточное положение между CH₃OH и HCOOH.

Исследование термализации пероксикарбонатных производных бис-(гидропероксициклогексил)пероксидов [17–20]



в ряде растворителей показало, что для соединения с R = CH₃ и n = 5 термализация осуществляется с промежуточным образованием бирадикала



а остальные пероксиды этой группы распадаются при термализации в изопропиловом спирте в основном с последовательным разрывом O—O-связей в пероксикарбонатных группах, и продукты образуются из монорадикальных интермедиатов.

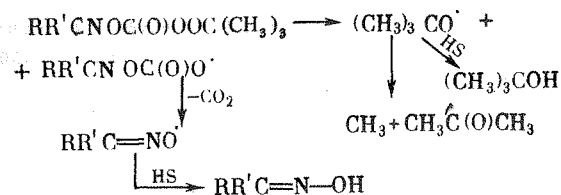
Распад в этилбензоле ряда O-*трет*-бутилпероксикарбонилкетоксиминов [15] характеризуют данные табл. 32. Обращает на себя внимание близость величин констант скоростей гомолиза и суммарного распада, который

Таблица 32

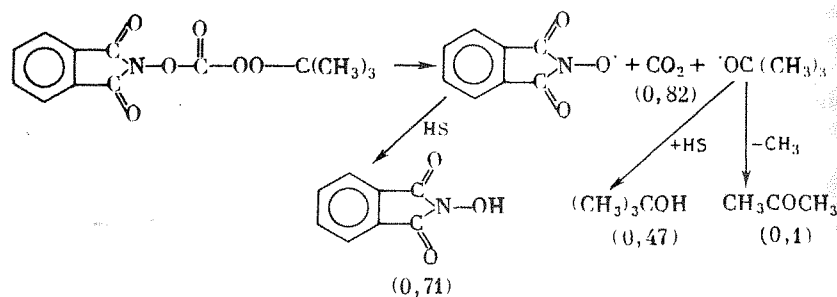
Термолиз *O*-трет-бутилпероксикарбонилкетоксиминов $RR'C=N-O-C(=O)OOC(CH_3)_3$ в этилбензоле

R	R'	Термолиз при 80° С		
		начальная концентрация, М	$k_1 \cdot 10^6, c^{-1}$ (суммарного распада)	$k_1 \cdot 10^{-6}, c^{-1}$ (распада на радикалы)
CH ₃	CH ₃	0,04	4,32	4,15
CH ₃	C ₆ H ₅	0,04	4,97	4,31
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,04	4,48	4,20

протекает по схеме



с последовательно проходящими гомолизом $O-O$ -связи и декарбоксилированием. По аналогичной схеме распадается и *трет*-бутилпероксикарбонил-*N*, *N*-фталойлгидроксиамин [16]:



На схеме в скобках приведены величины выхода продуктов в молях/моль пероксида, разложившегося в этилбензоле при 130° С. При 80° С константа скорости суммарного распада $k_1 = 6,07 \cdot 10^{-6} c^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 126$ кДж/моль.

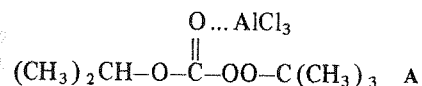
Вопреки известной стабильности иминоксильных радикалов, наличие группы $>N-O-C(=O)-$ не привело к заметному снижению термической стабиль-

ности пероксидной группы в пероксикарбонатах, т. е. на гомолитическую фрагментацию $O-O$ -связи в пероксикарбонатах, как и в собственно пероксифарах, оказывает влияние не стабильность образующегося радикала, а в первую очередь полярные эффекты заместителей.

Под действием кислот Льюиса монопероксикарбаматы образуют комплексы, обладающие сильными оксигенирующими свойствами. Так, *трет*-

Выход продуктов распада при 110° С, моль/моль пероксида				ΔH^\ddagger , кДж/моль
CO ₂	(CH ₃) ₃ COH	(CH ₃) ₂ CO	RR'CNOH	
0,77	0,55	0,02	0,27	140
0,77	0,54	0,02	0,24	133
0,77	0,57	0,02	0,28	135

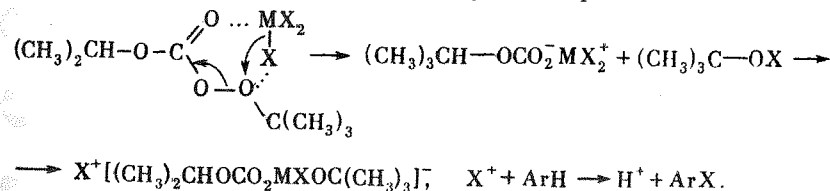
бутилпероксиизопропилкарбонат с $AlCl_3$ образует координированные по карбонильному кислороду частицы [23]:



При совместном действии пероксикарбоната и кислоты Льюиса на ароматические углеводороды образуются фенолы: из толуола — крезолы из ксилолов — ксиленолы, из анизола — метоксифенолы. Полагают, что реакция идет через промежуточное образование арил-*трет*-бутиловых эфиров:



Ориентация вводимого кислорода и природа продуктов указывают, что замещение осуществляется электрофильным кислородом. В продуктах реакции найдены также ацетон, метилхлорид, метанол и при реакции с анизолом — 2,2-ди(*n*-метоксифенил)пропан, наличие которых указывает на протекание в реакционной смеси ионного процесса типа перегруппировки Криге. Параллельно протекает галогенирование ароматических соединений, которое осуществляется по следующей вероятной схеме:



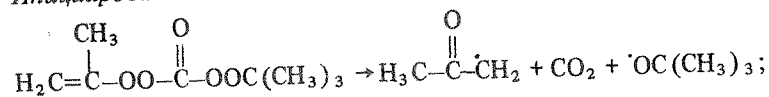
Применение

Монопероксикарбонаты служат источником свободных радикалов, генерируемых при их термолизе, и инициируют цепные процессы радикальной полимеризации и сшивки мономеров, а также используются в органическом синтезе.

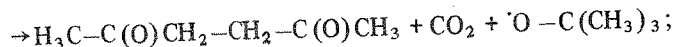
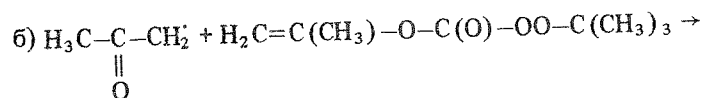
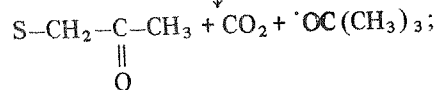
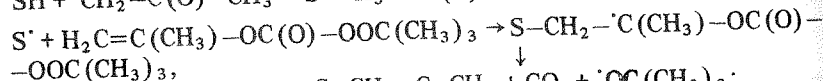
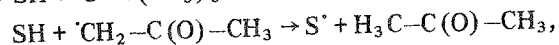
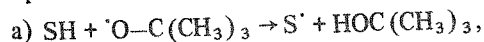
O,O-трет-Бутил-*O*-изопропенилпероксикарбонат применен для ацетонирования [10, 24–26]. Этот метод опирается на участие растворителя

SH в цепном распаде пероксикарбоната по схеме

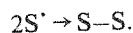
Инициирование



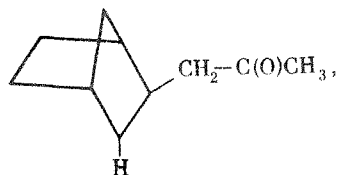
Продолжение цепи



Обрыв цепи



Так как место ацетонилирования определяется отрывом H-атома от SH свободными радикалами реакционной смеси, то очевидно, что оно будет осуществляться по связям с наиболее реакционноспособными к радикалам H-атомами в SH. Этим методом осуществлено ацетилирование цикланов до $(\text{CH}_2)_n\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, норборнала до



циклических кетонов до $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, нециклических кетонов $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}'$ до $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}'-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ и карбоновых кислот $\text{R}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ до $\text{R}-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ и т.п.

Термическая стабильность перкарбонатов снижается в ряду моноперкарбонаты > пероксидикарбонаты > ацилпероксикарбонаты, как это следует из данных табл. 33 [27, 28], полученных при термоллизе пероксидов в разбавленных бензольных растворах. Таким образом, монопероксикарбонаты в качестве источников свободных радикалов следует употреблять при средних и относительно высоких температурах. Их применяют для иницирования полимеризации и сополимеризации этилена под высоким давлением, эмульсионной и в массе полимеризации различных мономеров, в качестве сшивающего агента [29].

Таблица 33

Термический распад пероксидов в растворе

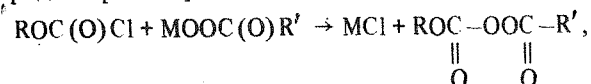
Пероксид	Температура, соответствующая времени полураспада, °С		E_a , кДж/моль
	1 мин	10 ч	
Ацетилпероксиизопропилкарбонат	110	90	122,9
Ацетилперокси-2-этилгексилкарбонат	110	90	122,9
Бензоилпероксиизопропилкарбонат	112	90	127,6
Диизопропилпероксидикарбонат	102	47	112
трет-Бутилпероксиизопропилкарбонат	165	102	137,3
трет-Бутилперокси-2-этилгексилкарбонат	164	99	144,5
трет-Бутилпероксиоктадецилкарбонат	170	104	139,2
трет-Бутилпероксициклогексилкарбонат	160	103	136,2
трет-Бутилпероксибензилкарбонат	164	109	142,0
трет-Бутилперокси-2-феноксипропилкарбонат	167	101	137,3
трет-Бутилпероксипивалат	109	53	121
Бензоилпероксид	133	72	126
трет-Бутилпероксибензоат	166	105	143
Ди-трет-бутилпероксид	193	126	152

Наибольшее распространение в промышленности нашел трет-бутилпероксиизопропилкарбонат [21, 30]. Он растворим в большинстве органических растворителей, нерастворим в воде. Хранят его при температуре не выше 25° С, но специальное охлаждение не требуется. Процесс разложения в чистом виде протекает очень бурно и автоускоренно при нагреве в адиабатическом сосуде до 68° С. Его можно перегонять при пониженном давлении при температуре ниже 70° С. Легко воспламеняется и горит очень бурно и с автоускорением. При подрыве с капсулой-детонатором в чистом состоянии и в адсорбированном на хлопке виде разлагается, но не взрывается, не чувствителен к удару и трению, сильный окислитель. Следует содержать вдали от источников тепла и солнечного света и другого прямого излучения. Попадание ионов переменной валентности и других загрязнений может вызвать автоускоренное разложение. Зарубежные фирмы выпускают его под названием "Trigonox BPIC-C75" (75%-ный раствор в свободном от ароматики уайт-спирите) — фирма "Akzo-Chemie"; аналогичный продукт под названием "Interlox TBPI C-75 AI" — фирма "Interlox Companies", в том числе "Peroxid-Chemie GmbH" (ФРГ); под названием "Supersol TBIC-M75" — фирма "Lucidol Pennwalt" (США); в чистом виде с содержанием 98% под названием "PPG Industries BPIC" — фирма "PPG Industries Inc". (США); с содержанием 95% и выше — фирма "Nippon Oil and Fats Co". (Япония).

Ацилпероксикарбонаты

Методы получения

Ацилпероксикарбонаты $R-C(O)-OOC(O)OR'$, или OO -ацил- O -алкил-монопероксикарбонаты (где R и R' — алкильные или арильные радикалы), получают из соответствующих хлорформатов и пероксикислот $R-C(O)OOH$. При этом для синтеза ароилпероксикарбонатов использовали обычно бариевую соль пероксibenзойной кислоты [31, 32], а также пероксibenзоат натрия [34]; алифатические ацилпероксикарбонаты получены как с использованием натриевых солей алифатических пероксикислот, так и непосредственно пероксикислоты в присутствии оснований — $NaOH$, пиридина [33–41]:



где M — катион.

В смесь хлорформата и пероксикислоты добавляют пиридин [32] или одновременно вводят ацилхлорформат и пиридин [37], что должно способствовать снижению гидролиза хлорформата.

Бензоилпероксициклогексилкарбонат [31]. К 14,8 г 50%-ной бариевой соли пероксibenзойной кислоты и 75 мл сухого эфира по каплям при охлаждении до $0 \div +5^\circ C$ и перемешивании добавляют 6 г циклогексилхлорформата, растворенного в 25 мл эфира. В течение 16 ч при $10^\circ C$ реакционную смесь выдерживают при перемешивании. Осадок $BaCl_2$ отфильтровывают, фильтрат упаривают. После этого приливают 50 мл петroleйного эфира и оставляют кристаллизоваться при $-70^\circ C$. Выпавший пероксид отделяют и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 95% на пероксibenзойную кислоту; т. пл. $38^\circ C$.

Лауроилпероксиметилкарбонат [34]. К смеси 5,4 г пероксилауриновой кислоты, 2,4 г метилхлорформата и 15 мл сухого эфира, предварительно охлажденного до $0^\circ C$, добавляют 2,0 г пиридина так, чтобы температура реакции не превышала $5^\circ C$. Далее вводят 25 мл эфира и суспензию перемешивают 1 ч, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Полученный твердый продукт трижды перекристаллизовывают из пентана, охлаждая до $-25^\circ C$; т. пл. $18^\circ C$.

Ацетилпероксициклогексилкарбонат [39]. Раствор 7,7 мл (0,045 моля) циклогексилхлорформата в 30 мл CH_2Cl_2 охлаждают до $-30^\circ C$, при перемешивании приливают 3,6 мл (0,045 моля) пиридина и затем 0,05 моля пероксиуксусной кислоты, растворенной в 15 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь промывают водой и сушат над Na_2SO_4 ; растворитель отгоняют в вакууме. Остаток растворяют в 50–60 мл легкого петroleйного эфира. После фильтрации раствор помещают в смесь сухого льда и ацетона на 40–60 мин. Выпавший осадок быстро отделяют на фильтре, затем снова растворяют в петroleйном эфире. Низкотемпературную перекристаллизацию проводят дважды. Выход 3,5 г (25%).

Бензоилпероксиизопропилкарбонат [34]. К раствору пербензоата натрия в 100 мл воды при $0^\circ C$ по каплям при перемешивании добавляют 25 г изопропилхлорформата. Перемешивание продолжают 1,5 ч и остав-

Таблица 34

Синтез и свойства ацилпероксикарбонатов $R-OC(O)OOC(O)R'$

R	R'	Способ синте- за*1	Выход, %	Т. пл., °C	Литера- тура
CH_3-	CH_3-	б	34	Жидк.	[39]
CH_3-	$n-C_{11}H_{23}-$	б		18^{*2}	[34]
CH_3-	C_6H_5-	а	53,7	– 3	[31]
$(CH_3)_2CH-$	CH_3-	б	65	Жидк.*3	[40]
$(CH_3)_2CH-$	C_6H_5-	в		$56-58^{*4}$	[34]
$n-C_8H_{17}-$	$n-C_{11}H_{23}-$	б	88	4–6	[37]
$(CH_3)_3C-CH_2CH(CH_3)-CH_2-$	$n-C_{11}H_{23}-$	б		Жидк.*5	[34]
$n-C_{15}H_{31}-$	CH_3-	в	88	44–45	[37]
$n-C_{15}H_{31}-$	CH_3CH_2-	б	89	30–31	[37]
$n-C_{16}H_{33}-$	CH_3-	б	81	54–55	[37]
$n-C_{16}H_{33}-$	CH_3CH_2-	б	85	39–40	[37]
$(CH_2)_5CH-$	CH_3-	б	35	Жидк.	[39]
$(CH_2)_5CH-$	C_6H_5-	а	95	38	[31]
C_6H_5-	CH_3-	б	43	Жидк.	[39]
C_6H_5-	C_6H_5-	а	90	60	[31–32]
$n-CH_3C_6H_4-$	C_6H_5-	б	80	84	[32]
$2,4-(CH_3)_2-C_6H_3-$	C_6H_5-	б	73	49	[32]

*1 Использовали следующие исходные соединения: а) бариевую соль перексикислоты; б) натриевую соль пероксикислоты; в) пероксикислоту и пиридин (щелочь).

*2 $\nu_{C=O} = 1818$ и 1795 см^{-1} .

*3 $d_4^{20} = 1,1000$.

*4 $\nu_{C=O} = 1815$ и 1787 см^{-1} .

*5 $\nu_{C=O} = 1815$ и 1795 см^{-1} .

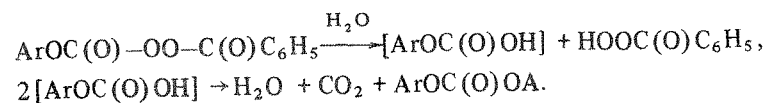
ляют смесь на ночь при $0^\circ C$. Осадок растворяют в 50 мл хлороформа и кислоту удаляют экстракцией с 0,1 М $NaOH$. После высушивания над сульфатом натрия хлороформный раствор выдерживают трое суток при $-12^\circ C$. Кристаллы пероксида бензоила удаляют фильтрованием. В фильтрат добавляют метанол для высаживания пероксикарбоната; т. пл. $56-58^\circ C$.

В табл. 34 приведены сведения о синтезированных ацилпероксикарбонатах.

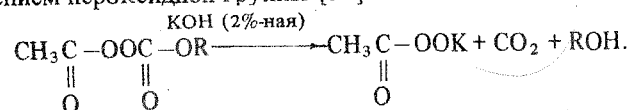
ИК-спектры ацетилпероксиалкил(арил)карбонатов [33] подтверждают их строение. Интенсивные полосы поглощения $1160-1168$ и 1240 см^{-1} относятся к колебаниям CH_3-C и ацетатной групп. Наличие фрагмента $CH_3OC(O)-$ в ацетилпероксиметилкарбонате подтверждают полосы 1437 и 762 см^{-1} . Частоты в области $1800-1820$, $1782-1810$, $995-1000$, $923-933$ и $840-845 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям в группе $C-OO-C(=O)-$.

Ацилпероксикарбонаты растворимы в эфире, бензоле, ацетоне, спиртах, углеводородах; при контакте с концентрированной серной кислотой бурно разлагаются, при действии тепла и трения на чистые вещества многие из них разлагаются со взрывом.

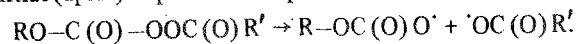
Гидролиз в присутствии уксусной кислоты О-арилпроизводных, как показано на примере бензоилперокси-*n*-крезилкарбоната и пероксибензоилперокси-2-диметилфенилкарбоната, гидролизуются в присутствии уксусной кислоты с образованием диарилкарбоната [42]:



Щелочной гидролиз ОО-ацетил-О-алкилкарбонатов происходит с сохранением пероксидной группы [33]:

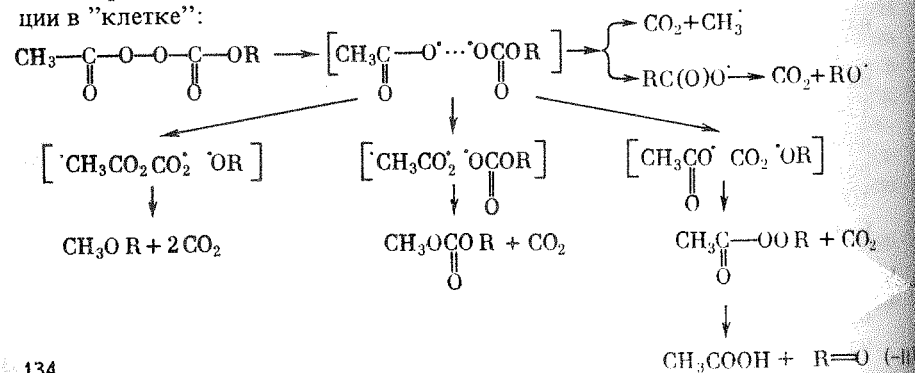


Термический распад ацилпероксиалкил(арил)карбонатов в органических растворителях протекает формально по кинетическому закону реакций первого порядка до больших глубин превращения. Согласно данным Г.А. Разуваева, В.А. Додонова и их сотрудников [31–33, 39–42], термический распад ацилпероксикарбонатов происходит с первоначальным гомолизом одной пероксидной связи с образованием ацилокси- и алкил(арил)карбонатных радикалов:



Ацилоксирадикалы значительно быстрее, чем алкил(арил)карбонатные радикалы, декарбоксилируются, поэтому в присутствии непредельных соединений выход CO_2 на 1 моль разложившегося пероксида снижается в основном за счет присоединения радикалов R-OC(O)O^\cdot . Так, выход CO_2 на 1 моль разложившегося пероксида в среде циклогексана составил при термолитзе ацетилпероксиизопропилкарбоната 1,25 и ацетилпероксициклогексилкарбоната 1,36 моля. Разложение этих пероксидов в среде циклогексана идет с выделением 0,76 моля CO_2 на 1 моль пероксида, при этом в продуктах найдены ацилциклогексилкарбонаты (0,60–0,63 моля) и циклогексилацетат (0,12–0,14 моля на 1 моль распавшегося пероксида).

На основании установленного состава продуктов и данных химической поляризации ядер первые стадии гомолиза ацетилпероксикарбонатов можно изобразить следующей схемой, где в квадратных скобках указаны реакции в "клетке":



Удельный вес продуктов реакций в "клетке" при термолитзе бензоилпероксикарбонатов существенно ниже; при фотохимическом разложении распад ацилпероксикарбонатов происходит по аналогичной схеме.

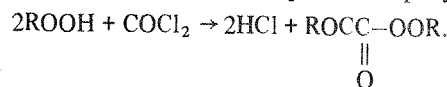
Ацилпероксикарбонаты эффективно инициируют полимеризацию хлористого винила, метилметакрилата, стирола при 30–60° С. При использовании бензоилпероксифенилкарбоната и бензоилперокси-*n*-крезилкарбоната на первой стадии разложения они эффективно инициируют полимеризацию хлористого винила, однако на больших глубинах инициирующая активность существенно снижается за счет образования ингибиторов AgO и AgOH . Суммарная энергия активации полимеризации хлористого винила для бензоилпероксициклогексилкарбоната и бензоилпероксиизопропилкарбоната равна соответственно 61,9 и 62,1 кДж/моль, а при полимеризации метилметакрилата ацетилпероксициклогексилкарбонатом 69 кДж/моль. Конечная вязкость полимеров, полученных с применением ацилпероксикарбонатов, близка к вязкости полимеров, выпускаемых промышленностью, с другими инициаторами.

Под действием свежесозданного порошка меди и солей одновалентной меди распад ацетилпероксиизопропилкарбоната в среде циклогексана существенно ускоряется [33]. При этом происходит перенос электрона с образованием алкилкарбонатного радикала и соли типа R-OC(=O)OCuCl , которая далее распадается с образованием диалкилкарбоната, CuCl_2 и CuCO_3 .

Дипероксикарбонаты

Методы получения

Диалкилдипероксикарбонаты $(\text{R-OO})_2\text{C=O}$ получают [8,9, 43] действием гидропероксидов на фосген в присутствии оснований:



Ди-*трет*-бутилдипероксикарбонат. 0,1 моля фосгена, постепенно испаряя его из охлажденной ловушки, вводят в смесь 0,2 моля гидропероксида *трет*-бутила, 0,2 моля пиридина и 100 мл петролейного эфира, охлаждаемую льдом с солью. После 30 мин выдержки реакционной смеси при 0° С в нее добавляют 100 мл холодной воды, органический слой отделяют, продукт промывают водой и сушат над сульфатом натрия. Растворитель отгоняют в ротормном испарителе под вакуумом при комнатной температуре, остаток перегоняют. Выход 44%, т. кип. 48° С/0,3 мм рт.ст. [42]. Дипероксидкарбонат взрывает при испытании на чувствительность к удару, разлагается с выделением газа при нагреве до 86–88° С.

Синтез дипероксикарбонатов из фосгена и гидропероксидов 1-этил-1-метила и 2,2-диметилгексила осуществляли [43], вводя гидропероксид в смесь фосгена и пиридина с добавлением небольшого количества гептана при 0° С с выходом дипероксикарбонатов около 60%. Гидропероксид кумила добавляли к толуольному раствору. После 4 ч взаимодействия при 10° С толуольный раствор промывали водой и сушили над сульфатом нат-

рия. После удаления растворителя выделен дикумилдипероксикарбонат с выходом 45%. Аналогично в толуоле с выходом 75% получен дипероксикарбонат из 1,1,3,3-тетраметилбутилгидропероксида; в ИК-спектре продукта наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонильной группы в области 1818–1786 см⁻¹.

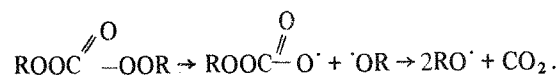
Дициклогексилдипероксикарбонат. 2 г циклогексилгидропероксида растворяли в 10 мл толуола и охлаждали до 0° С, добавляли 35 мл холодного 5%-ного водного раствора NaOH и затем вводили по каплям в течение 30 мин 10 мл 20%-ного раствора фосгена в толуоле. Реакционную смесь при перемешивании выдерживали 4 ч при 0–5° С, отделяли органический слой, промывали дважды ледяной водой; выход 45%. В ИК-спектре дипероксикарбоната отмечена интенсивная карбонильная полоса в области 1852–1786 см⁻¹.

Аналогично дициклогексилдипероксикарбонату получен и ди (*n*-метокси- α -метилбензилперокси) карбонат с выходом 27%.

Термолиз и применение

Дипероксикарбонаты нашли применение для инициирования радикальной полимеризации этилена под высоким давлением, стирола, метилметакрилата и винилацетата.

Разложение ди-*трет*-бутилдипероксикарбоната в растворе происходит по мономолекулярному закону до глубины 80% (табл. 35) [42]. При этом распад молекулы осуществляется в две стадии; CO₂ выделяется не в результате одновременного разрыва двух связей, а при деструкции радикала



В продуктах распада ди-*трет*-бутилдипероксикарбоната найден гидропероксид *трет*-бутила, что, наряду с количественным выходом CO₂ в отсутствие акцепторов радикалов и снижением выхода CO₂ при добавлении

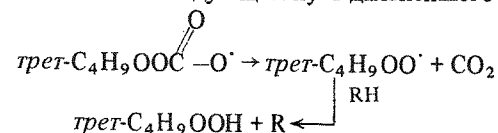
Таблица 35

Термический распад ди-*трет*-бутилдипероксикарбоната

Начальная концентрация, М	Растворитель	<i>t</i> , °С	<i>k</i> ₁ · 10 ⁵ , с ⁻¹	Начальная концентрация, М	Растворитель	<i>t</i> , °С	<i>k</i> ₁ · 10 ⁵ , с ⁻¹
0,0534	Хлорбензол*	99,95	6,76	0,0494	Толуол	99,95	6,83
0,0610	„	120,1	60,5	0,0881	Кумол	99,95	6,72
0,1736	о-Дихлорбензол	120,1	59,8	0,0752	Диизопропиловый эфир	99,95	27,6

* В хлорбензоле $\Delta H_{\text{расп}}^{\ddagger} = 133$ кДж/моль, $\Delta S^{\ddagger} = 29,7$ Дж/моль · град.

транс-стильбена с одновременным образованием стильбендиолкарбоната, показывает на следующий путь дальнейшего распада [42]:



Увеличение скорости распада в диизопропиловом эфире—результат индуцированного радикалами из растворителя распада дипероксикарбоната.

Пероксидикарбонаты

Методы получения

Первый представитель этой группы пероксикарбонатов был синтезирован Х.Виландом с сотр. [45] действием мелко измельченного Na₂O₂ на раствор этилхлорформата в хлороформе; после отгонки в вакууме хлороформа оставался маслообразный продукт, содержащий 80–88% диэтилпероксидикарбоната. Авторы отмечали, что в отсутствие хотя бы следов влаги в реагентах синтез не происходил и для ускорения они добавляли по каплям воду.

В 1945 г. был выдан первый патент [46] и затем на фирме "Pittsburg Plate Glass Co." (теперь "PPG Industries") (США) организовано первое промышленное производство диалкилпероксидикарбонатов.

Диизопропилпероксидикарбонат. Водный раствор 0,55 моля пероксида натрия, полученного введением водного 27,4%-ного раствора H₂O₂ к охлажденному раствору 44 г (1,1 моля) NaOH в 300 мл воды, добавляют по каплям к 1 молю интенсивно перемешиваемого изопропилхлорформата, охлажденного смесью льда с солью, поддерживая температуру смеси 6–10°С. После смешения реагентов реакцию массу перемешивают еще полчаса. Затем органический слой отделяют, промывают охлажденной до 5–10°С водой до отсутствия Cl⁻ в промывных водах и сушат над сульфатом натрия при охлаждении до 5–10°С. Продукт плавится при 9–10°С. Выход 81–89% [8]. При синтезе твердых пероксидов добавляют растворитель, который затем удаляется отмывкой водой или под вакуумом. Этим методом были получены многие пероксидикарбонаты, характеристики которых, согласно [8], с учетом уточнений [52], приведены в табл. 36, где приведены также температуры начала бурного разложения пероксидов при нагревании, из величин которых видно, что все они весьма термонестабильны, многие из них разлагаются со взрывом.

При проведении синтеза в гетерофазной системе эфир—вода установили [46], что сушка раствора пероксидикарбоната над хлористым или серно-кислым кальцием может привести к взрыву, поэтому в качестве осушающих средств рекомендованы безводные углекислые соли калия или натрия.

При синтезе замещенных дициклогексилпероксидикарбонатов [47] в качестве эмульгатора для лучшего межфазного контакта добавляют 7-этил-2-метилундецил-4-сульфат натрия, а при синтезе твердых 2-алкил-2-фенилзамещенных диалкилпероксидикарбонатов [48] добавляют несколько капель метилтрикаприламмонийхлорида.

Синтез дициклододецил пероксидикарбоната [49] и других пероксиди-

Таблица 36

Свойства пероксидикарбонатов $R-O-C(O)-OOC(O)-O-R$

R	Выход, %	Т.пл., °C	Т.разл., °C	d_4^{15}	n_D^{20}
Метил	43* ¹		54		1,4065* ²
Этил	69			1,139	1,4091* ²
n-Пропил	75	-58		1,180	1,4034
изо-Пропил	78	8-9		1,044	1,4129
n-Бутил	73		44	1,042	1,4118
изо-Бутил	71		46	1,051	1,412
втор-Бутил	70	-64	45	1,038	1,4202
втор-Амил	70		53-54		
Неопентил	67* ³	46	65-70		
2-Этилгексил	79		49	1,032	1,4366
Децил	59	15-17	49-50		
Лаурил	76	28-30	53-55		1,434
Аллил	46		см.* ⁴		
Циклогексил	70	46	65		
Бензил	65	101-102	101-102		1,4250
2-Метоксиэтил	28		34* ⁴		1,4266
1-Карбэтоксизтил	27				1,4582
2-Хлорэтил	79* ³		40-45		
2-Карбамоилоксиэтил	58	см.* ⁵	99-100		
2-Нитробутил	85* ³	50	101		
2-Нитро-2-метилпропил	78* ⁶	101	101		

*¹ В бензольном растворе.*² n_D^{22} .*³ Синтез в эфире.*⁴ Взрывается.*⁵ Твердый при комнатной температуре.*⁶ Синтез в этилацетате.

карбонатов [50] проводят, используя раствор хлорформата в изопропиловом спирте; введением щелочи порциями в смесь хлорформата с H_2O_2 обеспечивают уменьшение побочной реакции гидролиза хлорформита в щелочной среде. В этом случае целесообразно контролировать щелочность среды с помощью pH-метра.

27,7 г (0,1 моля) циклододецилхлорформата растворяют в 40 мл изопропилового спирта. В полученный раствор добавляют 4,1 г (0,06 моля) 50%-ного водного раствора H_2O_2 , поддерживая температуру $20 \pm 2^\circ C$. При этой же температуре с перемешиванием выдерживают 20 мин реакционную смесь после введения реагента. Затем вводят 20,2 г водного 20%-ного раствора NaOH в течение 20 мин. Образовавшуюся смесь подогревают до $30 \pm 2^\circ C$, выдерживают ее при этой температуре 2 ч, после чего выливают в 800 мл холодной воды. Полученный осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и метанолом. Выход сырого продукта 89,1%. После перекристаллизации из этилацетата получают дициклододецилпероксидикарбонат с температурой плавления (разл.) $78^\circ C$; $\nu_{C=O} = 1790$ и $\nu_{O=O} = 895 \text{ см}^{-1}$.

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную мешалкой и электродом pH-

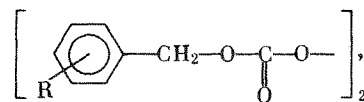
метра, вводят 96,3 г (0,5 моля) 2-этилгексилхлорформата, 65,1 г 14,1%-ного водного раствора H_2O_2 (0,27 моля H_2O_2) и 9,63 г изопропанола. Затем в охлаждаемый ледяной водой реактор при интенсивном перемешивании добавляют 81 г 25,7%-ного водного раствора NaOH (0,52 моля), поддерживая температуру не выше $15^\circ C$. После добавления NaOH смесь дополнительно выдерживают 30 мин, отделяют органическую фазу, продукт промывают холодной водой и сушат над Na_2CO_3 ; в результате бис-(2-этилгексил)пероксидикарбонат получают 99,3%-ной чистоты.

В последнее время широкое применение нашел относительно термоустойчивый дицетилпероксидикарбонат [51]: за 20 дней при $40^\circ C$ он разлагается лишь на 4%, тогда как в этих же условиях дициклогексилпероксидикарбонат разлагается полностью за 36 ч. Синтезируют его, согласно [53], следующим образом.

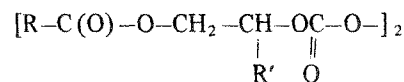
В колбу на 1 л наливают 500 мл воды, содержащей 32 г NaOH; при температуре $30^\circ C$ вводят 40 г 35%-ного водного раствора H_2O_2 ; по каплям при интенсивном перемешивании в течение 20 мин добавляют 150 г цетилхлорформата, после полуторачасовой выдержки отделяют целевой продукт на фильтре и перекристаллизовывают с CCl_4 . Полученный пероксид 98%-ной чистоты.

Ряд пероксидикарбонатов, содержащих пероксидалькильные группы $[R-OO-R'-OC(O)-O-]_2$, синтезированы действием 2-трет-бутилпероксиэтилхлорформата, 2-трет-бутилпероксиизопропилхлорформата или 2-кумилпероксиэтилхлорформата в серном эфире на водный раствор Na_2O_2 [54]. Эти пероксиды при комнатной температуре — жидкости, растворимы в ацетоне, бензоле, серном эфире; при нагревании взрываются.

В.С.Этлис и сотр. [55, 56] синтезировали и исследовали замещенные бензилпероксидикарбонаты

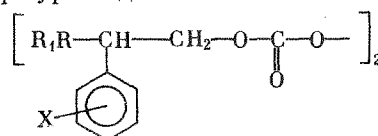


бис-[алкил (арил) оксизтокс (пропокси) этил (пропил)] пероксидикарбонаты [57] и бис-(ацилоксиалкилен) пероксидикарбонаты



[58, 59] (табл. 37).

Описано [60, 61] получение смеси симметричных и несимметричных пероксидикарбонатов в результате совместного действия двух алкилхлорформатов на водный раствор H_2O_2 , KOH и K_2CO_3 . Эти комбинации пероксидикарбонатов успешно инициируют полимеризацию винилхлорида и других мономеров. Относительно стабильные твердые при комнатной температуре соединения типа



описаны в [62].

Таблица 37

Синтез и свойства пероксидикарбонатов $[R-O-O(O)-O-]_2$

R	Выход, %	Т.пл., °C, n_D^{20}	Термолитиз*1 0,01 М раствора в бензоле		
			t, °C	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$k_{инд} \cdot 10^4$, л ^{1/2} · моль ^{-1/2} · с ⁻¹
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	—	—	65	2,5	10
n-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	69	69	65	2,7	10
n-(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	66	64	65	2,4	40
m-(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	60	42	65	2,1	20
o-(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	45	52	65	1,9	—
n-Br-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	78	101	65	2,5	30
o-Br-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	69	74	65	2,3	30
CH ₃ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₂ -	81	1,4378	60	1,2	80
C ₆ H ₅ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₂ -	62	1,5143	65	0,9	27
C ₆ H ₅ -CH ₂ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₂ -	57	1,5143	65	1,0	117
C ₆ H ₅ CH ₂ -(O-CH ₂ CH ₂) ₂ -	45	1,5047	65	1,1	9,5
CH ₃ C(O)-	63	—	55	3,6	—
C ₆ H ₅ C(O)-	57	—	55	3,1	—
n-C ₅ H ₁₁ C(O)-	65	—	55	2,9	—
n-C ₆ H ₁₃ C(O)-	68	—	55	2,4	—
n-C ₇ H ₁₅ C(O)-	70	—	55	2,3	—
n-C ₈ H ₁₇ C(O)-	83	—	—	2,26	—

*1 Согласно уравнению $k_{эф} = k_1 + k_{инд} \sqrt{[П]_0}$, (П — пероксид).

*2 Т.пл., °C.

*3 n_D^{20} .*4 Время полураспада $\tau_{1/2}$, ч.

Например, ди(2-метил-2-фенилпропил)пероксидикарбонат синтезирован действием хлорформата, разбавленного изопропанолом, на H₂O₂ с последующим постепенным введением 50%-ного водного раствора NaOH; выход продукта 68,6%, т.пл. 59–60°C. При хранении в течение четырех недель при 30°C содержание O_{акт} в продукте снизилось лишь с 4,05 до 3,95%.

Оценена скорость превращения ряда амилхлорформатов в диалкилпероксидикарбонаты в условиях обычной методики их синтеза в присутствии бензола при 25–30°C [63]. Оказалось, что чем ниже молекулярная масса алкильного заместителя, тем больше скорость реакции и выше конверсия, что согласуется с увеличением индукционного эффекта (σ^*) в этом же ряду, т.е. лимитирующей стадией этой реакции является атака анионом O₂²⁻ углерода карбонильной группы хлорформата

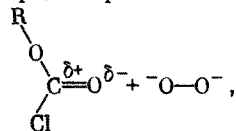


Таблица 38

Растворимость пероксидикарбонатов (мас.%)

Растворитель	Растворимость $[R-OC(O)-O-]_2$ при R							
	4-трет-бутилциклогексил			циклогексил			изопропил	цетил
	0°C	20	30	-10	0	20	0	20°C
Метанол	1		2,3				0	
Этанол		1,3					73,5	
Ацетон	13,3 (10°)	20	31,6					8,2
Метилэтилкетон	24,7		31,4	42	44	59	> 80	8,8
Гексан		11,7		> 1,8*1	2,9*1		86,6	
Бензол	29	47 (10°)	49		50*2		88,5*2	
CCl ₄	21		21,5		27	47	> 50	22,1
CHCl=CCl ₂	24,5	33			44*3	62*3	88,6	6,5*3
Этилацетат	16,3		32,3				80	2,8
Диметилфталат		6,5					70	
Дибутилфталат	9,2	14,1		19,2	22	50	68	
Метилметакрилат	19,8	25			37	57	50	4,5
Вода		~0,03*4					0,04*4	0,4*4

*1 В изододекане.

*2 В толуоле.

*3 В 1,2-дихлорэтано.

*4 Растворимость в г/кг при комнатной температуре.

Таблица 39

Структурные параметры пероксидов

Соединение	Двугран- ный угол C-OO-C, град	Угол C-O-O, град	Длина связи O-O, А	Литера- тура
	90,0 (2)	109,0 (3)	1,433 (2)	[149]
	86,7 (4)	107,0 (2); 110,6 (2)	1,462 (3)	[150]
HOON	120*	102,7 (3)	1,453 (7)	[151]
(CH ₃) ₃ C-OO-C(CH ₃) ₃	164,0 (4)	106,7 (2)	1,478 (3)	[152]

* Из анализа расчетных и литературных данных.

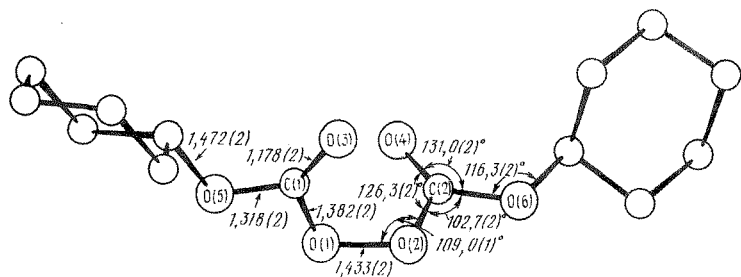


рис. 36. Геометрия молекулы дициклогексилпероксидикарбоната
Атомы водорода опущены, пронумерованы атомы углерода и кислорода
интимального фрагмента молекулы; длина связей в Å

константа скорости которой должна возрастать с увеличением электроно-
цепторной способности радикалов R.

В промышленном масштабе производство пероксидикарбонатов во мно-
гих странах переведено на непрерывную технологию. В этой связи предла-
гают схемы [64–66], включающие каскад из двух и более последовательно
соединенных реакторов с мешалками, за которыми следуют центрифуги
для отделения продукта. В реакторах рекомендуют [67] непрерывно конт-
ролировать не только температуру, но и pH, поддерживая ее предпочтитель-
но в области 10,5–12,5.

Для очистки пероксидикарбонаты подвергают перекристаллизации. Для
этого можно, растворив в ацетоне (50 г в 100 мл растворителя), высадить
пероксид добавлением 70–80 мл ледяной воды и после выдержки в холо-
дильнике 1–2 ч отфильтровать выпавшие кристаллы, промыть охлажден-
ным метанолом и высушить в вакуум-эксикаторе [68, 69]. Очищают пер-
оксидикарбонаты и многократной перекристаллизацией из метанола (раст-
ворение при комнатной температуре, осаждение при охлаждении до ~15–
20°С) и из других растворителей. Растворимость пероксидикарбонатов
в основных растворителях приведена в табл. 38 [70].

Структура пероксидикарбонатов была исследована на примере дицикло-
гексилпероксидикарбоната [149]. Он образует моноклинные кристаллы
с параметрами элементарной ячейки $a = 13,640(4)$, $b = 5,428(2)$, $c =$
 $= 20,785(6)$ Å, $\beta = 109,33(3)^\circ$. Структурные параметры молекулы изобра-
жены на рис. 36.

Сравнение геометрических параметров дициклогексилпероксидикарбо-
ната с другими пероксидными соединениями (табл. 39) показывает, что,
в отличие от других типов пероксидов, у пероксидикарбонатов существен-
но короче длина O–O-связи, что обусловлено дополнительным влиянием
атомов кислорода O(5) и O(6) (см. рис. 36).

Химический анализ

Для определения пероксидикарбонатов, как и других типов перокси-
карбонатов, в технических продуктах и в растворе используют обычные
иодометрические методики [71]. При этом следует иметь в виду, что реак-
ция с KJ или NaJ идет быстро и при комнатной температуре завершается
за 10–15 мин. В качестве растворителей при анализе можно использовать

уксусную кислоту или уксусный ангидрид. Можно рекомендовать следующую
методику иодометрического анализа.

В коническую колбу с пробкой вводят 20 мл ледяной уксусной кисло-
ты; через нее пропускают CO₂, используя тонкую стеклянную трубку,
опущенную в колбу до дна. Образец вводят в токе CO₂. Через 2–5 мин до-
бавляют 2 г KJ (лучше в виде концентрированного водного раствора). Вво-
дят в колбу образец, содержащий 10–20 мг активного кислорода, закрыва-
ют колбу и перемешивают. Оставляют в темноте на 10 мин и добавляют
50 мл H₂O. Титруют выделившийся иод 0,1 или 0,05 N водным раствором
тиосульфата. В конце титрования добавляют 3 мл раствора крахмала и тит-
руют до исчезновения голубой окраски.

Пероксидикарбонаты, как и другие реакционноспособные пероксиды,
могут определяться колориметрически с использованием различных лейко-
оснований, фенолов, аминов и других, образующих при окислении окрашен-
ные соединения [71, § 1.3.12]. Предложено [72] для определения низких
концентраций дициклогексилпероксидикарбоната использовать N,N'-ди-
β-нафтил-п-фенилендиамин.

Газовая хроматография применена для анализа продуктов разложения
бис-(2-этилгексил) пероксидикарбоната [73], дициклогексилпероксиди-
карбоната [13, 74].

Термолиз

Термическое разложение исследовано для многих пероксидикарбонатов
как в свободном состоянии для оценки стабильности при хранении, так и
в растворах. В растворе распад пероксидикарбонатов, как и родственных
им по строению диацилпероксидов [3, глава 5], протекает с существенным
вкладом индуцированного распада. При этом вклад реакций индуцирован-
ного разложения снижается в растворителях, обладающих реакционноспо-
собными по отношению к радикалам атомами водорода, и, очевидно, в при-
сутствии ингибиторов и мономеров.

Кинетика расхода пероксидикарбонатов при их термолизе в растворе
удовлетворительно описывается кинетическим уравнением, предложенным
К.Нозаки и П.Бартлеттом [75] и В.Кассом [76] при изучении термолиза
пероксида бензоила:

$$-\partial [c_{\text{п}}]/\partial t = k_1 [c_{\text{п}}] + k_{\text{инд}} [c_{\text{п}}]^{3/2} = k_{\text{эф}} [c_{\text{п}}],$$

где $k_{\text{эф}} = k_1 + k_{\text{инд}} [c_{\text{п}}]^{1/2}$; $c_{\text{п}}$ — концентрация пероксида; k_1 — константа
скорости мономолекулярного распада; $k_{\text{инд}}$ — константа скорости инду-
цированного распада.

В интегральном виде кинетика индуцированного распада описывается
уравнением

$$\ln \frac{k_1/k_{\text{инд}} + [c_{\text{п}}]^{1/2}}{[c_{\text{п}}]^{1/2}} - \ln \frac{k_1/k_{\text{инд}} + [c_{\text{п}}]_0^{1/2}}{[c_{\text{п}}]_0^{1/2}} = \frac{k_1 t}{2}.$$

Согласно этому уравнению независимо от величины начальной концент-
рации при одинаковых временах распада левые и правые части уравнений
одинаковы. Для двух опытов по разложению пероксида с различающимися
начальными концентрациями $[c_{\text{п}}]_0$ и $[c_{\text{п}}]_0'$ в каждый момент времени t

будет иметь место равенство

$$1/[c_{\Pi}']^{1/2} = A [c_{\Pi}'']^{1/2} + (A - 1)/a,$$

где A — константа. Тогда из линейной зависимости $1/[c_{\Pi}']^{1/2} - 1/[c_{\Pi}'']^{1/2}$ для одинаковых последовательно взятых моментов времени t' и t'' можно найти $a = k_1/k_{\text{инд}}$.

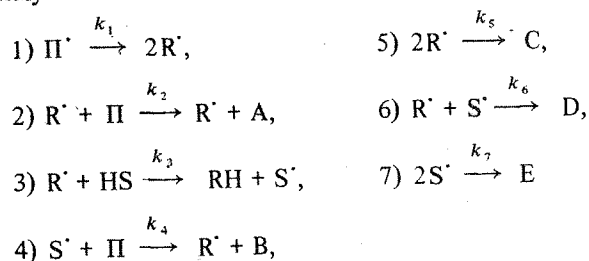
Отношение продуктов, образовавшихся по маршруту мономолекулярного распада (Пр_M), к общему выходу продуктов ($\text{Пр}_{\text{сум}}$) при полном разложении пероксида:

$$\gamma = \frac{\text{Пр}_M}{\text{Пр}_{\text{сум}}} = \frac{2k_1}{k_{\text{инд}} \sqrt{[c_{\Pi}]_0}} \left[1 - \frac{k_1}{k_{\text{инд}} \sqrt{[c_{\Pi}]_0}} \ln \left(1 + \frac{k_{\text{инд}} \sqrt{[c_{\Pi}]_0}}{k_1} \right) \right]$$

В качестве примера приведем величины k_1 , a и γ для распада дициклогексилпероксидикарбоната в толуоле при 50°C [74]:

Давление, кг/см ²	$[c_{\Pi}]_0$, М	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5$, с	$k_1 \cdot 10^5$, с	a , М ^{1/2}	γ
1	0,02	2,4	2,06	0,75	0,89
1	0,2	3,3			0,72
5000	0,02	0,64			0,86
5000	0,2	0,84	0,46	0,41	0,67

Следует иметь в виду, что если принять общую формально-кинетическую схему



(где П — пероксид; HS — растворитель; A, B, C, D, E — стабильные продукты; R* и S* — радикалы соответственно из пероксида и растворителя), то приведенное выше кинетическое уравнение может быть получено в двух случаях.

I. При исключении реакций с растворителем и с рекомбинацией только по реакции 5 с использованием метода квазистационарных концентраций промежуточных радикальных продуктов получим уравнение

$$-\partial [c_{\Pi}]/\partial t = k_1 [c_{\Pi}] + k_2 \sqrt{k_1/k_5} [c_{\Pi}]^{3/2}.$$

II. Если термоллиз проводят в растворителе, молекулы которого не инертны по отношению к радикалам, и реакции 4 и 7 дают основной вклад в скорость индуцированного разложения и обрыва, то уравнение для скорости термоллиза пероксида примет вид

$$-\partial [c_{\Pi}]/\partial t = k_1 [c_{\Pi}] + k_4 \sqrt{k_1/k_7} [c_{\Pi}]^{3/2}.$$

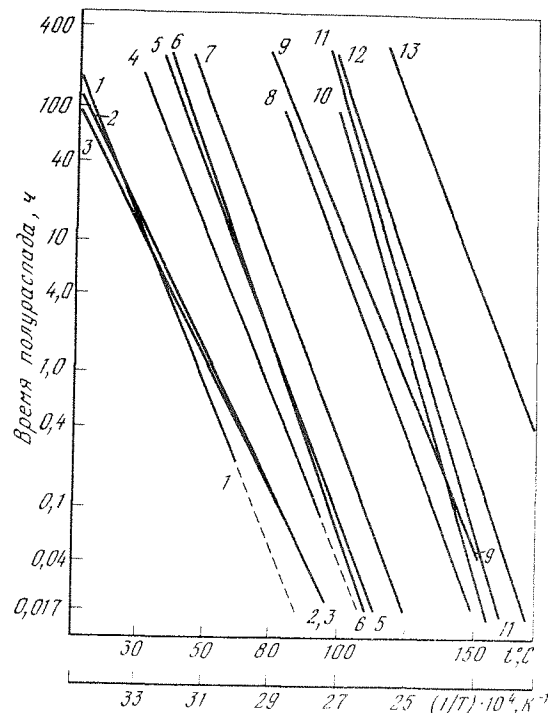


Рис. 37. Температурная зависимость времени полураспада пероксидов в расплавленных бензольных растворах

1 — диизопропилпероксидикарбонат; 2 — ди-*n*-пропилпероксидикарбонат; 3 — ди-*втор*-бутилпероксидикарбонат; 4 — *трет*-бутилпероксиивалат; 5 — пероксидлаурила; 6 — пероксид каприла; 7 — пероксид бензоила; 8 — *трет*-бутилпероксиизопропилкарбонат; 9 — пероксид метилэтилкетона; 10 — пероксид кумила; 11 — гидропероксид *трет*-бутила; 12 — пероксид *трет*-бутила; 13 — гидропероксид кумола [77]

Если же первоначально образующиеся радикалы R* быстро вымениваются на S* по реакции 3 и реакция обрыва происходит главным образом по реакции перекрестной рекомбинации 6, то соответственно

$$-\partial [c_{\Pi}]/\partial t = k_1 [c_{\Pi}] + (k_1 k_2 k_4/k_6)^{1/2} [\text{HS}]^{1/2} [c_{\Pi}].$$

Последний случай возможен, если сам радикал R* или образующийся из него радикал достаточно стабилен и накапливается в больших концентрациях. Последний случай будет имитировать кинетически простой мономолекулярный распад.

На рис. 37 [77] сопоставлены времена полураспада основных типов пероксидов. Видно, что пероксидикарбонаты обладают наибольшими скоростями распада и соответственно при использовании в качестве источников радикалов могут применяться при наиболее низких температурах. В табл. 40 [52] приведены кинетические параметры термоллиза ряда пероксидикарбонатов.

Наиболее детально изучен термоллиз диизопропил- [8, 46, 78–80] и дициклогексилпероксидикарбонатов [13, 72–74, 81–85]. Термический

Т а б л и ц а 40
Распад пероксидкарбонатов $[R-OC(O)-O-]_2$ в бензоле при 40° С

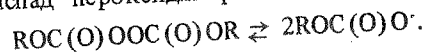
Распад пероксидикарбонатов [C ₂ O ₄] ²⁻ и [C ₂ O ₄] ²⁻ в метаноле							
R	Начальная концентрация c ₀ , М						E _a ^{*1} , кДж/моль
	0,02		0,05		0,10		
	k _{эф} , ч ⁻¹	τ ½, ч	k _{эф} , ч ⁻¹	τ ½, ч	k _{эф} , ч ⁻¹	τ ½, ч	
CH ₃	0,0502	13,8	0,0505	13,7	0,0533	13,0	122,6 (0,1)
C ₂ H ₅	0,042	16,5	0,0555	12,5	0,0793	8,7	
n-C ₃ H ₇	0,0449	15,4	0,0570	12,2	0,0703	9,9	125,9 (0,05)
изо-C ₃ H ₇	0,0464	14,9	0,0592	11,7	0,0735	9,4	125,1 (0,05)
n-C ₄ H ₉	0,0449	15,4	0,0570	12,2	0,0710	9,9	120,9 (0,1)
изо-C ₄ H ₉	0,0431	16,1	0,0535	13,0	0,0650	10,7	
втор-C ₄ H ₉	0,0479	14,5	0,0627	11,1	0,0794	8,7	113 (0,1) *2
втор-C ₅ H ₁₁	0,0464	14,9	0,0567	12,2	0,0686	10,1	
n-C ₁₀ H ₂₁	0,0451	15,4	0,0578	12,0	0,0718	9,7	
C ₆ H ₅ CH ₂	0,0499	13,9	0,0572	12,1	0,0653	10,0	
цикло-C ₆ H ₁₁	0,0450	14,4	0,0591	11,7	0,0747	9,3	110,5 (0,05)
2-Этилгексил	0,0320	21,6	0,0390	17,8	0,0469	14,8	128,5 (0,05)

*1 В скобках приведены значения начальных концентраций пероксида в М.
*2 В уайт-спирите.

Т а б л и ц а 41
Объемные эффекты активации распада дициклогексилпероксидкарбоната в растворе при 50° С

c_0 , М	Растворитель	ΔV_0^\ddagger , см ³ /моль	c_0 , М	Растворитель	ΔV_0^\ddagger , см ³ /моль
0,200	Толуол	10,9	0,200	Бензол	11,5
0,040	"	11,3	0,200	Ацетонитрил	10,9
0,020	"	11,4	0,020	"	10,7

распад пероксидкарбонатов начинается с разрыва пероксидной связи:



Образовавшийся радикал частично обратно рекомбинирует в "клетке" растворителя с образованием исходного пероксида, что подтверждают опыты по разложению дициклогексилпероксидкарбоната [74] под высоким давлением (табл. 41), в результате которых найдено высокое значение объемного эффекта активации ΔV_0^\ddagger , равное ~ 11 см³/моль, что существенно выше значения 3–5 см³/мин, характерного для процессов с простым гомолитическим разрывом одной связи: O–O или какой-либо другой. Дальнейшие реакции алкилоксикарбоксирадикалов определяют кинетику и состав продуктов термоллиза пероксидкарбоната. Сравнение их времени жизни с таковым для ацилоксирадикалов [86], определенное по коэф-

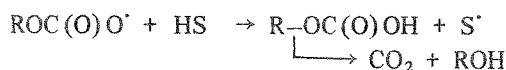
фициентам поляризации ядер продуктов термоллиза пероксидов [86]

Радикал	Время жизни радикала, с
CH ₃ C(O)O [·]	$6 \cdot 10^{-10}$
(CH ₃) ₂ CH–OC(O)O [·]	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$
CH ₃ OC(O)O [·]	$(10 \div 5) \cdot 10^{-9}$

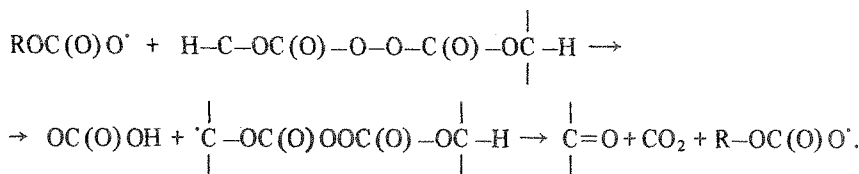
показывает на их относительно высокую стабильность в растворе по отношению к процессу декарбоксилирования: $R-OC(O)O^\cdot \rightarrow CO_2 + RO^\cdot$. Этим объясняется и легкость захвата $ROCO_2^\cdot$ различными ловушками радикалов, в том числе практически полное отсутствие в продуктах распада CO_2 (т.е. декарбоксилирования) при использовании в качестве растворителя мономеров. Так, в стироле выход CO_2 и спирта при распаде диизопропилпероксидкарбоната резко снизился и обнаружены алкилоксикарбонатные радикалы, присоединенные к стиролу [80].

Аналогичный эффект наблюдался при разложении дициклогексилпероксидкарбоната в метилстироле [13]. Согласно [13, 79], схема основных реакций при распаде пероксикарбонатов включает, кроме гомолиза O–O связи, следующие реакции.

а. Образование и декарбоксилирование моноэфира угольной кислоты:

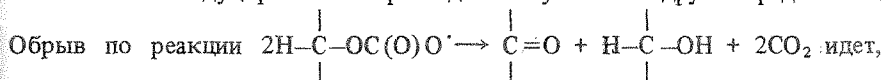


б. Реакции индуцированного разложения исходного пероксидкарбоната:

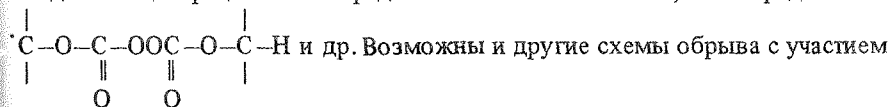


Отрыв вторичного H-атома на стадии индуцированного распада пероксикарбонатов подтверждают исследования химической поляризации ядер продуктов [80].

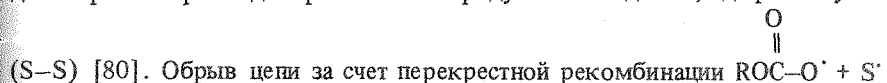
Возможен индуцированный распад и с участием других радикалов.



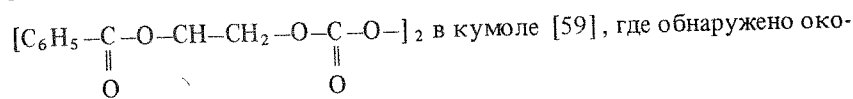
когда концентрация этих радикалов много больше, чем радикалов



радикалов из растворителей, согласно приведенной выше общей схеме. Так, при распаде дициклогексилпероксидкарбоната в толуоле с существенным выходом образуется дибензил (S–S) [13, 74]; при распаде в этилбензоле диизопропилпероксидкарбоната в продуктах найден 2,3-дифенилбутан



зафиксирован при термоллизе



0,8 моля $C_6H_5-C(=O)-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)_2-C_6H_5$ на 1 моль распавшегося пероксида.

При высокой температуре (100°C и выше) декарбоксилирование алкил-оксикарбоксирадикалов происходит в преобладающей степени, поэтому в реакциях продолжения, обрыва и индуцированного распада участвуют главным образом алкоксирадикалы.

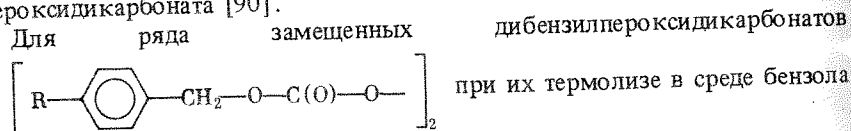
Г.А. Разуваев и Л.М. Терман [81] обнаружили существенное ускорение распада дициклогексил- и дибензилпероксидкарбонатов при переходе от бензола к бензиловому и изопропиловому спиртам в качестве растворителя, что интерпретировано как результат участия спиртов в реакции индуцированного распада. Эти же авторы обнаружили, что добавленный в исходный раствор перкарбоната циклогексанон вовлекается в реакции с образующимися радикалами.

Разложение дифенилпероксидкарбоната в растворе происходит [87, 88] по обычной схеме с образованием фенола и углекислого газа, а также (в среде изопропилового спирта) ацетона и изопропилфенилкарбоната. При термоллизе этого пероксида хотя и образуются свободные радикалы, в том числе и улавливаемые методом "спиновой ловушки", однако инициировать полимеризацию винилхлорида, метилметакрилата и нитрила акриловой кислоты при этом не удается.

Измеряли инициирующую способность пероксидкарбонатов, эффективность генерирования радикалов (f) как долю от максимально возможной величины (2) на 1 моль распавшегося пероксида. Очевидно, что результаты зависели и от условий разложения (растворитель, температура, концентрация и т.д.), и от строения пероксида. Так, при оценке инициирующей активности дициклогексилпероксидкарбоната при его термоллизе в среде этилбензола по его способности инициировать автоокисление этого углеводорода получены следующие данные [89]:

c_0, M	$t, ^\circ C$	$k_{эф. \text{ распада}}, c^{-1}$	Эффективность инициирования окисления
$2 \cdot 10^{-4}$	60	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,68
$6,66 \cdot 10^{-5}$	70	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,72
$5,27 \cdot 10^{-5}$	80	$13,3 \cdot 10^{-4}$	0,73

При попытке использовать стабильные нитрокислые радикалы для оценки f было обнаружено, что они катализируют распад дициклогексилпероксидкарбоната [90].



при 65°C и начальных концентрациях $(3 \div 5) \cdot 10^{-5} M$ были определены [56] величины f с применением стабильного радикала 1,1'-дифенил-2-пикрилгидразида (ДФПГ). Величина f оказалась равной (в скобках R): 0,37 (H); 0,40 (n -(CH₃)₃C); 0,63 (n -(CH₃)₃Si); 0,42 (m -(CH₃)₃Si); 0,34 (o -(CH₃)₃Si); 0,43 (n -Br); 0,44 (o -Br).

При оценке результатов с ДФПГ, однако, следует иметь в виду способность ДФПГ реагировать с Н₂ при определении концентрации пероксида [91] и возможное образование из него сложной гаммы продуктов взаимодействия с радикалами из пероксида, что, например, наблюдали авторы [92].

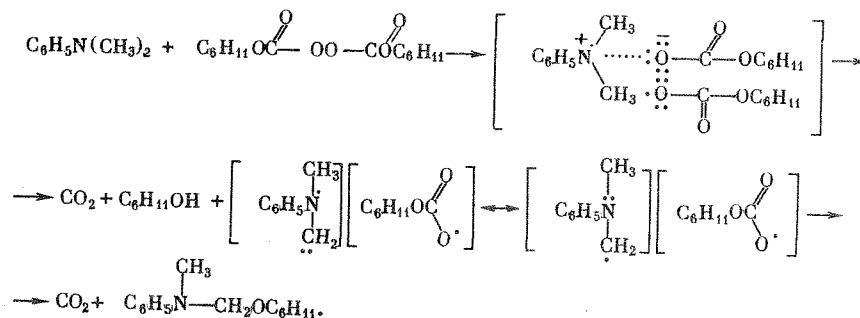
Добавки мооядерных фенолов не меняли, а добавки нафтола увеличили скорость термоллиза ряда пероксидкарбонатов в растворе [93]. Реакции, идущие при взаимодействии пероксидкарбонатов с аминами, обсуждаются ниже. Поэтому наиболее надежными следует считать оценки инициирующей способности пероксидкарбонатов в модельных системах автоокисления или радикальной полимеризации.

Реакции с аминами

Амины взаимодействуют с диацетилпероксидами, ускоряя распад последних [3, с. 318 и сл.]. Реакцию диацетилпероксидов с третичными аминами широко используют для инициирования радикальных процессов [7].

Пероксидкарбонаты в сочетании с аминокислотами, такими, как 3-диметиламинобензоат натрия, нашли применение для инициирования полимеризации стирола и других мономеров при низких температурах [94, 95]. Диизопропилпероксидкарбонат в сочетании с диметиланилином (ДМА) инициировал полимеризацию винилацетата при 20–40°C [96].

При разложении пероксидкарбонатов в присутствии ДМА [97, 98] образуются продукты типа $C_6H_5N(CH_3)CH_2OR$, которые, очевидно, являются продуктом рекомбинации аминометильных радикалов и алкоксирадикалов по следующей схеме, предложенной, в частности, для дициклогексилпероксидкарбоната (ДЦГПК) [97]:



Соответственно при взаимодействии дициклопропилпероксидкарбоната с диметиланилином в бензоле образуются CO₂, (CH₃)₂CHOH и N-изо-

Таблица 42

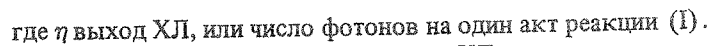
Параметры хемилюминесцентной реакции диметиланилина с дициклогексилпероксидикарбонатом

Параметр	I стадия	II стадия	Метод
k , л/моль · с	0,2–0,3	0,01–0,025	Иодометрический
	0,2–0,3	0,02–0,05	ХЛ
η , квант/экт реакции	10^{-11}	10^{-10}	"
Выход радикалов из клет- ки, %	0,2–0,4		ЭПР

В реакции дициклогексилпероксидикарбонатов с аминами была обнаружена хемилюминесценция (ХЛ), исследование закономерностей которой позволило Р.Ф. Васильеву с сотр. [99—104] выявить новые данные о механизме этой реакции. Авторы установили связь ХЛ с кинетикой реакции. Спектры ХЛ — широкие одиночные бесструктурные линии. При смешении пероксида с амином (при избытке пероксида) ХЛ в начале возрастает и затем, пройдя через максимум, падает. В присутствии активаторов ХЛ (производные антрацена, хелаты РЗЭ) спектры ХЛ совпадают со спектрами активаторов, что указывает на возбуждение активаторов ХЛ в результате переноса энергии.

Наиболее подробно исследована ХЛ системы ДМА—ДЦГПК. Спектральный состав ее ХЛ зависит от концентрации ДЦГПК, кинетика спада ХЛ различна в разных спектральных областях (синей и красной) и с разными активаторами. В случае равных начальных концентраций реагентов интенсивность ХЛ в красной области и с активатором хелатом европия (тристеиноилтрифторацетонат европия с 1,10-фенантролином) уменьшается по закону:

где I_0 — интенсивность ХЛ в начале реакции; α — константа. Этот закон легко получить в предположении, что лимитирующей стадией в последовательности процессов, приводящих к возбуждению эмиттера ХЛ, является взаимодействие амина (А) и пероксида (II):



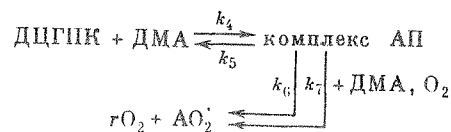
Уравнению (1) для интенсивности ХЛ соответствует следующее уравнение для расходования амина или пероксида (пероксид определяется йодометрически):

Уравнения (1) и (2) хорошо выполняются, и рассчитанные с их помощью константы скорости удовлетворительно согласуются между собой (табл. 42). Однако в избытке пероксида на больших глубинах превращения наблюдаются явные отклонения от простой закономерности (1). Это объясняется

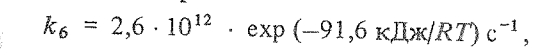
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ \text{P} \end{array} + 2\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}.$$

Продукты типа Р были выделены [97, 98], но не было показано, что этот промежуточный продукт может реагировать с исходным пероксиди-карбонатом. Кинетика расщепления этого продукта при реакции с дицикло-гексилпероксидикарбонатом и возникающая при этом ХЛ хорошо описы-ваются уравнениями (1) и (2), и рассчитанные по этим уравнениям кон-станты скорости близки между собой (см. табл. 41); они на порядок ниже, чем константа скорости первой стадии. Ряд особенностей ХЛ указывает на сложность путей возбуждения ХЛ и на параллельное образование разных типов возбужденных частиц. При этом процессы возбуждения происходят и в клетке (тип II), и частично вне клетки растворителя. Из кинетики убыва сигнала ЭПР введенного в систему стабильного радикала определены эффективность выхода радикалов из клетки ($f = 0,2 \div 0,45\%$) и константа скорости брутто-реакции $k = 0,28 \div 0,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эти значения близки к величинам, полученным по данным ХЛ (см. табл. 41).

В присутствии кислорода вышедшие из клетки радикалы амина и пероксида заменяются на пероксидрадикалы, и эмиттер ХЛ образуется уже в реакциях кислородсодержащих радикалов в объеме, т.е. взаимодействие диметиламина с пероксидкарбонатом выступает в присутствии O_2 как реакция инициирования процесса окисления, и интенсивность ХЛ должна быть пропорциональна скорости реакции амина с пероксидкарбонатом. В этом случае выход ХЛ выше, чем в отсутствие O_2 , и равен $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ квант/акт реакции. В присутствии O_2 реакция ДМА с ДЦГПК идет через промежуточный комплекс по схеме:



(При этом ХЛ в присутствии O_2 происходит в реакциях между радикалами $2AO^{\cdot} \xrightarrow{k_1} AO_2^{\cdot} + r O_2^{\cdot} \xrightarrow{k_2} 2r O_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3}$.) Константы скорости реакций и равновесия в этом процессе:



$$k_7 = 27 \cdot \exp(-14,2 \text{ кДж}/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$K = (k_4/k_5) = 0,23 \cdot \exp(19,2 \text{ кДж}/RT) \text{ М}^{-1}.$$

Эти данные позволяют оценить ускорение разложения пероксидикарбонатов аминами. Если термолиз дициклогексилпероксидикарбоната идет с

Низкий выход радикалов в реакции между диметиланилином и дициклогексилпероксидкарбонатом указывает на то, что образование молекулярных продуктов и донорно-акцепторного комплекса между ними идет по энергетически более выгодному параллельному пути, чем реакция образования радикалов.

Распад дициклогексилперкарбоната в бензоле ускоряется в присутствии Pt, Cu, Hg, Al, Fe, Ni, Ag; при этом состав продуктов совпадает с полученным при термическом распаде, а металл сохраняется в неизменном виде. Дифенил в продуктах не обнаружен. Предполагают, что в присутствии металлов распад ДЦГПК идет на их поверхности, при этом механизм распада не изменяется. Разложение этого же пероксидикарбоната в ледяной уксусной кислоте инициирует радикально-цепное декарбоксилирование ацетата ртути (II).

$$M^n X_n \dots O=C \overset{\delta^-}{\underset{\text{O}-C_6H_{11}}{\mid}} - \overset{\delta^+}{O} - \overset{\delta^+}{O} - \overset{\delta^-}{\underset{OC_6H_{11}}{\mid}} C$$
$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{=O} \\ \text{O}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_{11} \end{array} \xrightarrow{\text{O} \cdots \text{FeCl}_3} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{OC}-\text{OC}_6\text{H}_{11} \\ || \\ \text{O} \end{array} (\text{или } n\text{-изомер}) + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + \\
 + \text{CO}_2 + \text{FeCl}_3
 \end{array}$$

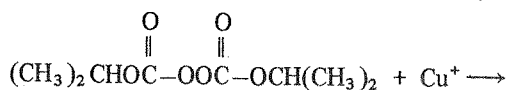
(R = CH₃, H, Cl, CH₃O).

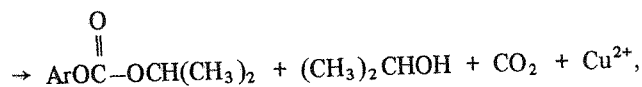
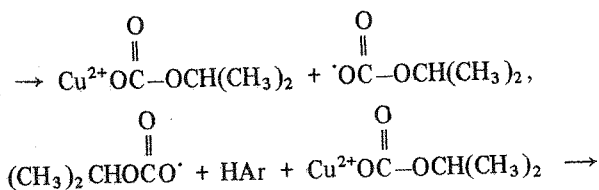
Следует отметить, что при термоллизе пероксидикарбоната в среде анизола и в отсутствие кислот Льюиса обнаружены с выходом до 35% *о*- и *п*-изомеры метоксифенилциклогексилкарбоната, что объясняют высокой нуклеофильной активностью анизола, благодаря которой и осуществляется процесс электрофильного замещения в бензольном кольце.

$$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCO}^+] \xrightarrow{-\text{CO}_2} [\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^+] \xrightarrow[\text{-H}^+]{\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5} \text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{-OC}_6\text{H}_{11}.$$

Во всех системах с кислотами Льюиса в реакционной смеси найдены и продукты разложения пероксидикарбоната — циклогексанол и циклогексанон. В отличие от других кислот Льюиса разложение циклогексилпероксидикарбоната в толуоле под действием BF_3 приводит к получению ферил-толилметана (выход 16%).

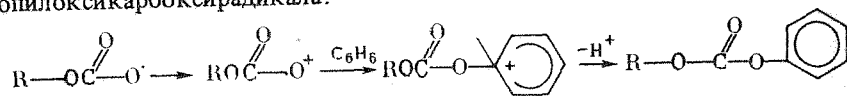
В присутствии солей двухвалентной меди диизопропилпероксидикарбонат с ароматическими углеводородами образует [111] замещенные в яд-

$$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCO}^\cdot + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{CHOC}=\text{O}^+$$




где ионы Cu^+ первоначально образуются окислением Cu^{2+} при простом разложении пероксидикарбоната. Ион с положительно заряженным кислородом, получающийся при реакции пероксидикарбоната с Cu^{2+} , значительно более активен, чем образующийся из диизопропилпероксидикарбоната в присутствии AlCl_3 [109, 112].

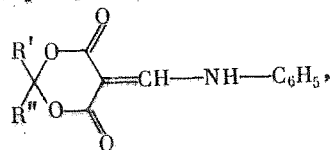
Ориентация замещения и относительные скорости реакции поддерживают предположение, что в системе диизопропилпероксидикарбонат — CuCl_2 из ароматических субстратов образование арилизопропилкарбонатов происходит по электрофильному механизму предварительным окислением изопропилпероксидикарбоната:



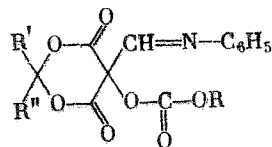
а не через радикальный σ -комплекс [113].

Протонные кислоты не оказывают существенного влияния на химизм распада пероксидикарбонатов. Так, разложение дициклогексилпероксидикарбоната в толуоле в присутствии уксусной, хлоруксусной и трифторуксусной кислот привело [106] к одинаковому, не зависящему от силы кислоты выходу продукта радикального взаимодействия с растворителем дибензила (выход 45%) с примесью толилциклогексилкарбоната (выход 2–3%).

При действии щелочей распад диизопропилпероксидикарбоната [78] и дициклогексилпероксидикарбоната [114] ускоряется: при этом в основном образуются нерадикальные продукты. При действии гидридов лития или натрия на пероксидикарбонаты $[\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}]_2$ образуются анионы, которые реагируют с 5-анилинометиленпроизводными дикетонов



образуя фенилиминометилпроизводные



с выходом 54–76% [115].

Применение. Промышленные типа пероксидикарбонатов

Пероксидикарбонаты широко применяют для инициирования [78] процессов радикальной полимеризации при невысоких температурах, в том числе этилена под высоким давлением (например, [116]), сополимеризации этилена с монооксидом углерода [117, 118] и других мономеров.

Широко применяют пероксидикарбонаты для инициирования полимеризации акриловых эфиров [119, 120] отдельно и в сочетании с другими инициаторами [121] при непрерывном оформлении процесса полимеризации в массе [122, 123]. На рис. 38 приведен пример [124, с. 106] кинетической кривой полимеризации метилметакрилата, инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом, и для сравнения аналогичные данные с использованием других инициаторов.

Рисунок 39 иллюстрирует [52] влияние строения радикала пероксидикарбоната на ход процесса полимеризации стирола. Стирол и его сополимеры с относительно небольшой молекулярной массой получены с помощью дипропилпероксидикарбоната [125]. Наибольшее применение нашли различные пероксидикарбонаты для полимеризации винилхлорида.

На рис. 40 показана [52] конверсия винилхлорида во времени при полимеризации в массе. При двухфазной полимеризации винилхлорида особенно эффективны комбинации инициаторов [126]. Фтористый винилиден сополимеризуют с метакриловой кислотой в воде с применением диизопропилпероксидикарбоната [127]; с тем же инициатором получены и сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [128]. При получении ударопрочного блок-сополимера акрилонитрила используют аластомерный олигомер, содержащий в качестве инициатора трипероксид-*бис*-[1,3-диметил-3-(*трет*-бутилперокси)бутил]пероксидикарбонат [129].

Шпаклевочные композиции на основе ненасыщенных полиэфирных смол отверждают с использованием *бис*-(4-*трет*-бутилциклогексил)пероксидикарбоната в сочетании с окислительно-восстановительной системой пероксид циклогексанона–октоат кобальта [130]; алкилпероксидикарбонаты в смеси с ферроценом применяют для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [131]. Винилхлорформаты и их смеси со стиролом полимеризуют, используя различные пероксидикарбонаты [132]. Бутилкаучук, содержащий сопряженные диеновые связи, успешно структурируется с метилметакрилатом и другими мономерами, адсорбированными на инертных носителях, при использовании *бис*-(4-*трет*-бутилциклогексил)пероксидикарбоната [133]. Блок-сополимер N-винилкарбазола с лаурилметакрилатом, содержащий светопроводящие сегменты, получили, используя пероксидикарбонаты типа *бис*-(1,3-диметил-3-(*трет*-бутилперокси)бутил]пероксидикарбонат [134].

Дициклогексилпероксидикарбонат использовали для синтеза высокомолекулярных полимеров и сополимеров винилкарбаматов и винилкарбонатов [135], а также винилхлорформатов [136].

Непрерывный процесс производства $\text{Cl}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ обработкой $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{NCO}$ олефином или их смесью в трубчатом реакторе осуществлен с применением ряда пероксидикарбонатов в качестве катализаторов [137]. Как и другие пероксиды, пероксидикарбонаты инициируют радикально-цепное хлорирование углеводородов. Так, например, бензол хло-

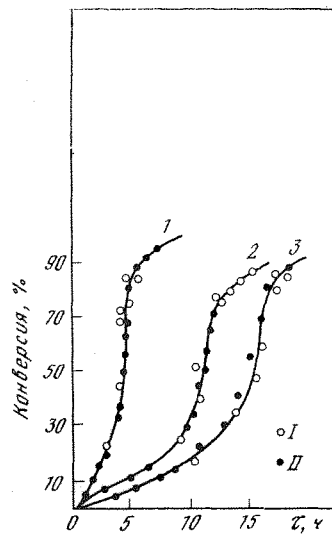


Рис. 38.

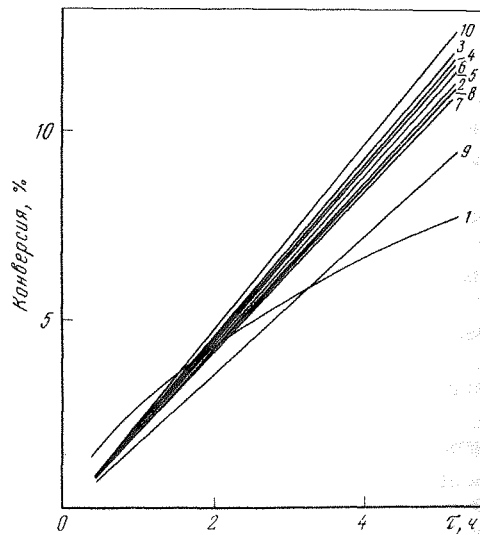


Рис. 39.

Рис. 38. Кинетика полимеризации металметакрилата при 60°С и одинаковых концентрациях инициаторов, измеренная гравиметрическим методом (I) и дилатометрически (II)

1 — дициклогексидикарбонат; 2 — динитрил азоизомасляной кислоты; 3 — пероксид бензоила [124]

Рис. 39. Полимеризация стирола в массе при 40°С, инициированная R-пероксидикарбонатами [52]

R: 1 — метил; 2 — этил; 3 — n-пропил; 4 — изопропил; 5 — изобутил; 6 — втор-бутил; 7 — втор-амил; 8 — циклогексил; 9 — бензил; 10 — этилгексил

Рис. 40. Полимеризация винилхлорида при 40°С, инициированная R-OC(O)OOC(O)O-R [52] с начальной концентрацией 0,011 M

R: 1 — CH₃; 2 — (CH₃)₂CH; 3 — n-C₁₁H₂₃; 4 — цикло-C₆H₁₁

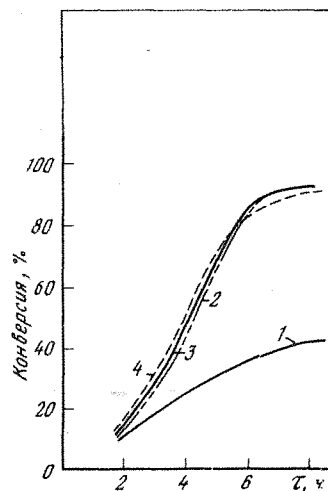


Рис. 40.

рируют до гексахлорбензола, инициируя реакцию диизопропилпероксидикарбонатом [138]. Упомянуты лишь немногие типичные примеры из обширной литературы по применению пероксидикарбонатов.


Промышленность многих зарубежных фирм выпускает пероксидикарбонаты (табл. 43), которые различаются не только структурой радикала R, но и товарной формой, обеспечивающей наибольшее удобство при использовании их в процессе инициирования и безопасность при обращении. Так, получают высоковязкие композиции с этиленгликоль-бис-(аллил) карбонатом [139], смеси твердых пероксидикарбонатов с органофильными твердыми соединениями типа органических карбоновых кислот, хлорированных угле-

Таблица 43

Промышленные типы пероксидикарбонатов [R-O-O(O)-O]₂

R	Товарная форма	Фирма-производитель ¹	Торговая марка	Рекомендуемая температура хранения, °С	t, °С *2	Время полураспада 0,1 M раствора, ч		
1	2	3	4	5	6	в трихлорэтилене при 50°С	в бензоле при 60°С	7
n-C ₃ H ₇	99%-ная жидкость	Г	Lupersol 221	-23	-7	10	1,74	0,55
	То же	В	PPG Industries NPP					
	85%-ный p-p в уайт-спирите	Г	Lupersol 221-M85					
	50%-ный p-p в углеводороде	Д	Peroyl NPP					
i-C ₃ H ₇	99%-ный порошок	Г	Luperox IPP	<-15		10	10	1,5
	98%-ный порошок	Б	Perkadox IPP	<-15				
	То же	В	PPG Industries IPP	<-15				
	95%-ный порошок	Д	Peroyl IPP					
n-C ₄ H ₉	40%-ный p-p во фталате	А	Interox IPPC-FT	-15	~5			
	50%-ный p-p в толуоле	Б	Perkadox IPP-B40					
	30%-ный p-p в толуоле	Б	Perkadox IPP-AT50					
	10%-ный p-p в диэтиленгликоль-бис-(аллилкарбонате)	Г	Luperox IPP-30T					
	50%-ный p-p в алмфат. углеводороде	Б	Perkadox IPP-CR39	-15 ÷ -10				
	50%-ный p-p	А	Interox NBPC-50 AI	-15	~15			
	75%-ный p-p в уайт-спирите	В	Trigonoх NBP-C50	<-10	~5			
			PPG Industries 75% SBP					

Таблица 43 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_4H_8	50%-ный р-р в алифат. углеводороде	А	Interox SBPC-50-AI	< -15	~15	10		
	То же	Б	Trigonox SBP-C50	< -15	~5			
C_4H_8	98%-ная жидкость	Г	Lupersol 225					
	75%-ный р-р в уайт-спирите	Г	Lupersol 225-M					
	50%-ный р-р в толуоле	Г	Lupersol 225 T50					
C_4H_8 , $-CHCH_2$, C_3H_5	98-99%-ная жидкость	А	Interox EHPC	< -20	~0	8,4	2,7	0,7
	То же	Г	Lupersol 223					
	75%-ный р-р в уайт-спирите	Г	Lupersol 223-M75					
	То же	В	PPG Industries 75% EHP		9			
	75%-ный р-р в алифат. углеводороде	А	Interox EHPC-75 AI	< -20	~0			
	43%-ный р-р в уайт-спирите	Б	Trigonox EHP	< -10				
	65%-ный р-р в уайт-спирите	Б	Trigonox EHP-C65	-10	< 10			
	40%-ный р-р в уайт-спирите	В	PPG Industries 40% EHP		18			
	40%-ная водная эмульсия	А	Interox 25EAQ	-10 ÷ -20	10			
	70%-ный р-р в углеводороде	Д	Peroyl OPP					
H_2 , (стил)	Сухой порошок	А	Interox MYPC	< 20	35	11,5	2,7	0,7
	То же	Б	Perkadox 26					
	40%-ная водная суспензия	А	Interox MYPC-40-SAQ	5-20	35			
	То же	Б	Perkadox 26-W40	≤ 15				
H_2 , (п)	Сухой >95%-ный порошок	А	Interox CEPC	< 20	35	11,5	2,7	0,7
	Влажный 85%-ный порошок	Г	Luperox 216					
	Влажный 75%-ный порошок	Б	Perkadox 24	< 20				
	30%-ная водная суспензия	А	Interox CEPC-30-SAQ	5-20	35			
	То же	Б	Perkadox 24-W30	< 15				
H_2 , $-O-CH_2CH_3$	50%-ный р-р в углеводороде	Д	Peroyl EPP					10
$CH_3CH(CH_3)_3$	То же	Д	Peroyl MPP					
	Сухой 98-99%-ный порошок	А	Interox CHPC	< 10	25	8,7	2,7	0,3
	То же	Г	Luperox 229					
	Влажный 90%-ный порошок	А	Interox CHPC-90W	< 10	30			
	Влажный 85%-ный порошок	Б	Perkadox-18	< 5	25			
	Сухой 98%-ный порошок	А	Interox BCYPC	20	45	9,0	2,7	0,7
	То же	Б	Perkadox-16					
	40%-ная водная суспензия	А	Interox BCHPC-40-SAQ	5-20	45			
	То же	Б	Perkadox 16-W40					
$-O-CH_2CH_2-$	98%-ный порошок	Г	Luperox 204	< 38	~54	10		

Interlox, Peroxid-Chemie GmbH; Б— Akso Chemie; В — PPG Industries; Г — Lucidol Division Pennwalt Corp.; Д — Nippon Oil and Fats Co.
 меньшая температура, при которой после некоторого периода индукции происходит неконтролируемое автоускоренное разложение.
 43,4° С.

водородов и с добавками 10—15% жидких десенсибилизаторов [140]. В последние годы разработаны различные варианты получения пероксикарбонатов в виде водных эмульсий и суспензий, которые обеспечивают большую стабильность пероксидов и безопасность в обращении [141]. Кроме того, равномерное распределение измельченного пероксида в форме стабилизированной суспензии существенно улучшает возможность дозирования и распределения инициатора в полимеризующейся системе.

Для обеспечения получения стабильной эмульсии рекомендовали ди-втор-бутилпероксидикарбонат смешивать с водой, поливиниловым спиртом и полиоксилэтиленмонолауратом [142], с гликолями и спиртами в сочетании с добавками типа этоксилированного нонилфенола [143, 144], с частично гидролизированным поливинилацетатом [145, 146].

Высокодиспергированные в исходном мономере, например в хлорвиниле, дицетилпероксикарбонат и суспензии других пероксидикарбонатов получены с использованием амфотерных эмульгаторов типа 2-алкил- и 2-алкенилзамещенных 2-имидазолиниумов [147]. Полученные товарные формы хорошо сохраняются. Описано получение стойкой водной суспензии ди-гексадецилпероксидикарбоната с использованием моностеарата глицерина и гидроксипропилметилцеллюлозы [148].

ЛИТЕРАТУРА

1. Davies A.G. Organic peroxides. L.: Butterworths, 1961. 215 p.
2. Хавкинс Э.Д.Э. Органические перекиси. М.: Л.: Химия, 1964. 536 с.
3. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 446 с.
4. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / Под ред. Н.М. Эмануэля и др. М.: Химия, 1969. 496 с.
5. Richardson W.H., O'Neal H.E. Decomposition of peroxides in solution. — In: Comprehensive chemical kinetics / Ed. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. Amsterdam: Elsevier, 1972, vol. 5, p. 488—565.
6. Химия органических пероксидов / Под ред. Н.М. Эмануэля и др. Волгоград, 1982. 192 с.
7. Антоновский В.Л. Химические источники свободных радикалов. М.: Знание, 1980. 62 с.
8. Strain F., Bissinger W.E., Dial W.R. et al. Esters of peroxycarbonic acids. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 1254—1263.
9. Davies A.G., Hunter K.J. Organic peroxydes. 2. Esters of the monopercarbonic acids. — J. Chem. Soc., 1953, p. 1808—1811.
10. Jaouhari R., Maillard B., Filliatre C., Villenave J. A free radical acetylation method. — Synthesis, 1982, p. 760—763.
11. Bartlett P.D., Minato H., Peresters. X. tret-Butylchloroperformate. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 1838—1864.
12. Bartlett P.D., Sakurai H. Peresters. IX. Di-t-butyl monoperoxycarbonate. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3269—3271.
13. Van Sickle D.E. Decomposition of dicyclohexyl peroxydicarbonate and OO-t-butyl-O-cyclohexylperoxycarbonate. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 3446—3451.
14. Этлис В.С., Трофимов Н.Н., Разуваев Г.А. Перкарбонаты, содержащие трехчленные циклы. — Журн. орган. химии, 1966, т. 2, с. 973—978.
15. Rüchardt C., Pantke R. Darstellung und Termolyse von O-tret-Butylperoxycarbonilketoximen. — Chem. Ber., 1971, Bd. 104, S. 3456—3462.
16. Rüchardt C., Pantke R. Darstellung und Termolyse des O-tret-Butylperoxycarbonyl-N,N-phthaloylhydroxylamins. — Liebigs Ann. Chem., 1972, Bd. 762, S. 83—87.
17. Разуваев Г.А., Этлис В.С., Кириллов А.И., Самарина Е.М. Новые перекисные соединения, полученные на основе циклических кетонов, как инициаторы полимеризации виниловых соединений. — Высокомолекуляр. соединения, 1961, т. 3, с. 1176—1180.

18. Разуваев Г.А., Кириллов А.И., Этлис В.С. Термическое разложение бис-1-метилперкарбонатциклогексил)перекиси. — Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 131—138.
19. Разуваев Г.А., Кириллов А.И., Этлис В.С. Термическое разложение бис-1-алкил (арил) перкарбонатциклоалкилперекисей в изопропиловом спирте. — Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 3993—3998.
20. Разуваев Г.А., Кириллов А.И., Этлис В.С. Изучение термического разложения бис-1-алкил (арил) перкарбонатциклоалкилперекисей в бензоле. — Журн. орган. химии, 1963, т. 33, с. 3989—3993.
21. Strong W.A. tret-Butylperoxyisopropylcarbonate a new polymerization catalyst. — Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1964, vol. 3, p. 264—267.
22. Benson S.W. Thermochemical kinetics. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1976. 320 p.
23. Kovacic P., Kurz M. Reactions of t-butylperoxy isopropylcarbonate with aromatic compounds under Friedel-Crafts conditions. — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 2459—2467.
24. Jaounari R., Filliatre C., Maillard B., Villenave J.J. Decomposition du percarbonate de OO-t-butyle et O-isopropenyle en colution dans des cyclanes. — Tetrahedron, 1982, vol. 38, p. 3137—3142.
25. Villenave J.J., Jaounari R., Baratchart M., Filliatre C. Acetylation radicalaire de la norbornanone-2 par reaction avec le percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropenyle. — Bull. Soc. chim. belg., 1983, vol. 92, p. 167—174.
26. Jaounari R., Maillard B., Filliatre C., Villenave J.J. Decomposition du percarbonate de O,O-t-butyle et O-isopropenyle en solution-2: Acetylation de cyclanones et oxacyclanes. — Tetrahedron, 1983, vol. 39, p. 1559—1566.
27. Dietrich T. Herstellung und Charakterisierung von Peroxycarbonaten. — Plast. und Kautsch., 1981, Bd. 28, S. 375—378.
28. Бюл. фирмы "PPG Industries Inc." (США).
29. Dietrich T. Beurteilung der Vernetzungsaktivität von Peroxycarbonaten. — Plast. und Kautsch., 1982, Bd. 29, S. 325—328.
30. Информ. бюл. фирмы "Akzo Chemie" (Нидерланды).
31. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Этлис В.С. Пербензоилалкил (арил) карбонаты. Сообщение 1. Инициаторы полимеризации виниловых соединений. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 426—430.
32. Dodonov V.A., Waters W.A. The thermal decomposition of some perbenzoyl arylcarbonates in benzene. — J. Chem. Soc., 1965, p. 2459—2463.
33. Старостина Т.И. Некоторые гомолитические реакции перацетилалкилкарбонатов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьк. ун-т, 1970. 20 с.
34. Pat. 870584 (Gr. Brit.). New peroxycarbonate derivatives and their use as polymerization catalysts. — Chem. Abstrs, 1962, vol. 56, N 4952.
35. Pat. 3108093 (US). New chemical compounds and their uses thereof / A. Pajaczowski et al. Publ. 1963.
36. Pat. 3652525 (US). Process for polymerizing vinyl chloride with low molecular weight acyl peroxycarbonic esters / Argus. Publ. 1972.
37. Pat. 4051310 (US). Thermal stable high molecular weight acylperoxycarbonic esters / Argus. — Chem. Abstrs, 1978, vol. 88, N 7896.
38. Pat. 4129613 (US). Thermal stable high molecular weight acylperoxycarbonic esters in polyester curing. — Chem. Abstrs, 1979, vol. 90, N 138638.
39. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Старостина Т.И., Голубев А.А. Перацилалкил (арил) карбонаты. VI. Реакции перацетилциклогексилкарбоната с органическими растворителями. — Журн. орган. химии, 1968, т. 4, с. 1030—1038.
40. Разуваев Г.А., Старостина Т.И., Додонов В.А. Реакции перацетилциклогексилкарбоната и перацетилизопропилкарбоната с циклогексаном и циклогексеном. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 2350—2354.
41. Heat stable peroxycarbonates. — Res. Disclosure, 1978, N 172, p. 6.
42. Додонов В.А., Разуваев Г.А. О реакции пербензоилалкил (арил) карбонатов с растворителем. — В кн.: Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 289—294.
43. Martin M.M. The mechanism of the thermal decomposition of di-t-butyl diperoxycarbonate. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 2869—2873.
44. Pat. 3337602 (US). Hydrocarbyl and methoxyhydrocarbyl esters of diperoxy carbonic acid. Publ. 1967.
45. Wieland H., Hove H., Börner K. Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. III. — Liebigs Ann. Chem., 1926, Bd. 446, S. 31—47.

46. Pat. 2370588 (US). Organic percarbonates / PPG Co. Publ. 1945.
47. Pat. 3528956 (US). Process for the polymerization of unsaturated monomers using 4-substituted dicyclohexyl peroxydicarbonates as initiators. Publ. 1970.
48. Pat. 4361688 (US). Di(2-methyl-2-phenylpropyl)peroxy dicarbonate and other novel (2-alkyl-2-phenyl)substituted peroxydicarbonates. Publ. 1982.
49. Pat. 4137252 (US). Dicyclododecyl peroxydicarbonate. Publ. 1979.
50. Pat. 4394328 (US). Production of peroxydicarbonates. Publ. 1983.
51. Pat. 3720700 (US). Di-cetylperoxydicarbonate/Keno Gard (Swed.). Publ. 1973.
52. Yamada M., Kitagawa K., Komai T. The thermal decomposition of di-alkyl-peroxydicarbonates and their initiating activities for radical polymerization. — *Vinyls and Polymer*, 1971, vol. 11, N 7, p. 38–47.
53. Проспект фирмы "Keno Gard" (Sweden). Di-cetyl peroxydicarbonate.
54. Трофимов Н.Н., Бешенова Е.П., Этлис В.С. Перкарбонаты, содержащие пералкильные группы. — *Журн. орган. химии*, 1970, т. 6, с. 462–465.
55. Фомин В.А., Овчинникова Ю.И., Ноздрин Ф.Д., Этлис В.С. Синтез и изучение стабильности новых кремнийсодержащих перкарбонатов. — *Журн. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 1076–1081.
56. Овчинникова Ю.И., Фомин В.А., Дьячков А.И., Этлис В.С. Исследование кинетических закономерностей термического разложения замещенных бензилпероксидкарбонатов в органических средах. — *Журн. общ. химии*, 1981, т. 51, с. 2355–2361.
57. Фомин В.А., Этлис В.С., Ноздрин Ф.Д. Синтез и изучение реакционной способности бис-алкил (арил) оксиктокси (пропокси) этил (пропил) пероксидкарбонатов. — *Журн. орган. химии*, 1982, т. 18, с. 32–38.
58. Этлис В.С., Лихтеров В.Р., Фомин В.А. Синтез и изучение свойств некоторых эфиров перугольной кислоты. — *Журн. орган. химии*, 1970, т. 6, с. 459–462.
59. Фомин В.А., Лихтеров В.Р., Этлис В.С. Термический распад некоторых бис-(ацил оксикетил) пероксидкарбонатов. — *Журн. орган. химии*, 1971, т. 7, с. 76–79.
60. Pat. 4269726 (US). Composition-comprising asymmetricat peroxydicarbonates and methods for their use. Publ. 1981.
61. Pat. 4335230 (US). Novel compositions comprising asymmetrical peroxydicarbonates and methods for their use. Publ. 1982.
62. Pat. 32526 (Europe). Peroxy dicarbonates, polymerization method and curing process/ Argus. Publ. 1981.
63. Ravey M. Polymerization initiation by in situ initiator formation. II. In situ formation of several peroxydicarbonates and diisobutyl peroxide. — *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1977, vol. 15, p. 2559–2570.
64. Pat. 3950375 (US). Continuous manufacture of peroxydicarbonates. Publ. 1976.
65. Pat. 49740 (Europe). Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dialkylperoxydicarbonaten/Peroxid-Chemie. Publ. 1982.
66. Pat. 4370276 (US). Process for the continuous preparation of dialkylperoxydicarbonates/Peroxid-Chemie. Publ. 1983.
67. Pat. 764473 (Canada). Process and device for the continuous manufacture of peroxydicarbonates. Publ. 1967.
68. Козырева Н.М., Граматикати Р.Н., Федорова О.Я., Колесников Г.С. Дициклогексилпероксидкарбонат и исследование реакции его распада. — *Высокомолекуляр. соединения*, 1968, т. 10Б, с. 132–135.
69. Андрианов К.А., Кудишина В.А., Минаков В.Т. и др. Некоторые кинетические закономерности полимеризации 2-метакрилатметилгептаметилтрисилоксана. — *Высокомолекуляр. соединения*, 1978, т. 20Б, с. 518–520.
70. Информ. бюл. фирмы "Akzo Chemie", Sol., 2/0875.
71. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с.
72. Карташева З.С., Гагарина А.Б. Определение константы скорости гомолитического распада перекисной связи дициклогексилпероксидкарбоната с применением колориметрического метода анализа перекиси. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, с. 790–794.
73. Kusz P., Pisarzewska E., Andrysiak A., Kwasniski Z. Determination of the components of waste water from bis(2-ethyl)peroxydicarbonate production by gas-solid chromatography. — *Fresenius Ztschr. anal. Chem.*, 1982, Bd. 313, S. 44–45.
74. Жулин В.М., Липович Т.В., Антоновский В.Л. Влияние высокого давления на скорость гомолитического распада дициклогексилпероксидкарбоната в жидкой фазе. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.* (в печати).
75. Nozaki K., Bartlett P. The kinetic of decomposition of benzoyl peroxide in solvent. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, vol. 68, p. 1686–1692.
76. Cass W.E. Kinetics of the decomposition of benzoyl peroxide in various solvents. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, vol. 68, p. 1976–1982.
77. Percarbonate polymerization initiators. — Бюл. фирмы "PPG Industries Inc."
78. Strong W.A. Organic peroxides: Diisopropyl peroxydicarbonate. — *Industr. and Eng. Chem.*, 1964, vol. 56, N 12, p. 33–38.
79. Duynstee E.F.J., Esser M.L., Schellekens R. Thermal decomposition of diisopropyl peroxydicarbonate: CINDP and product studies. — *Europ. Polym. J.*, 1980, vol. 16, p. 1127–1134.
80. Cohen S.G., Sparrow D.B. Reactions of di-isopropyl peroxydicarbonate. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol. 72, p. 611–614.
81. Разуваев Г.А., Терман Л.М. Радиальные реакции перкарбонатов. I. Термический распад дибензил- и дициклогексилпероксидкарбонатов в бензоле и изопропиловом спирте. — *Журн. общ. химии*, 1960, т. 30, с. 2387–2393.
82. Карташева З.С., Гагарина А.Б., Эмануэль Н.М. Кинетика распада дициклогексилпероксидкарбоната в бензоле. — *Докл. АН СССР*, 1973, т. 212, с. 134–137.
83. Карташева З.С., Гагарина А.Б., Эмануэль Н.М. Пути превращения алкоксирадикалов при распаде дициклогексилпероксидкарбоната в ароматических растворителях. — *Докл. АН СССР*, 1976, т. 229, с. 663–666.
84. Атовмян Е.Г., Луковников А.Ф. Деструкция полиформальдегида, инициированная дициклогексилпероксидкарбонатом. — *Кинетика и катализ*, 1971, т. 12, с. 890–897.
85. Дмитриева Н.С., Кочкина Л.Г., Малкевич С.Г. и др. Влияние природы растворителя на кинетику распада дициклогексилпероксидкарбоната. — *Высокомолекуляр. соединения*, 1971, т. 13Б, с. 776–779.
86. Маркарян Ш.А. Количественное исследование поляризации ядер и магнитных эффектов в химических реакциях: Автореф. дис. . . канд. хим. наук. Ереван: Ереван. ун-т, 1975. 20 с.
87. Разуваев Г.А., Терман Л.М., Тарунина В.Н., Климов Е.С. Термический распад дифенилпероксидкарбоната в изопропиловом спирте, четыреххлористом углеводе и их смеси. — *Журн. орган. химии*, 1977, т. 13, с. 1879–1882.
88. Разуваев Г.А., Терман Л.М., Большакова К.Ф. Ингибирование полимеризации винильных мономеров дифенилпероксидкарбонатом. — *Высокомолекуляр. соединения*, 1968, т. 10Б, с. 38–41.
89. Кулици З., Терман Л.М., Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. Определение констант скорости распада инициаторов и эффективности инициирования. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1963, с. 253–257.
90. Карташева З.С., Касакина О.Т., Гагарина А.Б., Эмануэль Н.М. Каталитическое действие стабильных нитроксильных радикалов при термическом распаде дициклогексилпероксидкарбоната. — *Докл. АН СССР*, 1981, т. 259, с. 885–889.
91. Solomon D.H., Swift J.D. Reaction of α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl with acids. — *J. Polym. Sci.*, 1965, vol. 3, p. 3107–3115.
92. Tarladgis B.G., Schoenmakers A.W. Reaction of 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl with hydroperoxides. — *Nature*, 1966, vol. 210, p. 1151–1153.
93. Фомин В.А., Шебелова Н.Ю. Влияние ингибиторов на скорость разложения пероксидкарбонатов. — *Высокомолек. соед.*, 1982, т. 24Б, с. 425–428.
94. Pat. 3312678 (US). Polymerization utilizing peroxydicarbonate esters and amino aromatic carboxylic acid salts as catalysts. Publ. 1967.
95. Pat. 3312679 (US). Catalysts for low-temperature polymerization of styrene. Publ. 1967.
96. Heublein G., Meissner H. Untersuchungen zum Einfluss des Initiator Systems Diisopropylperoxydicarbonat/N,N-dimethylanilin auf die Verteilung der rel. Molekülmassen des Polyvinylacetates. — *Acta polym.*, 1978, vol. 3, p. 448–449.
97. Разуваев Г.А., Терман Л.М., Михайлова Л.Н., Яновский Д.М. Радиальные реакции органических пероксидкарбонатов. II. Взаимодействие дициклогексилпероксидкарбоната с диметиланилином. — *Журн. орган. химии*, 1965, т. 1, с. 79–82.

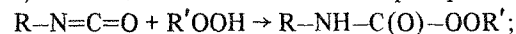
98. *Crano J.C.* The reaction of diisopropyl peroxydicarbonate with N, B-dimethylaniline and N-methyldiphenylamine. — *J. Org. Chem.*, 1966, vol. 31, p. 3615–3617.
99. *Васильев Р.Ф., Налбандян Д.М.* Хемилюминесценция реакций перекисей с аминами. I. Общие закономерности. — *Кинетика и катализ*, 1972, т. 13, с. 1159–1163.
100. *Васильев Р.Ф., Налбандян Д.М.* Хемилюминесценция реакций перекисей с аминами. II. Стадийность хемилюминесцентной реакции дициклогексилпероксидикарбоната с диметиланилином. — *Кинетика и катализ*, 1972, т. 13, с. 1392–1395.
101. *Васильев Р.Ф., Налбандян Д.М.* Хемилюминесценция в реакции перекисей с хорошо люминесцирующими аминзамещенными оксадиазола, оксазола и бензоил-амилена. — *Арм. хим. журн.*, 1974, т. 27, с. 199–207.
102. *Васильев Р.Ф., Налбандян Д.М.* Хемилюминесценция в реакциях перекисей с ароматическими аминами. — В кн.: *Теория и практика окисления органических соединений в жидкой фазе*. М.: Наука, 1974, с. 255–258.
103. *Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Налбандян Д.М.* Хемилюминесценция реакций перекисей с аминами в присутствии кислорода. I. Кинетика реакции диметиланилина с дициклогексилпероксидикарбонатом. — *Химия высоких энергий*, 1976, т. 10, с. 238–244.
104. *Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Налбандян Д.М.* Хемилюминесценция реакций перекисей с аминами в присутствии кислорода. II. Перенос энергии, природа эмиттера, эффективность возбуждения хемилюминесценции. — *Химия высоких энергий*, 1965, т. 10, с. 314–318.
105. *Разуваев Г.А., Терман Л.М.* Разложение дициклогексилпероксидикарбонатов в бензоле и уксусной кислоте в присутствии металлов и солей металлов. — *Журн. общ. химии*, 1961, т. 31, с. 3132–3136.
106. *Разуваев Г.А., Карташева Н.А., Богуславская Л.С.* Гетеролитические реакции перекисей под влиянием кислот Льюиса. — В кн.: *Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления*. М.: Химия, 1969, с. 242–247.
107. *Карташева Н.А.* Гетеролитические реакции перекисей под влиянием кислот Льюиса: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьк. ун-т, 1966. 14 с.
108. *Kovacic P., Kurtz M.E.* Oxygenation of toluene with dialkylperoxydicarbonate — ferric chloride. — *Chem. Commun.*, 1965, N 11, p. 321–322.
109. *Kovacic P., Kurz M.E.* Friedel–Crafts oxidation of toluene with diisopropyl peroxydicarbonate. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 1566–1572.
110. *Kovacic P., Kurz M.E.* Friedel–Crafts oxygenation of anisole and alkylbenzenes with diisopropyl peroxydicarbonate. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 4811–4818.
111. *Kovacic P., Kurz M.E.* Aromatic oxygenation with diisopropyl peroxydicarbonate–cupric chloride. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, p. 2068–2069.
112. *Kovacic P., Kurz M.E.* Friedel–Crafts oxygenation of anisole and alkylbenzenes with diisopropyl peroxydicarbonate. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 4811–4818.
113. *Kovacic P., Reid C.G., Kurz M.E.* Oxygenation of aromatic compounds with diisopropyl peroxydicarbonate–cupric chloride. — *J. Org. Chem.*, 1969, vol. 34, p. 3302–3308.
114. *Шашин С.С., Эмануэль О.Н., Скибида И.П.* Распад органических пероксидов в присутствии щелочей в неводных средах. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1983, с. 2223–2226.
115. *Bouillon G., Schank K.* Hydroxy- und Oxo-Meldrums Säuren. — *Chem. Ber.*, 1980, Bd. 113, S. 2630–2635.
116. Pat. 2685577 (US). Polymerization of ethylene. Publ. 1954.
117. Pat. 4024326 (US). Ethylene-carbone monoxide copolymer using peroxidicarbonate catalyst. Publ. 1977.
118. Pat. 2388847 (France). Ethylene-carbon monoxide copolymers. Publ. 1978.
119. Pat. 81-145907 (Jap.). Methacrylic resins with high heatdistortion resistance. — *Chem. Abstrs*, 1982, vol. 96, N 69600.
120. Pat. 78-118439 (Jap.). Thermosetting pressure-sensitive adhesives. — *Chem. Abstrs*, 1979, vol. 90, N 73009.
121. Pat. 4851 (Europe). Partial polymerization of vinyl monomers and use of the polymer syrup produced. — *Chem. Abstrs*, 1980, vol. 92, N 77169.
122. Pat. 78-11984 (Jap.). Continuous bulk polymerization of methylmethacrylate and acrylate esters. — *Chem. Abstrs*, 1978, vol. 89, N 7038.
123. Pat. 79-53184 (Jap.). Continuous bulk polymerization of methyl methacrylate. — *Chem. Abstrs*, 1979, vol. 91, N 124209.
124. *Гладышев Г.П., Гибов К.М.* Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968. 144 с.
125. Pat. 2829807 (BDR). Styrene polymers or copolymers. — *Chem. Abstrs*, 1979, vol. 90, N 138424.
126. *Kamath V.R.* New vinyl chloride initiators improve PVC heat stability. — *Mod. Plast.*, 1981, vol. 58, N 2, p. 54–55.
127. Pat. 76-132294 (Jap.). Vinylidene fluoride copolymers. — *Chem. Abstrs*, 1977, vol. 86, N 90871.
128. Pat. 79-31492 (Jap.). Manufacture of tetrafluoroethylenhexafluoropropylene copolymer. — *Chem. Abstrs*, 1979, vol. 91, N 21773.
129. Pat. 4175101 (US). Acrylonitrile block terpolymer barrier resins. — *Chem. Abstrs*, 1980, vol. 92, N 77397.
130. Pat. 76-129433 (Jap.). Hardeners for unsaturated polyester resin coating compositions. — *Chem. Abstrs*, 1977, vol. 86, N 108149.
131. Pat. 80-73702 (Jap.). Crosslinking catalyst for unsaturated polyesters. — *Chem. Abstrs*, 1980, vol. 93, N 169142.
132. Pat. 34086 (Europe). Synthesis of polymers and copolymers of vinyl chlorformate. — *Chem. Abstrs*, 1981, vol. 95, N 187929.
133. Pat. 2326439 (France). Hardening elastomers by grafting in adsorbed monomers. — *Chem. Abstrs*, 1978, vol. 88, N 24115.
134. Pat. 3994994 (US). Block copolymers from vinylcarbazoles and other addition monomers. — *Chem. Abstrs*, 1977, vol. 87, N 24143.
135. *Meuner G., Hemery P., Senet J.P., Boileau S.* Polymerization and copolymerization of vinyl carbamates and vinyl carbonates. — *Polym. Bull.*, 1981, vol. 4, p. 705–710.
136. *Meuner G., Hemery P., Senet J.P., Boileau S.* Polymerization and copolymerization of vinyl chlorformate. — *Polym. Bull.*, 1981, vol. 4, p. 699–704.
137. Pat. 53331 (Europe). Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von chloralkylsulfonylisocyanaten/Peroxid-Chemie. Publ. 1982.
138. Pat. 2949035 (US). Benzenehexachloride. Publ. 1960.
139. Pat. 80-139357 (Jap.). High-viscosity organic peroxides compositions. — *Chem. Abstrs*, 1981, vol. 94, N 157554.
140. Pat. 39988 (Europe). Organic peroxide compositions. Publ. 1981.
141. *Verhelst W.E., Oosterwijk H.H.J., Van der Bend H.T.* PVC-Herstellung unter Anwendung von Peroxid-Suspensionen. — *Kunststoffe*, 1980, Bd. 70, S. 224–228.
142. Pat. 1442574 (Gr. Brit.). Initiator emulsion. — *Chem. Abstrs*, 1977, vol. 86, N 17311.
143. Pat. 32757 (Europe). Aqueous peroxide emulsion and its use in suspension (co)polymerization reactions. Publ., 1981.
144. Pat. 2487344 (France). Stable aqueous emulsions of organic peroxides. — *Chem. Abstrs*, 1982, vol. 97, N 24367.
145. Pat. 4359427 (US). Process for producing peroxydicarbonates. Publ. 1982.
146. Pat. 3988261 (US). Frozen organic peroxide emulsion. — *Chem. Abstrs*, 1977, vol. 86, N 17323.
147. Pat. 42826 (Europe). Dispersion of solid organic compounds/ Keno Card. — *Chem. Abstrs*, 1982, vol. 96, N 123493.
148. Pat. 889454 (Belg.). Aqueous suspensions of organic peroxides/ Interlox. — *Chem. Abstrs*, 1982, vol. 96, N 52909.
149. *Косников А.Ю., Антоновский В.Л., Линдеман С.В.* и др. Рентгеноструктурное исследование дициклогексилпероксидикарбоната. — *Журн. структур. химии* (в печати).
150. *Косников А.Ю., Антоновский В.Л., Линдеман С.В.* и др. Молекулярная структура 4,4'-диметоксидибензоилпероксида. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1985, с. 937.
151. *Busing W.R., Levi H.A.* Crystal and molecular structure of hydrogen peroxide: A neutron-diffraction study. — *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, p. 3054–3059.
152. *Slovokhotov Yu.L., Timofeeva T.V., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T.* Distortion of "Tetrahedral" C_{3v} coordination in the $R_3C=O$ moiety due to the reduction of molecular symmetry: X-ray, conformational and quantum-chemical study. — *J. Mol. Struct.*, 1984, vol. 112, p. 127–140.

ПЕРОКСИКАРБАМАТЫ

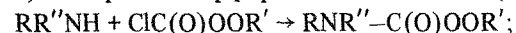
Органические производные амида монопероксиугольной кислоты или

пероксикарбаминовой кислоты $\text{HOO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ получают следующими тремя основными способами:

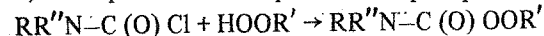
а) из изоциановой кислоты и гидропероксидов



б) из пероксидхлорформатов и аммиака (аминов)



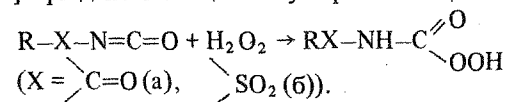
в) из карбаминоилхлоридов и гидропероксидов



(R, R', R'' = H, алкил, арил, ацил). Пероксидные соединения этого класса термически нестабильные вещества, при распаде образуют радикальные фрагменты, способные инициировать полимеризацию.

Амиды монопероксиугольной кислоты

В свободном состоянии амид монопероксиугольной кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{OOH}$, как и его непероксидный аналог — карбаминовая кислота, — не выделен. Замещенные по азоту ее производные удалось синтезировать [1] при действии ацил- и сульфонилизотиоцианатов на H_2O_2 :



В табл. 44 приведены полученные этим методом соединения.

N-Арилсульфониламид монопероксиугольной кислоты синтезировали следующим образом: от 10 до 50 ммоль ацил(сульфонил)изоцианата растворяют в 10–40 мл абсолютированного эфира. При охлаждении льдом и перемешивании этот раствор порциями вводят в эквимольное количество эфирного раствора пероксида водорода. Смесь оставляют при 0°C на 1–2 ч. Выпавшие кристаллы продукта отсасывают и на фильтре промывают абсолютным эфиром. Кристаллы можно высадить и путем отгонки эфира. Очистку сырого N-арилсульфониламида монопероксиугольной кислоты производят экстракцией бензолом.

При синтезе по этой методике N-бензолсульфонил-, N-(*п*-нитробензол)сульфонил-, хлорацетил-, феноксиацетил- и терефталойлпроизводные получены с чистотой лишь 40–65%. Большая часть N-замещенных пероксикарбаминовой кислоты нерастворима в неполярных растворителях. При длительном хранении или нагреве в уксуснокислом растворе частично идет дегидратация с образованием растворимого в уксусной кислоте циклического пероксида

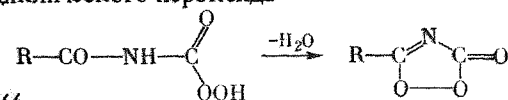


Таблица 44

N-Ацил- и N-арилсульфониламиды монопероксиугольной кислоты $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OOH}$

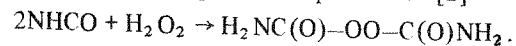
R	Выход, %	Т.пл. (с разл.), °C	R	Выход, %	Т.пл. (с разл.), °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$	77	98–105	$n\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$	88	109–111
$n\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	58	88	$n\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$	75	92–94
$n\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	55	115	$n\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$	66	116–118
$n\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	84	135	$n\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SO}_2-$	30	85–92

Такое превращение катализируют и другие кислоты, особенно эффективна 15%-ная муравьиная кислота. Нагревание циклического пероксида приводит к его распаду до CO_2 и изоцианата $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

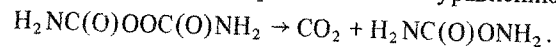
Как все пероксикислоты, N-производные пероксикарбаминовой кислоты эпоксидируют олефины, окисляют шиффовы основания до оксазиридинов, амины — до аминоксидов и трифенилфосфины — до трифенилфосфиноксидов.

Пероксид карбамоила

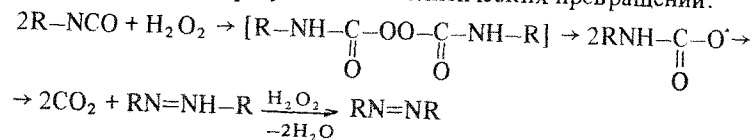
При действии H_2O_2 (99%) на изоциановую кислоту в бензольном растворе образуется пероксид карбамоила [2]



Это весьма неустойчивое вещество, подверженное распаду при действии следов влаги или легком трении. Нагрев пероксида (т.пл. 43°C с разл.) до 50°C приводит к его разложению по уравнению



Алкил- и арилсульфонилизоцианаты существенно менее реакционно-способны, чем ацилизоцианаты, и при действии на них эфирного раствора H_2O_2 в присутствии амина образуют нестабильные производные пероксида карбамоила, которые сразу превращаются в азосоединения, как полагают авторы [3], в результате гомолитических превращений:



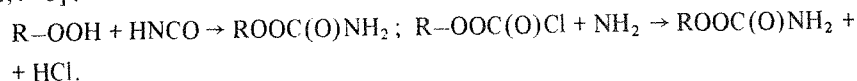
(R = фенил-; α -нафтил-; *n*-октил-).

Незамещенные пероксикарбаматы

Алкилпероксикарбаматы

Изоциановая кислота легко присоединяет спирты, образуя сложные эфиры карбаминовой кислоты — уретаны. Эти соединения могут быть получены и при взаимодействии аммиака на эфиры хлоругольной кислоты. Гидропероксиды, обладающие активным водородным атомом, всту-

пают в аналогичные реакции. Пероксиэфиры карбаминовой кислоты, или пероксикарбаматы $R-OOC(O)NH_2$, получены при действии гидропероксидов на изоциановую кислоту с пиридином (акцептором образующейся кислоты) и аммиака на пероксиэфиры хлормуравьиной кислоты [2,4-6]:



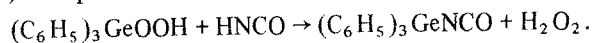
трет-Бутилперкарбамат. 1. Сублимацию циануровой кислоты (0,4 г) проводят при продувке сухим аргоном или азотом в пирексовой трубке, нагретой до $250^\circ C$. Образующиеся пары изоциановой кислоты вместе с газом-носителем пропускают и конденсируют в радиационной смеси из $(CH_3)_3COOH$ (0,85 г) и пиридина (0,10 г) охлажденной смесью лед + NH_4Cl . После 12-часовой выдержки при комнатной температуре продукт экстрагируют серным эфиром. При осаждении выпадают кристаллы. Их выход после перекристаллизации из смеси серного и петролейного эфира 0,1 г, т.пл. $51^\circ C$ [4].

2. Сухой аммиак медленно пропускают через раствор трет-бутилхлорформиата (3 г) в 25 мл сухого CH_2Cl_2 , пока не прекратится выделение осадка. Раствор профильтровывается и концентрируется до образования смолистого продукта. Его очищают перекристаллизацией из смеси эфира с пентаном. Продукт — белые кристаллы (1 г), т.пл. $59-60^\circ C$, в ИК-спектре широкая полоса $3230-3450\text{ см}^{-1}$ (H_2N-) и узкая 1718 см^{-1} ($C=O$) [6].

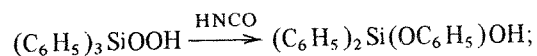
Кумилперкарбамат. Пары изоциановой кислоты, полученной описанным выше способом из циануровой кислоты, в токе инертного газа пропускают через смесь гидропероксида кумола (3 г) и пиридина (4,5 мл), охлаждаемую до $-40^\circ C$ в течение 10-15 мин, и реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем продукт экстрагируют серным эфиром и высаживают из раствора гексаном. Получают трижды перекристаллизованный продукт 98%-ной чистоты.

В ИК-спектрах трет-бутил- и кумилперкарбаматов карбонильная группа проявляется в области 1740 см^{-1} , а у карбаминоилпероксида $NH_2C(O)-OOC(O)NH_2$ — в области 1750 см^{-1} , расщепления карбонильной полосы не происходит. Специфичность амидной группы во фрагменте $H_2N-C(O)-OO-$ проявляется на частотах 650, 890, 920 и 1120 см^{-1} .

В случае элементоорганических гидропероксидов [2] кремния и германия образующиеся пероксидные аддукты неустойчивы и в момент получения подвергаются перегруппировке с разрывом связи $\text{Э}-O$ ($\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}$) и образованием изоцианатов и H_2O_2 по реакции



В случае гидропероксида кремния параллельно протекает внутримолекулярная перегруппировка исходной молекулы с миграцией фенильной группы на гидропероксидный кислород:

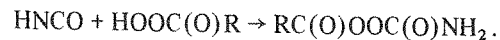


затем образуется фенол и полимерный оксид кремния. Термический распад незамещенных пероксикарбаматов осуществляется преимущественно

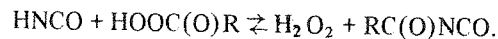
по гомолитическому механизму [6, 7]. трет-Бутилпероксикарбамат при термоллизе в среде хлорбензола образует продукты, характерные для превращений трет-бутоксильного радикала. Константа скорости распада при начальной концентрации $0,0587\text{ M}$ равна $0,66 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ ($90^\circ C$).

Ацилпероксикарбаматы

При пропускании аргона с парами изоциановой кислоты через органическую пероксикислоту получают ацилпероксикарбаматы, а из дипероксидикарбоновых кислот — соответствующие дипероксикарбаматы [5]:



Побочно образуется H_2O_2 по реакции



Ацилпероксикарбаматы в бензольном растворе распадаются с заметной скоростью уже при $35-40^\circ C$. Выход при синтезе, данные ИК-спектров и параметры термического распада в бензоле некоторых из полученных ацилперкарбаматов приведены в табл. 45 [5].

Моно-N-замещенные пероксикарбаматы

Для получения моно-N-замещенных пероксикарбаматов используют все три основных метода синтеза [4, 8]:

а) из алкил(арил)изоцианатов с добавками пиридина или третичных аминов в качестве катализаторов;

б) из алкилхлорпероксиформиатов и первичных аминов;

в) из моно-N-замещенных карбаминоилхлоридов с пиридином или щелочью для связывания образующейся соляной кислоты.

Метод а наиболее предпочтителен для получения моно-N-замещенных.

трет-Бутил-N-фенилпероксикарбамат. а) К смеси трет-бутилгидропероксида (2,7 г) и фенилизоцианата (3,6 г) добавляют 0,05 г пиридина, поддерживая температуру не выше $40^\circ C$. Через 15 мин смесь превращается в оранжево-желтую твердую массу, которую экстрагируют холодным бензолом (60 мл); в осадке остается 0,2 г дифенилмочевины. Бензол испаряют при комнатной температуре, при этом выпадает 2,3 г продукта. После двукратной перекристаллизации из смеси эфир-петролейный эфир получено 1,7 г бесцветных кристаллов с т.пл. $83^\circ C$ (разл.). При синтезе в бензольном растворе выход повышается.

б) При добавлении избытка (0,5 г) анилина к трет-бутилхлорпероксиформиату образуется осадок, который после 12-часовой выдержки отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушат. При перекристаллизации из смеси эфир-петролейный эфир образуется 0,2 г продукта с т.пл. $82^\circ C$ (разл.).

в) Сухой N-фенилкарбаминоилхлорид (0,5 г) растворяют в трет-бутилгидропероксиде (0,9 г) и добавляют пиридин (1,9 г). Через 15 мин выдержки при $0^\circ C$ смесь выливают в ледяную воду; выпавший осадок (0,47 г) очищают перекристаллизацией из смеси эфир-петролейный эфир.

Таблица 45

Свойства и кинетические параметры термического распада ацилперкарбаматов в среде бензола

Соединение	Выход при синтезе, %	Т.пл., °C	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ (при 55°C)	$E_a, \text{кДж/моль}$
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{-C(O)OOC(O)NH}_2$	50	68	1,6	111
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)OOC(O)NH}_2$	75	91		
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{C(O)OOC(O)NH}_2$	51	62	2,1	108
$\text{H}_2\text{NC(O)OOC(O)-(CH}_2)_3\text{C(O)-OOC(O)NH}_2$	40	85		
$\text{H}_2\text{NC(O)OOC(O)-(CH}_2)_8\text{-C(O)-OOC(O)NH}_2$	93	101	1,4	105

трет-Бутил-N-этилпероксикарбамат. При 5°C смешивают этилизоцианат 2,57 г (0,036 моля), растворенный в 10 мл бензола, 1,8 г (0,2 моля) гидропероксида трет-бутила и 5 капель пиридина. Колбу со смесью выдерживают в ледяной бане 2 ч и еще при комнатной температуре в темноте 5 дней. Затем реакционную массу встряхивают с 25 мл воды и оставляют на отстой в течение дня при комнатной температуре; водный слой отбрасывают. Добавляют 10 мл бензола к бензольному раствору и для нейтрализации держат 6 ч после смешения с 50 мл воды, в которые предварительно добавлено 2,5 мл конц. NH_4OH . Затем, слив водный слой, вводят 10 мл водного NaOH и оставляют на ночь при комнатной температуре. Нейтрализованный бензольный раствор промывают водой и сушат над безводным Na_2SO_4 . После отгонки под вакуумом растворителя остается 1,17 г 88%-ной вязкой жидкости. Выход 18%. После переосаждения из раствора в петролейном эфире при охлаждении смесью спирта с твердым CO_2 получены белые кристаллы с т.пл. 39–40°C. В ИК-спектре имеются полосы 3322 (N–H), 1730 (C=O), 1145 (C–O) и 848 см^{-1} (O–O).

Из гексаметилендиизоцианата получены по методу а дилпероксикарбаматы $\text{R-OOC(O)NH-(CH}_2)_6\text{-NHC(O)-OOR}$ [8].

Гексаметилен-N, N'-бис-(кумилпероксикарбамат). Гексаметилендиизоцианат 1,25 г (0,0074 моля) растворяют в 24 мл бензола, вводят 2,3 г (0,015 моля) гидропероксида кумила и 6 капель триэтиламина при 5°C в колбе Эрленмейера. Смесью выдерживают 2 ч при охлаждении и 22 ч — при комнатной температуре. Продукт осаждают, добавляют 50 мл петролейного эфира. Выпавшую пасту отделяют, растворяют в бензоле, вновь осаждают и затем промывают петролевым эфиром; выход 2,1 г (57%).

Ряд бис-пероксикарбаматов $\text{R}_2\text{-OOC(O)NH-R}_1\text{-NHC(O)OOR}_2$ был получен [22] действием гидропероксидов на бис-изоцианаты. Синтез проводили в бензоле с добавлением триэтиламина в инертной атмосфере при комнатной температуре.

Синтез и свойства моно-N-замещенных пероксикарбаматов приведены в табл. 46.

Определение содержания активного (пероксидного) кислорода в пероксикарбаматах осуществляется иодометрически [8] в среде ацетон-ук-

Частота колебаний, см^{-1}						
$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{N-C-O}}$	$\nu_{\text{C(=O)-OO}}$	$\nu_{\text{O-O}}$	$\delta_{\text{N-C-O}}$
1820	1100	1080	970	910	870	550
1760, 1790	1270	1180	960	870	850	630
1790	1120	1090	960	910	870	560
1820, 1760	1090	1040	270	905	870	550, 600

сусная кислота (1:1) при нагревании раствора в слабом токе азота в затемненном месте при 45–50°C в течение 10–70 мин в зависимости от стабильности пероксида.

Элементоорганические гидропероксиды $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Э-OOH}$ ($\text{Э} = \text{Si, Ge}$) образуют с фенилизоцианатом неустойчивые при комнатной температуре соединения; практически при проведении реакции в среде бензола выделяются только непероксидные продукты гетеролитического разложения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Э-O-Э(C}_6\text{H}_5)_3$, CO_2 и анилин [13].

При действии бензоилизоцианата на гидропероксиды кумила и трет-бутила в среде бензола по способу а получены (см. табл. 44) N-бензоилпероксикарбаматы [14] — белые гигроскопические порошки, хорошо растворимые в кетонах, значительно хуже — в ароматических и галогензамещенных углеводородах и нерастворимые в парафиновых углеводородах. При их щелочном гидролизе образовывались в количестве, близком к стехиометрическому, бензойная кислота, аммиак, Na_2CO_3 и продукты гетеролиза гидропероксидной части: ацетон и триметилкарбинол из трет-бутилпероксипроизводного и ацетофенон и диметилфенилкарбинол из кумилпероксипроизводного N-бензоилпероксикарбамата.

Пероксикислоты при –15°C в среде эфира реагируют с изоцианатами, образуя ацилкарбамоилпероксиды. Реакция так же, как с гидропероксидами, катализируется добавками пиридина [15] (см. табл. 45). Ацилкарбамоилпероксиды при нагреве распадаются со взрывом. Эти пероксиды относительно устойчивы в растворителях типа бензола, хлороформа, уксусной кислоты, но в сильнополярных растворителях типа этанола, ацетона разлагаются очень быстро и распадаются со взрывом при растворении в диметиланилине под влиянием каталитического действия растворителя.

Термическая стабильность монозамещенных пероксикарбаматов невысока и колеблется в зависимости от их строения в широких пределах. Характеристика стабильности чистого вещества (время полураспада) и величины констант скоростей разложения в растворе приведены в табл. 47.

Наличие радикальных продуктов при распаде монозамещенных пероксикарбаматов подтверждают испытания их в качестве инициаторов полимеризации. Иницирование полимеризации стирола при 85°C трет-бутил-N-фенилпероксикарбаматом отмечено в работе [4].

Таблица 46

Синтез и свойства R-NH-C(O)OO-R'

№ п/п	R	R'	Метод синтеза, катализатор	Растворитель	Выход, %	Т.пл. (с разл.) °C	Литература
1	C ₆ H ₅	Б	а, пиридин		70	83	[4]
		Б	То же	Бензол			[9, 10]
		Б	б				[4]
		Б	в	Пиридин			
2	m-CH ₃ C ₆ H ₄	Б	а, пиридин	Бензол		54-57	[10]
3	o-ClC ₆ H ₄	Б	То же	"		71	[10]
4	m-ClC ₆ H ₄	Б	"	"		78-79	[10]
5	p-ClC ₆ H ₄	Б	"	"		71-72	[10]
6	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	Б	"	"		46-47	[10]
7	p-BrC ₆ H ₄	Б	"	"		82-84	[10]
8	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	Б	"	"		80	[10]
9	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	Б	"	"		93-94	[10]
			а, триэтил-амин	"	59	93	[8]
10	1-Нафтил-	Б	а, пиридин	"		80	[4, 9]
		Б	б	"		79	[4]
11	n-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	Б	а, пиридин	"	38	85	[4]
12	n-Ментил-	Б	То же	"		101	[4]
13	C ₂ H ₅	Б	"	"	18	39-40	[8]
14	C ₆ H ₅	К	"	"		72	[9]
15	C ₆ H ₅	ДФЭ	"	"		-50 ÷ -60	[11, 15]
16	C ₆ H ₅ C(O)	Б	а, пиридин	"		136	[14]
17	C ₆ H ₅ C(O)	К	То же	"		74	[14]
18	n-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ C(O)	"	Эфир	55	63	[15]
19	n-NC-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ C(O)	"	"	57	51	[15]
20	n-C ₂ H ₅ OC(O)-	C ₆ H ₅ C(O)	"	"	56	55	[15]
	C ₆ H ₄		"	"	55		[15]
21	m-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ C(O)	"	"	69	64	[15]
22	o-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ C(O)	"	"	68	68	[15]
23	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	n-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ C(O)	"	"			
24	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	n-CH ₃ -C ₆ H ₄ C(O)	"	"	86	64	[15]
		n-Cl-C ₆ H ₄ C(O)"	"	"	40	60	[15]
25	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	n-NO ₂ -C ₆ H ₄ C(O)	"	"	19	55	[15]
26	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	n-C ₁₁ H ₂₃	"	"	47	49	[15]
27	C ₆ H ₅ C(O)	C ₆ H ₅ C(O)	"	"	75	60	[15]
28	C ₆ H ₅ -SO ₂	C ₆ H ₅ C(O)	"	"	74	80	[15]
29	(CH ₃) ₃ C-OO-C(O)-NH-(CH ₂) ₆	Б	"	Бензол	6	64-65	[8]
30	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ ·OOC(O)NH-(CH ₂) ₆	К	а, триэтил-амин	"	57	105	[8]
31	(CH ₃) ₃ C-OO-C(O)NH-Ad	Б	а, дибутил-лауринат олова	"	77	118-119	[12]

Примечание. Б - трет-бутил; К - кумил; ДФЭ - 1,1-дифенилэтил; Ад - 1,3-адамантилиден.

*В расчете на азотсодержащий исходный реагент.

Таблица 47

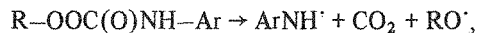
Термический распад моно-N-замещенных пероксикарбаматов

Пероксид*1	Стабильность вещества [7]		Растворитель	k ₁ , с ⁻¹ (в растворе)*2	Литература
	t, °C	t _{1/2} , дни			
13	24-28	600-800	Ксилол	1,5 · 10 ¹⁶ exp(-136,0/RT)	[4]
1	25	350	Толуол	5,0 · 10 ¹⁶ exp(-139,7/RT)	[9]
14	25	25	Ксилол	1,26 · 10 ¹⁴ exp(-117,6/RT)	[10]
2	25	25	Толуол	1,13 · 10 ¹² exp(-105,9/RT)	[9]
3			"	2,0 · 10 ¹⁸ exp(-160,2/RT)	[10]
4	25	700	"	5,0 · 10 ¹² exp(-118,4/RT)	[10]
5	25	92	"	6,3 · 10 ¹³ exp(-122,6/RT)	[10]
6	25	2300	"	7,9 · 10 ¹³ exp(-131,8/RT)	[10]
7	25	290	"	6,3 · 10 ¹⁴ exp(-130,5/RT)	[10]
8	25	4250	"	3,16 · 10 ¹⁴ exp(-136,0/RT)	[10]
9	25	600-900	"	7,94 · 10 ¹¹ exp(-116,7/RT)	[4, 10]
C ₆ H ₅ C(O)NHC(O)OOC(CH ₃) ₃			Хлорбен-зол	4,3 · 10 ¹⁶ exp(-137,7/RT)	[14]

*1 Цифра соответствует номеру соединения, приведенного в табл. 45.

*2 Энергия активации в кДж.

На примере трет-бутил-N-фенилпероксикарбамата и кумил-N-фенилпероксикарбамата показано [9], что эффективность инициирования блочной полимеризации (f) стирола этими пероксидами достигает соответственно 0,95 и 0,75, т.е., исходя из схемы первоначального термического распада



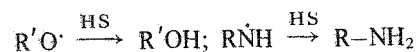
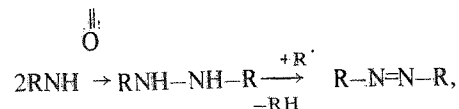
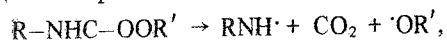
следует заключить, что оба образующихся радикала участвуют в инициировании полимеризации.

Иницирование полимеризации стирола гексаметилен N, N'-бис-(кумилпероксикарбаматом) осуществлялось с эффективностью ~0,53 [7]. При инициировании последним дипероксидом полимеризации стирола добавки нафтената кобальта ускоряли распад пероксида, однако одновременно оказывали и ингибирующее влияние на процесс полимеризации.

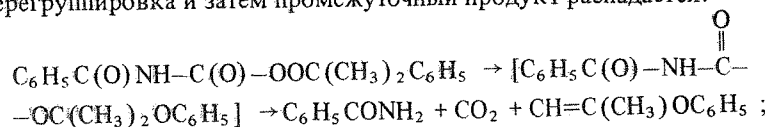
Моно-N-замещенные пероксикарбаматы инициируют и полимеризацию метилметакрилата [7,9]. N-Бензоилпероксикарбаматы также проявили способность инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата и стирола [14]. Моно-N-замещенные пероксикарбаматы в кристаллическом виде относительно стабильны при сравнении с ди-N-замещенными, что, полагают [8], связано с возникновением межмолекулярных водородных связей между N-M- и O=C-группами. В растворах для серии замещенных в бензольном кольце трет-бутил-фенилпероксикарбаматом обнаружена [10] хорошая корреляция констант скоростей термолитического распада с α- и δ'-константами заместителей; при 60°C величина реакционной константы p равнялась -2,21 и -2,16 соответственно. Такой относительно высокий эффект заместителей дает основание заключить, что распад происходит с одновременным разрывом двух связей при гомолитическом разложении этой серии пероксикарбаматов.

Близкое к количественному выделение CO_2 при распаде моно-N-замещенных пероксикарбаматов и отсутствие карбонильных групп в полистироле, полученном при иницировании пероксикарбаматами, подтверждает отщепление CO_2 в результате синхронного разрыва $\text{NH}-\text{C}(\text{O})$ - и $\text{O}-\text{O}$ -связей [8–10, 15, 16].

Образование $\text{RO}\cdot$ -радикалов подтверждает нахождение ацетона и *трет*-бутанола в продуктах распада в случае *трет*-бутилокси-фрагмента и ацетофенона и метана в случае кумилокси-фрагмента. Существование имино-радикалов подтверждают такие продукты, как анилин, гидразо($\text{R}-\text{NH}-\text{NHR}$)- и азо($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$)-соединения. В целом гомолитический распад удовлетворительно описывает следующая схема:

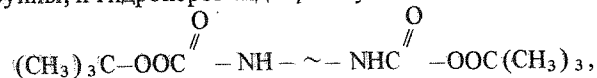


(HS — растворитель). При термическом разложении N-бензоилзамещенного *трет*-бутилпероксикарбамата в бензоле обнаружены в молях/моль распавшегося пероксида [17] CO_2 0,97, бензамид 0,95, α -метилвинилфениловый эфир 0,87. Полагают, что в этом случае первоначально происходит перегруппировка и затем промежуточный продукт распадается:



фениловый эфир образуется за счет отрыва атома водорода от одной из метильных групп. При наличии акцептора радикалов, например метилметакрилата, первично образующиеся радикалы фиксируются и иницируют полимеризацию (эффективность иницирования 0,7).

А. Тобольский и А. Рембаум [17] синтезировали дипероксикарбаматы на основе олигомерных полиэфиров, содержащих концевые изоцианатные группы, и гидропероксида *трет*-бутила



при смешении и нагреве со стиролом, метилметакрилатом, изопреном и другими мономерами образующие блок-сополимеры, свойства которых сочетают свойства компонентов: ударопрочность стеклопластиков и высокий модуль упругости карбоцепных полимеров.


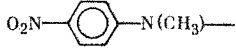

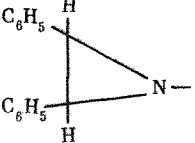
Ди-N-замещенные пероксикарбаматы

Синтезируют ди-N-замещенные пероксикарбаматы по реакции соответствующих карбамоилхлоридов с гидропероксидом.

трет-Бутил-N,N-диметилпероксикарбамат синтезируют следующим образом [8]. 21 г (0,234 моля) N,N-диметилкарбамоилхлорида и 30%-ный

Т а б л и ц а 48

Синтез и свойства ди-N-замещенных пероксикарбаматов $\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{OOR}$

№ п/п	A	R	Растворитель при синтезе	Выход, %	Т.пл., °C	Литература
1	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$	Б		54	Жидк.	[8]
2	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$	К		40	60	[8]
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$	Б		43	Жидк.	[8]
4		Б		81	»	[8]
5		Б	Петр. эфир	68	66	[8]
6		Б	CH_2Cl_2	40	102–103	[18,
7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-$	Б	CH_2Cl_2	62	40–42	[20]
8	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-$	Б	CH_2Cl_2	74	58–60	[20]
9*		Б	CH_2Cl_2	98	91–93	[21]

Примечание. Б — *трет*-бутил; К — кумил.

*Получен из 2,3-дифенилазиридина и *трет*-бутилпероксихлорформата.

водный KOH отдельно, но одновременно по каплям и при перемешивании добавляют в течение 45 мин к 35 г 60%-ного гидропероксида *трет*-бутила. Реакционную смесь при этом охлаждают до 10–15°C, а после завершения смешения реагентов температуру поднимают до комнатной и смесь дополнительно при перемешивании выдерживают 22 ч. Верхний органический слой отделяют, затем после добавления 300 мл петролейного эфира промывают трехкратно 30%-ным водным NaOH для удаления непрореагировавшего гидропероксида, фильтруют через стеклянную вату и сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют при пониженном давлении без подогрева. Бесцветный жидкий продукт перегоняют при 43–45°C/0,1–0,2 мм рт. ст. Выход 20,3 г (58%), $n_D^{20}=1,4303$, $d_4^{28}=0,935$. Твердые пероксикарбаматы очищают перекристаллизацией из петролейного эфира.

Синтез и свойства полученных дизамещенных пероксикарбаматов приведены в табл. 48.

Ди-N-замещенные пероксикарбаматы, в отличие от монозамещенных значительно менее термостабильны как в кристаллическом состоянии [16], так и в растворе. При иницировании полимеризации стирола термоллизом *трет*-бутил-N,N-диметилпероксикарбамата выделен [8] полистирол (средняя молекулярная масса 2360), содержащий ~1,5 г аминогруппы и

Таблица 49

Кинетические параметры термоллиза ди-N-замещенных пероксикарбаматов в растворе

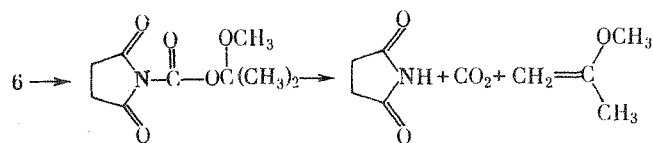
Соединение *	Растворитель	t, °C	k ₁ · 10 ⁵ , с ⁻¹	ΔH [‡] , кДж/моль	Литература
6	Бензол + 2М стирола	100	3,79 (с); 0,47 (р)	113,4 (с) 121,8 (р)	[18]
	Хлорбензол + 2М стирола	100	4,91 (с); 0,40 (р)		[18]
	Нитробензол + 2М стирола	100	34,1 (с); 0,45 (р)		[18]
	Циклогексан	100	0,9 (с); 0,86 (р)		[18]
7	Этилбензол	80	1,0 (с); 0,99 (р)	124,7 (с)	[20]
8	"	80	0,98 (с); 0,99 (р)	128,0 (с)	[20]

Примечание. с — брутто-распад, р — распад на радикальные продукты.

* Цифра соответствует номеру соединения в табл. 47.

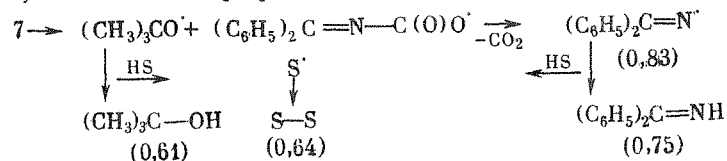
каждую полимерную молекулу, т.е. иницирование осуществляли радикалы R₂N[•] из инициатора. С другой стороны, добавки гальвиноксиды и стирола снижали выход CO₂ при разложении соединения 6 (см. табл. 48), термоллиз которого изучен особенно детально [6, 18, 19].

Существенная зависимость суммарной скорости распада от полярности растворителя при неизменной скорости распада на радикальные продукты (табл. 49) указывает на наличие нерадикального гетеролитического пути распада. При этом нерадикальный распад осуществляется с перегруппировкой и образованием следующих продуктов:



В циклогексане скорость распада существенно снижается и одновременно возрастает доля радикального направления, которое авторы [18] фиксировали по расходу гальвиноксиды.

Термоллиз соединений 7 и 8 происходит в основном по радикальному пути, согласно схеме [20]



где HS — растворитель, и в скобках указан выход продуктов при разложении соединения 7 в среде этилбензола (в молях на 1 моль распавшегося пероксида).

ЛИТЕРАТУРА

- Höft E., Ganschow S. Über die Reaktion von Acyl- und Arylsulfonylisocyanaten mit Wasserstoffperoxid. — Ztschr. prakt. Chem., 1972, Bd. 314, H. 1, S. 145–152.
- Сурова Р.П., Мураева Н.П., Дружков О.Н. и др. Реакции гидроперекисей трифенилгермания и трифенилкремния с изоциановой кислотой. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1628–1630.
- Esser H., Rastädter K., Reuter G. Notiz über die Umsetzung von Isocycansäureestern mit Wasserstoffperoxid. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 685–688.
- Davies A.G., Hunter K.J. Organic peroxides. 2. Esters of the monopercarbonic acids. — J. Chem. Soc., 1953, p. 1808–1811.
- Мураева Н.П., Лапшин Н.М., Морозов О.С., Додонов В.А. Реакции изоциановой кислоты с пероксидами, содержащими активный атом водорода. — Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 190–196.
- Hedaya E., Hinman R.L., Schomaker V. et al. The succinimidyl radical problem: The ease of formation on nitrogen and oxygen II and Σ free radicals. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 89, p. 4875–4884.
- Baines F.C., Grezlak J.H., Tobolsky A.V. Decomposition of peroxycarbamates and their initiation of vinyl polymerization. — J. Polym. Sci., 1969, vol. 7, part A-1, p. 3297–3312.
- Pedersen C.J. Preparation and properties of ester of N-substituted peroxycarbamic acids. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 252–255.
- O'Brien E.L., Beringer F.M., Mesrobian R.B. The decomposition of peroxycarbamates and their efficiency as initiators in vinyl polymerization. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 6238–6242.
- O'Brien E.L., Beringer F.M., Mesrobian R.B. The thermal decomposition of substituted t-butyl N-phenylperoxycarbamates. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 1506–1509.
- Разуваев Г.А., Лапшин Н.М., Балукоев Н.В. Реакции взаимодействия гидроперекиси 1,1-дифенилэтила с бензоилизоцианатом и фенилизоцианатом. — Журн. орган. химии, 1968, т. 4, с. 73–75.
- Рахимова Т.Ф., Хардин А.П., Гуреев Н.Г., Рахимов А.И. Синтез перекисных соединений на основе 1,3-адамантилендиизоцианата. — В кн.: Химия полиэдров: Тез. докл. Волгоград, 1976, с. 58.
- Цыгана Н.Е., Лапшин Н.М., Дьячкова О.С. Реакции гидроперекисей трифенилгермания и трифенилкремния с фенилизоцианатом. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2330–2331.
- Лапшин Н.М., Разуваев Г.А., Рябов А.В., Хоршев С.Я. Синтез и исследование новых перкарбаматов. — В кн.: Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 108–113.
- Морыганов Б.Н., Лапшин Н.М., Салова Л.М., Плишкина Т.А. Разложение кумил-N-фенилпероксикарбамата в органических растворителях. — Журн. общ. химии, 1962, т. 32, с. 2673–2676.
- Pedersen C.J. Thermal decomposition of crystalline *tert*-butyl N-methyl-N-(p-nitrophenyl)peroxycarbamate. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 255–261.
- Tobolsky A.V., Rembaum A. A new class of block polymers. — J. Appl. Polym. Sci., 1964, vol. 8, p. 304–324.
- Koenig T., Brewer W. The thermal decomposition of *tert*-butyl 2,5-dioxo-1-pyrrolidineperformate. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 2728–2730.
- Hedaya E., Hinman R.L., Kibler L.M., Theodoropoulos S. Stability of the succinimidyl radical: Decomposition of *tert*-butyl N-succinimidepercarboxylate. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 2727–2728.
- Rüchardt C., Pantke R. Darstellung und Termolyse von N-*tert*-Butylperoxycarbonylketiminen. — Liebigs Ann. Chem., 1972, Bd. 762, S. 88–92.
- Sustmann S., Sustmann R., Rüchardt C. Darstellung und Termolyse substituierter 1-Aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester. — Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 1527–1532.
- Pat. 2102413 (Gr. Brit.). Bisperoxycarbamates, their preparation and use as crossing agents. Publ. 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ПЕРОКСОКАРБОНАТЫ	
Глава первая	5
Перекись карбонила и пероксокарбоновые кислоты	11
Литература	
Глава вторая	13
Пероксогидрокарбонаты	13
Пероксогидрокарбонат натрия $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17
Пероксогидрокарбонат калия KHCO_4	19
Пероксогидрокарбонат рубидия RbHCO_4	20
Литература	
Глава третья	21
Пероксомонокарбонаты	21
Пероксомонокарбонат лития $\text{Li}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23
Пероксомонокарбонаты Na_2CO_4 , K_2CO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_4$	23
Пероксомонокарбонаты щелочноземельных элементов	24
Пероксомонокарбонаты платины, палладия и кобальта	25
Литература	
Глава четвертая	26
Пероксодикарбонаты	26
Пероксодикарбонат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$	28
Пероксодикарбонат калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$	36
Пероксодикарбонат рубидия $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6$	38
Пероксодикарбонат цезия $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$	38
Пероксодикарбонат тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_6$	40
Литература	
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
ПЕРОКСИСОЛЬВАТЫ КАРБОНАТОВ, АЦЕТАТОВ, ОКСАЛАТОВ	
Номенклатура продуктов присоединения перекиси водорода к солям	44
Глава первая	
Исследование трехкомпонентных систем, содержащих мочевины, карбонат натрия и другие соли в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	45
Литература	57

Глава вторая

Пероксисольват карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	59
Открытие $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	59
Способы лабораторного синтеза $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	60
Методика химического анализа $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	61
Физико-химические свойства $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	61
Промышленное получение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	67
Стабилизация 1,5-пероксисольвата карбоната натрия	76
Другие пероксисольваты карбоната натрия	80
Применение 1,5-пероксисольвата карбоната натрия	82
Меры предосторожности при работе с 1,5-пероксисольватом карбоната натрия и условия его хранения	
Литература	88

Глава третья

Пероксисольваты карбонатов калия, рубидия, цезия и аммония	96
Пероксисольваты карбоната калия	96
Пероксисольваты карбоната рубидия	101
Пероксисольват карбоната цезия $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$	103
Пероксисольват карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	104
Литература	105

Глава четвертая

Пероксисольваты ацетатов	106
Пероксисольват ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$	106
Пероксисольват ацетата калия $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$	111
Литература	113

Глава пятая

Пероксисольваты оксалатов	114
Монопероксисольват оксалата лития $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	115
Монопероксисольват оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	116
Монопероксисольват оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	117
Монопероксисольваты оксалатов рубидия и цезия $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	119
Монопероксисольват оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	120
Пероксисольваты оксалата гуанидиния	121
Литература	122

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Глава первая

Пероксикарбонаты	123
Алкил (арил) монопероксикарбонаты	123
Методы получения	123
Термолиз и каталитическое разложение	125
Применение	129
Ацилпероксикарбонаты	132
Методы получения	132
Гидролиз, термолиз и каталитическое разложение	134
Дипероксикарбонаты	135
Методы получения	135
Термолиз и применение	136
Пероксидикарбонаты	137
Методы получения	137

Химический анализ	142
Термолиз	143
Реакции с аминами	149
Каталитическое разложение	152
Применение. Промышленные типы пероксидкарбонатов	155
Литература	160

Глава вторая

Пероксикарбаматы	166
Амиды монопероксиугольной кислоты	166
Пероксид карбамоила	167
Незамещенные пероксикарбаматы	167
Алкилпероксикарбаматы	167
Ацилпероксикарбаматы	169
Моно-N-замещенные пероксикарбаматы	169
Ди-N-замещенные пероксикарбаматы	174
Литература	177

Илья Иванович Вольнов
Вилен Лазаревич Антоновский

ПЕРОКСИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И АДДУКТЫ КАРБОНАТОВ

*Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова*

Редактор издательства
Р.А. Баранова

Художник
И.Ю. Нестерова

Художественный редактор
Г.П. Валлас

Технический редактор
А.Л. Шелудченко

Корректор
Н.И. Харламова

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 29267

Подписано к печати 30.05.85. Т — 01126
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 11,5. Усл.кр -отт. 11,7
Уч.-изд.л. 13,7. Тираж 850 экз.
Тип. зак. 354. Цена 2р. 10к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готовятся к выпуску следующие книги

Семенов Н.Н. Цепные реакции. 2-е изд. Дополненное. 30 л. 5 р.

Книга представляет собой второе издание классической монографии академика Н.Н. Семенова (1934 г.). На основе анализа экспериментальных работ по кинетике химических реакций в ней рассмотрен ряд общих законов химической динамики и их теоретическое обоснование в свете цепной теории. В Приложении помещены обобщающие работы Н.Н. Семенова последующих лет, в которых отражено развитие цепной теории и ее связь с современностью, а также комментарий ответственного редактора.

Для научных работников — физиков, химиков, преподавателей вузов, аспирантов и студентов старших курсов.

Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. 18 л. 2 р. 70 к.

В монографии изложено современное состояние работ по исследованию полимеров с помощью спиновых меток и зондов. Кратко рассмотрена теория метода и приведены многочисленные примеры применения меток и зондов при изучении молекулярной динамики и структуры полимеров и их растворов.

Для специалистов в области физической химии полимеров.

Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. 20 л. 3 р. 50 к.

В сборнике подробно освещаются вопросы синтеза металлоорганических соединений, теории распада и образования твердой фазы, технологии процессов осаждения покрытий, а также обсуждаются различные физико-химические методы анализа пленок и покрытий.

Для специалистов в области химии и технологии металлоорганических соединений.

Гольдманский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. 20 л. 3 р. 50 к.

В монографии излагаются современные представления о протекании туннельных низкотемпературных химических реакций. Рассматриваются туннельные эффекты в аморфных и кристалличес-

ких веществах. Обсуждаются различные методы дисперсионного транспорта электронов и туннельного захвата и роль туннелирования в биологических системах.

Для специалистов в области химии, физики и технологии.

Проблемы кристаллохимии. 1985. 10 л. 1 р. 50 к.

В сборник вошли статьи, посвященные проблемам неорганической кристаллохимии (описанию структурных мотивов и координационно-упаковочных эффектов, стереохимии халькогенпроизводных трехвалентных As, Sb и Bi, кристаллохимии координационных соединений переходных металлов с производными изотиосемикарбазида) и органической кристаллохимии (картированию путей химических реакций на основании данных о кристаллической структуре).

Для научных сотрудников, работающих в области кристаллографии и кристаллохимии.

XIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Пленарные доклады. 20 л. 2 р. 50 к.

В сборнике представлены доклады ведущих ученых — химиков и технологов — нашей страны, руководителей отечественной промышленности, а также иностранных ученых-химиков; заслушанные на пленарных заседаниях юбилейного XIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного 150-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. В сборник включены также выступление президента Академии наук СССР А.П. Александрова и доклад академика Ю.А. Овчинникова на торжественном заседании в Москве, посвященном 150-летию Д.И. Менделеева.

Для химиков.

Дерягин Б.В., Чураев Н.Ф., Муллер В.М. Поверхностные силы. 35 л. 5 р. 60 к.

В монографии впервые систематизированы и обобщены результаты исследований дальнедействующих поверхностных сил. Рассматривается их роль в равновесии и устойчивости коллоидных систем и тонких прослоек, в явлении адгезии, полимолекулярной адсорбции и конденсации, в процессах массопереноса, пористых телах.

Для физикохимиков, физиков, химиков-коллоидников, биофизиков, геологов, почвоведов, грунтоведов.

ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО ОДНОМУ ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ
В МАГАЗИНОВ "КНИГА—ПОЧТОЙ" "АКАДЕМКНИГА"

Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97	630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22
Баку, ул. Джапаридзе, 13	620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137
Душанбе, проспект Ленина, 95	700029 Ташкент, ул. Ленина, 73
Киев, ул. Ленина, 42	450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10
Куйбышев, проспект Ленина, 2	720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42
Ленинград, П-110, Петрозавод-7	310003 Харьков, ул. Чернышевского, 37
Москва, Мичуринский проспект,	