

Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. — М.: Наука, 1983. — 136 с.

В монографии изложены способы получения, свойства, реакционная способность и области применения перекисных соединений магния, кальция, стронция, бария и элементов IIВ группы периодической системы. Перекиси всех этих элементов являются источниками химически связанного кислорода в легко выделяющейся форме. Благодаря этому свойству они используются в различных химических процессах.

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

Табл. 10. Ил. 30. Библиогр. 976 назв.

Ответственный редактор

доктор химических наук  
В. Я. РОСОЛОВСКИЙ

Б 1802000000-213 159-83-11  
042(02)-83

© Издательство «Наука», 1983

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Неорганические перекисные соединения привлекают внимание исследователей и практиков возможностью их использования во всех случаях, когда необходимо иметь источник химически связанного, легко выделяющегося кислорода.

Химия перекисных соединений щелочных металлов достаточно подробно освещена в монографии \*, опубликованной в 1980 г.

Все элементы второй группы периодической системы Д. И. Менделеева, за исключением бериллия, также образуют перекисные соединения.

Перекисные соединения кальция, стронция, бария, а также магния построены по такому же типу, что и перекисные соединения щелочных металлов, т. е. характеризуются наличием в кристаллической решетке катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и анионов  $\text{O}_2^{2-}$  (перекиси),  $\text{O}_2^-$  (надперекиси) и  $\text{O}_3^-$  (озониды). В отличие от большинства перекисных соединений щелочных металлов, перекисные соединения щелочноземельных металлов нельзя синтезировать непосредственным окислением окисей или металлов кислородом. Лишь перекись бария может быть получена при окислении окиси кислородом. Перекисные соединения кальция, стронция и магния, а также бария получают при взаимодействии соответствующих гидроокисей с растворами перекиси водорода по механизму, аналогичному механизму образования нерастворимой соли. Отсюда и необходимость другого подхода к созданию научных основ их синтеза.

В целях разработки рациональных способов получения этих соединений в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР, ранее руководимой проф. С. З. Макаровым и автором, в течение ряда лет были проведены обширные исследования систем  $\text{M}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}$ ) с характеристикой твердых фаз систем методами физико-химического анализа. Этому вопросу в монографии уделено особое внимание. Наряду с обзором фундаментальных работ, выполненных советскими учеными, в монографии представлен обзор литературных данных, опубликованных зарубежными исследователями, о способах получения, свойствах, реакционной способности и областях применения указанных выше перекисных соединений. Для полноты обзора в монографии приведены сведения и о перекисных соединениях металлов IIВ и IB подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева. Перекисные соединения цинка, кадмия и ртути также построены по ионному типу. Литература по перекисным соединениям щелочноземельных элементов критически обобщена по 1982 г.

Как правило, перекисные соединения щелочноземельных металлов обладают большей термической устойчивостью и менее подвержены влиянию

\* Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 159 с.

влаги и углекислого газа воздуха, чем перекисные соединения щелочных металлов. Это позволяет использовать их в некоторых областях народного хозяйства, где перекисные соединения щелочных металлов не применяются, как, например, в металлургии, пиротехнике, химии полимеров, медицине и пищевой промышленности, для очистки сточных вод.

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

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БАРИЯ

#### Глава I

#### ПЕРЕКИСЬ БАРИЯ $\text{BaO}_2$

##### Открытие перекиси бария

Соединение  $\text{BaO}_2$  можно рассматривать как родоначальника всех неорганических перекисных соединений, производных перекиси водорода.

В конце XVIII в. Александр Гумбольдт [1] впервые заметил, что тяжелая земля (окись бария) при нагревании на воздухе поглощает кислород. Независимо от Гумбольдта, Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар [2] в 1811 г. провели ряд исследований по взаимодействию кислорода с окисью бария, полученной при термическом разложении нитрата и карбоната бария, и установили, что образуется вещество более богатое кислородом, чем окись. Состав его —  $\text{BaO}_2$  — был установлен окончательно Тенаром [3].

Получив перекись бария, Тенар [3] задался целью окислять посредством ее кислоты. В первую очередь он стал исследовать действие  $\text{BaO}_2$  на разбавленную азотную кислоту и убедился, что перекись растворяется без выделения газа. Декантированная и отфильтрованная жидкость обладала свойством кислоты и окислителя. Он ее назвал окисленной азотной кислотой. При добавлении перекиси бария к раствору серной кислоты выпадал осадок сернокислого бария и образовывалась также активная жидкость.

После небольшого периода экспериментирования также с другими кислотами Тенар обнаружил, что из активного раствора можно удалить всю кислоту и бариевые соли, причем оставалась жидкость, которая при выпаривании не давала твердого остатка. Отсюда он сделал вывод, что в действительности он получил «окисленную воду», или, как мы ее называем теперь, перекись водорода, представляющую собой соединение определенного состава, с помощью которого было в дальнейшем синтезировано большинство ныне известных неорганических и ряд органических перекисных соединений.

Обычно считают, что Тенар чисто случайно поставил те опыты, которые привели к открытию перекиси водорода и что попытка получения окисленных кислот, в частности окисленной азотной кислоты, была необоснованной. Однако в свете исследований, выполненных в более поздние годы [4, 5] и особенно в конце 1970-х годов авторами [6, 6а], а также автором этой книги совместно с Н. П. Липихиным по изучению смесей азотной кислоты и перекиси водорода современными методами, едва ли можно сомневаться в том, что в этих смесях имеет место образование «окисленной азотной кислоты», или по современной терминологии перексоазотной кислоты, по обратной реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HNO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

## Способ получения $\text{BaO}_2$ из окиси бария и кислорода

Перекись бария получают путем продувания воздуха над окисью бария в муфельной печи с внешним обогревом при 500—520 °С в присутствии небольшого количества водяного пара (парциальное давление  $\text{H}_2\text{O}$  4—7 мм рт. ст.) [7, с. 93—94, 104—105; 8, 9]. Следы влаги, приводящей к образованию гидроокиси бария, необходимы как катализатор, так как совершенно сухой кислород не окисляет чистую окись бария [10, 11]. Содержание  $1 \cdot 10^{-3}$  г воды на литр воздуха является оптимальным [12]. Это как раз и отвечает примерно  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \div 7$  мм рт. ст. [8]. Но позднее [13, 14] было установлено, что реакция между окисью бария и кислородом протекает при температуре выше 300 °С с большой скоростью даже в том случае, если количество присутствующей воды не превосходит  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/моль  $\text{BaO}$ . Реакция



идет слева направо, если при заданной температуре парциальное давление кислорода выше того, которое существует в равновесии со смесью окиси и перекиси бария. Эта система моновариантна, и равновесное парциальное давление изменяется с температурой следующим образом [15]:

$t, ^\circ\text{C}$	620	700	767	835	840
$p_{\text{O}_2}, \text{ ат}$	0,015	0,0861	0,18	0,945	1,00

По более поздним данным, при 1 ат  $\text{BaO}_2$  диссоциирует при 833 °С [16]. Из приведенных данных видно, что перекись бария можно получать из окиси бария при атмосферном давлении при температуре около 790 °С и ниже.

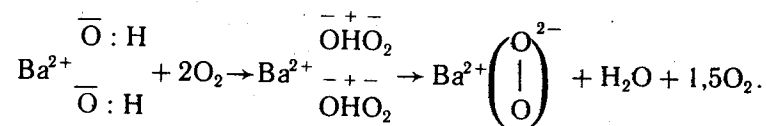
Реакция (1) обратима и одно время использовалась для получения кислорода из воздуха [17]. Увеличение давления способствует образованию перекиси, рост температуры смещает равновесие в сторону окиси. На практике в целях обеспечения достаточной скорости реакции в благоприятных условиях равновесия применяется температура около 500 °С.

Чем чище окись бария, тем более она пригодна для получения перекиси, так как различные окислы металлов оказывают сильное каталитическое действие на равновесие реакции (1), вызывая явное понижение температуры разложения  $\text{BaO}_2$  [18, 19]. Взаимодействию окислов металлов с перекисью бария ниже посвящен отдельный параграф.

Если окись бария — чистая, сухая, тонкодисперсная и высокопористая, а воздух свободен от углекислого газа и избытка влаги, можно получить продукт, содержащий 88—90 мас. %  $\text{BaO}_2$  [7, 20].

Основным требованием для получения высокого выхода  $\text{BaO}_2$  является применение достаточно пористой окиси бария. Для этой цели  $\text{BaO}$  получают обжигом карбоната бария. Витерит, или осажденный карбонат бария, обжигают в смеси с угольным порошком в псевдоожиженном слое  $\text{BaO}$  при 700—1000 °С. Избыток окиси бария предупреждает спекание частиц и образование эвтектического сплава из  $\text{BaO}$  и  $\text{BaCO}_3$ . Псевдоожиженный слой создают воздухом, содержащим углекислый газ, выделяющийся при разложении карбоната бария, и окиси углерода, образующейся в результате восстановительного действия угля, добавленного к карбонату. Образование окиси углерода, кроме того, снижает парциальное давление  $\text{CO}_2$  и позволяет вести обжиг при температуре, более низкой, чем температура термического распада  $\text{BaCO}_3$  — 1450 °С [7, 9].

С помощью тяжелого изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  был исследован механизм окисления окиси бария [21] и предложена теория активирования кислорода, объясняющая каталитическое действие воды в этой реакции, идущей через  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , по схеме дегидрирования



Активирование кислорода в неустойчивом промежуточном комплексе обусловлено переходом электрона с образованием ионов  $\text{O}_2^-$  и разрывом ковалентных связей  $\text{O} : \text{H}$ . В атомах кислорода гидроксильных групп возникают свободные валентности, взаимное насыщение которых приводит к образованию перекисного иона  $\text{O}_2^{2-}$  и распаду промежуточного комплекса.

В реакции парообразного бария с молекулярным кислородом образуются электронно-возбужденные молекулы окиси. В механизме ее образования принимает участие перекись бария, о чем упоминается в работе [22]. Хемилюминесценция в пламенах низкого давления  $\text{Ba}(\text{г}) + \text{O}_2$  обусловлена образованием возбужденных молекул  $\text{BaO}_2$  [22a].

Перекись бария можно получить и окислением кислородом гидрата окиси бария [23—26]. Рекомендовано [27] окислять смесь  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  с ретурной  $\text{BaO}_2$  (до 75 мас. %) при 550—600 °С сухим кислородом.

Способ получения перекиси бария окислением кислородом амальгамы бария [28] не имеет практического значения и приводит к образованию продукта, содержащего лишь 60 мас. %  $\text{BaO}_2$ .

Перекись бария образуется также при тепловом разложении нитрата бария при 500—540 °С не только в атмосфере кислорода, но и в атмосфере азота. Нитраты кальция и стронция в этих условиях дают окиси [29]. Перекись бария образуется и при действии хлората калия на окись бария [30]. Окисление кислородом раствора металлического бария в жидком аммиаке приводит к образованию смеси, содержащей наряду с  $\text{BaO}$  от 7,5 до 9 мас. %  $\text{BaO}_2$  [31].

## Получение перекиси бария из ее аддуктов с водой и перекисью водорода

Обезвоживание  $\text{BaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  [32] или отщепление кристаллизационной перекиси водорода из соединения  $\text{BaO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$  [33] тоже позволяет получить перекись бария. Способы синтеза исходных молекулярных аддуктов перекиси бария с водой и перекисью водорода и условия получения из них перекиси бария описаны в параграфе, посвященном этим соединениям. Этим способом пользуются в основном в лабораторных условиях, и с его помощью можно получить в лаборатории препараты, содержащие до 99 мас. %  $\text{BaO}_2$  [32], а в отечественном производстве реактивов — менее чистые препараты [34].

Механизм образования  $\text{BaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , получаемого из растворов гидрата окиси бария и перекиси водорода или через растворы хлористого или азотнокислого бария, гидрата окиси аммония и перекиси водорода, отличается от механизма образования  $\text{BaO}_2$  из окиси и кислорода. С помощью

меченого кислорода было показано, что он аналогичен механизму образования нерастворимой соли:  $Ba^{2+} \cdot aq + O_2^{2-} \cdot aq \rightarrow BaO_2 \cdot 8 H_2O$  [21].

В работе [35] описана методика получения из растворов нитрата бария, перекиси водорода и гидрата окиси аммония с последующей осушкой осадка высокопроцентной, однородной по гранулометрическому составу перекиси бария, в которой количество зерен с размером 1—2 мкм не менее 80%.

#### **Меры предосторожности при работе с перекисью бария и другими перекисными соединениями щелочноземельных металлов**

В сухом виде перекисные соединения щелочноземельных металлов не воспламеняются, но при соприкосновении с восстановителями — металлическими порошками, некоторыми органическими растворителями и большинством органических веществ, бумагой, деревом, ветошью, особенно в присутствии влаги — скорость их разложения с выделением кислорода может быть настолько интенсивной, что может привести к взрыву емкостей, где они хранятся, или пожару. Поэтому перекись бария и другие перекисные соединения щелочноземельных металлов должны храниться в пожаробезопасном и вентилируемом помещении. В том же помещении нельзя хранить ни кислоты, ни горючие вещества.

В помещении, где хранятся перекисные соединения щелочноземельных металлов, должны находиться ящики с сухим песком или безводным углекислым натрием или натронной известью для использования в случае пожара. Другими средствами тушения, такими, как вода или углекислый газ, пользоваться нельзя.

Следует особо обратить внимание на то, чтобы перекиси щелочноземельных металлов, получаемые из растворов солей, перекиси водорода и аммиака, не содержали бы маточной или молекулярно связанной перекиси водорода. Так называемые пероксигидраты перекисей щелочноземельных металлов разлагаются экзотермически уже при 50 °С.

На открытом воздухе перекисные соединения щелочноземельных металлов поглощают влагу и углекислый газ, поэтому после отбора нужного их количества необходимо проверить, чтобы емкости для их хранения были снова тщательно закрыты.

Защитить перекись бария от действия влаги и углекислого газа возможно, если обрабатывать ее частицы аммонийными солями жирных кислот. Заводская упаковка для перекисей щелочноземельных металлов из белой жести, а для больших количеств используют оцинкованные железные барабаны [36, с. 206].

Перекись бария, а также перекиси других щелочноземельных металлов можно хранить в емкостях из неокрашенного стекла, так как при действии солнечного света или УФ-лучей они не теряют свой активный кислород [37]. Рентгеновское облучение также не действует на  $BaO_2$  [38]. При облучении жесткими нейтронами в перекиси бария, в отличие от некоторых других окислов, не обнаружены изотопы  $^{15}O$  [39].

Для отбора проб как из больших, так и из малых емкостей следует пользоваться совком из нержавеющей стали и обращать внимание на то, чтобы сосуд, в который отбирают пробу, был совершенно чистым и сухим. Следует также обратить внимание на то, чтобы при транспортировке и обращении тара не подвергалась ударам и чтобы при отборе проб из емкостей перекись не рассыпалась на лабораторный стол или на пол. В случае, если

перекись рассыпалась, следует убрать ее основную массу совком и обработать обильным количеством воды, а не вытирать сразу стол или пол влажной тряпкой.

Растирать неорганические перекисные соединения, и, в частности перекись бария, не рекомендуется. При растирании она разлагается, и степень разложения не зависит от парциального давления кислорода окружающей среды [40]. Измельчать можно в мельнице из нержавеющей аустенитовой стали или керамики. Если необходимо смешать перекиси щелочноземельных металлов с другими веществами, то следует сначала убедиться на малых навесках, что это безопасно [40а].

При обращении с перекисями щелочноземельных металлов необходимо надевать резиновые перчатки или перчатки из хлорвинила и защитные очки, а при обращении с большими количествами следует надевать полихлорвиниловый фартук. Если перекись пылевидная, а не гранулированная, то следует защитить дыхательные пути респиратором или многослойной марлевой повязкой. Если перекись попала в глаза или внутрь, то следует обильно промывать глаза водой и обращаться к врачу.

Перекиси стронция, кальция, магния и цинка неядовиты, но раздражают слизистую оболочку глаз, носоглотки и внутренних органов.

Перекись бария ядовита. Предельно доступная концентрация ее в 1 м<sup>3</sup> воздуха 0,5 мг [41]. Летальная доза при попадании на внутренние органы 1 г [42]. Летальная доза при подкожном введении [43] равна 25—30 мг/кг. Токсическая доза для рыб в водоемах 150—500 мг/л, для растений 10—20 мг/л [42].

Как для сухих перекисей, так и для их суспензий следует избегать применения сосудов и переходных трубок из меди, бронзы, алюминия и его сплавов и пользоваться сосудами и переходными трубками из нержавеющей стали, керамики, эмалированного железа, стекла.

#### **Методика химического анализа перекиси бария и других перекисей щелочноземельных металлов**

Определение активного кислорода в перекисных соединениях бария и других щелочноземельных металлов, кроме магния, нецелесообразно производить, как в случае перекисных соединений щелочных металлов, перманганатометрически в сернокислой среде. Перекисные соединения щелочноземельных металлов очень мало растворимы в воде и при добавлении серной кислоты к пробе для титрования она обволакивается осадком нерастворимых сернокислых солей. Это не дает возможность навеске раствориться быстро и полностью с образованием перекиси водорода. Титрование проходит очень медленно, при этом приходится во время титрования прибегать к длительному механическому разрушению навески, что приводит к неточным результатам анализа.

Определение активного кислорода в фосфорнокислой или хлорнокислой среде с добавкой раствора хлористого марганца приводит к точным результатам, во-первых, потому, что навеска полностью растворяется в этих кислотах с образованием хорошо растворимых  $Ba(H_2PO_4)_2$  или  $Ba(ClO_4)_2$ , а во-вторых, потому, что фосфорная кислота является стабилизатором перекиси водорода. Растворить навески для анализа перекисных соединений щелочноземельных металлов в растворах соляной кислоты тоже нецелесообразно, хотя это принято в техническом анализе этих соединений [44, 45].



так как хлориды являются катализаторами разложения перекиси водорода. Иодометрический метод определения активного кислорода в данном случае дает неточные результаты, так же как и ферроцианидный [45].

При анализе на активный кислород рекомендуется поступать следующим образом: навеску 0,20—0,25 г смачивают в конической колбе холодной водой, растворяют в 20 мл предварительно охлажденного раствора, содержащего в литре воды 50 мл 80%-ной фосфорной кислоты и 1 мл 10%-ного раствора  $MnCl_2$ , и титруют 0,1 N раствором перманганата калия до розового окрашивания. По данным [46], навеску перекиси бария 0,2—0,4 г растворяют в 10—15 мл 15%-ного водного раствора хлорной кислоты и добавляют несколько капель сульфата марганца.

Барий определяют из отдельной навески весовым способом в виде хромата [47]. Техническая перекись бария содержит переменное количество окиси, гидроокиси, карбоната бария. Определение свободной  $Ba(OH)_2$  проводят с помощью реактива Фишера [48, 49]. Карбонат определяют по Фрезениусу. Определение содержания нерастворимых примесей, общего азота, хлоридов, железа, тяжелых металлов проводят по [44]. Железо можно определять спектрофотометрическим методом с помощью о-фенантролина [46]. Кальций и стронций определяют в фильтрате после осаждения бария в виде хромата. При этом их осаждают сперва в виде оксалатов, которые затем переводят в нитраты [47].

Перекись бария марки «х. ч.», выпускаемая нашей промышленностью, должна содержать не менее 90% основного вещества [44].

Перманганатометрический метод неприменим для определения перекиси бария или стронция в воспламеняющихся составах ввиду наличия в них органических веществ и металлических порошков, поэтому авторами [50] был разработан спектрофотометрический метод, состоящий в следующем. Навеску 0,20 г растворяют в разбавленном (1 : 9) растворе соляной кислоты. При этом порошковые металлы растворяются немедленно, а через 10—30 мин — перекиси. Раствор освобождают от нерастворимых органических веществ фильтрованием. После соответствующего разбавления водой добавляют специально приготовленный по [50] раствор соли титана. По предварительно снятой калибровочной кривой определяют спектроскопически пероксогруппу в образующемся окрашенном пероксокомплексе титана по характеристическому максимуму при 410 нм.

Разработана методика определения  $BaO_2$  в  $BaO$ , основанная на экстракции с последующим фотометрированием экстракта иода, выделяющегося при взаимодействии перекиси бария с иодистым калием [51].

Другие, ранее применяемые газометрические и объемные методы определения активного кислорода в перекисных соединениях щелочноземельных металлов приведены в книге [51a].

В работе [51b] предложена методика определения гидроокисей в тройных перекисях бария, стронция и кальция, употребляемых для создания эмиттирующего слоя оксидных катодов люминесцентных ламп. Примеси гидроокисей ухудшают качество тройных перекисей, так как водяной пар, образующийся при их разложении, отрицательно влияет на световой поток люминесцентных ламп. ИК-спектроскопия позволяет обнаружить в тройных перекисях примесь гидроокисей порядка 3—5 мас. %, а определение щелочности водной вытяжки однозначно характеризует наличие суммарного содержания гидроокисей в пределах 1,13—4 мас. %.

## Физико-химические свойства перекиси бария

В чистом виде перекись бария бесцветна и диамагнитна. Перекись бария, выпускаемая промышленностью, обладает иногда слабо-желтым, зеленоватым или серым оттенком, который придают ей примеси тяжелых металлов, содержащиеся в исходной окиси бария. Кремовая окраска отдельных образцов перекиси бария, полученных в лабораторных условиях из чистых химических реактивов, обусловлена наличием примеси надперекиси  $Ba(O_2)_2$ .

В течение XIX в. исследование перекиси бария шло по линии изучения ее химических свойств и разработки способов ее получения вне связи с какими-либо общими химическими закономерностями. Впервые в 1889 г. А. Ле Шателье [11], а несколько позже Дж. Гильдебранд [15] сделали попытку подойти к изучению термической диссоциации перекиси бария, исходя из общих представлений о равновесиях в гетерогенных системах. Они установили, что при достаточно высоких температурах химический и фазовый составы твердого вещества определяются в системе  $BaO_2-BaO-O_2$  величиной давления кислорода. На изотермах давление—состав выделялись две области дивариантных равновесий, соответствующие преобладанию окиси или перекиси, и промежуточная область моновариантных равновесий.

Гильдебранд [15] построил изотермы выделения кислорода из  $BaO_2$  в присутствии влаги в миллилитрах выделяющегося кислорода на 1 г  $BaO_2$  при 710, 754 и 794 °C. В 1965 г. автором [13, 14] изучение равновесий при взаимодействии  $BaO$  с кислородом проводилось путем измерения изотермических зависимостей давления кислорода от содержания  $BaO_2$  в твердом веществе для 683, 748, 773, 790 и 798 °C. При более высокой температуре измерения не проводились вследствие начала плавления. Данные [13, 14] приведены на рис. 1.

Гильдебранд [15] пришел к заключению, что в дивариантных областях твердое вещество представляет растворы перекиси в окиси и соответственно окиси в перекиси, тогда как моновариантным равновесиям отвечает сосуществование двух сопряженных растворов. Позднее авторы [52] поставили этот вывод под сомнение. Однако исследование изотермической зависимости давления кислорода от состава конденсированных фаз, выполненное авторами [13, 14], показало, что в системе  $BaO-BaO_2$  имеет место ограниченная растворимость, вследствие чего возникают равновесия двух типов: дивариантное, соответствующее растворам  $BaO_2$  в  $BaO$  и  $BaO$  в  $BaO_2$ , и моновариантное в области существования двух взаимонасыщенных твердых растворов. Таким образом была подтверждена правильность работы Гильдебранда [15].

На рис. 2 представлена диаграмма состояния системы  $BaO-BaO_2$ , составленная на основании данных рис. 1.

Интерес к исследованию реакции между кислородом и окисью бария, который был ранее обусловлен только стремлением усовершенствования условий получения перекиси, в последнее время возник в связи с широким применением в электронной технике термоэлектронных эмиттеров на основе окиси бария и ее твердых растворов с окисью стронция. В электровакуумных приборах давления весьма малы. Попадание в них кислорода приводит к «кислородному отравлению» катода, т. е. эмиссия снижается. В работах [53, 54] было показано, что при переходе к очень малым давлениям характер взаимодействия окиси бария с кислородом должен изменяться. При давлениях от 5 до  $1,6 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. кислород вступает в ре-

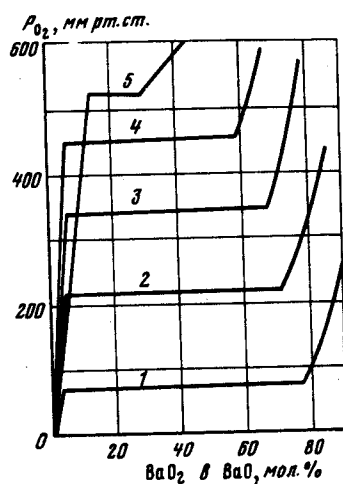
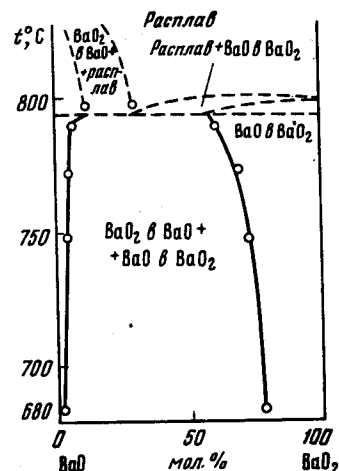


Рис. 1. Изотермы давление кислорода—состав в системе BaO—BaO<sub>2</sub> [14]

$t, ^\circ\text{C}$ : 1 — 683; 2 — 748; 3 — 773; 4 — 790; 5 — 798

Рис. 2. Возможный вид диаграммы состояния системы BaO—BaO<sub>2</sub> [14]



шетку BaO в двух формах: с образованием BaO<sub>2</sub> и с образованием атомного твердого раствора. С понижением давления доля кислорода, идущая на образование перекиси, уменьшается, а при давлениях  $< 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. она становится пренебрежимо малой.

Перекись бария является наиболее термически устойчивой из всех известных перекисей металлов. При нагревании в условиях атмосферного давления она начинает интенсивно выделять кислород лишь при температуре выше 500 °С. Методом ДТА [55] было показано, что разложение перекиси бария до окиси характеризуется наличием на кривой нагревания эндотермического эффекта при 790 °С. В связи с непрерывным увеличением давления при еще более высоких температурах точка ее плавления не определена. Получающаяся при нагревании масса размягчается примерно при 800 °С и теряет полностью активный кислород при 900 °С [7, с. 543, 56]. Некоторые полезные сведения о разложении при нагревании в изотермических условиях перекиси бария, полученной при действии кислорода на окись или из раствора солей бария, перекиси водорода и аммиака, можно найти в статье [57], где приведены их дериватогаммы.

Изучена кинетика диссоциации BaO<sub>2</sub> в интервале температур 500—700 °С и при давлениях от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 203 мм рт. ст. [58, 59]. Кажущаяся энергия активации для процесса диссоциации BaO<sub>2</sub> оценена в 45,8 ккал/моль [60, 61], а по данным [62], — в 34 ккал/моль. Зависимость между логарифмом парциального давления кислорода и  $1/T$  температуры диссоциации подчиняется закону прямой линии. Прослежена потеря активного кислорода перекиси бария при ее нагревании на воздухе и в атмосфере аргона, кислорода, CO<sub>2</sub> и водяного пара ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,7$  мм рт. ст.). Показано, что в атмосфере кислорода, как и следовало ожидать, она более термически устойчива. В атмосфере углекислого газа или водяного пара она начинает разлагаться уже при 200 °С [62]. Разложение BaO<sub>2</sub> в высоком вакууме протекает в диффузионной области в температурном интервале 410—460 °С

[60, 61]. Октагидрат перекиси бария в высоком вакууме разлагается с большей скоростью и при температуре значительно более низкой, чем безводная перекись бария [60, 61].

С помощью изотопного метода показано, что при разложении безводной перекиси бария перекисная связь в выделяющемся кислороде разрывается. Это можно объяснить окислительно-восстановительным процессом в ионе O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, один из атомов которого окисляется до атомного состояния, а другой восстанавливается до иона O<sup>2-</sup> [63].

Плотность BaO<sub>2</sub> равна 5,43 г/см<sup>3</sup> [64, 65]. Плотность технической перекиси бария 5,5 г/см<sup>3</sup>. Насыпной вес перекиси бария, полученной из окиси и кислорода, равен 2,1 г/см<sup>3</sup>, перекиси бария, полученной при дегидратации пероксигидрата перекиси, синтезированного через растворы солей бария, перекиси водорода и гидроокиси аммония, равен 1,35 г/см<sup>3</sup>, а перекиси бария, полученной из гидроокиси бария и перекиси водорода, 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Элементарная ячейка BaO<sub>2</sub> тетрагональная,  $Z=2$  [46]. Она схематически изображена [66] на рис. 3 и в проекции на рис. 4. Как видно из рис. 3, каждый ион бария окружен шестью перекисными ионами, образующими октаэдр. Параметры элементарной ячейки, по данным [66]:  $a=3,807$  Å;  $c=6,83$  Å;  $c/a=1,80$ . В значениях параметров решетки и рентгеновской плотности, приведенных авторами [64, 65, 67, 68], наблюдается некоторое расхождение. Наиболее достоверными являются данные сотрудников Бюро стандартов США [69], поскольку их образец отличался высокой частотой. Он содержал 0,01—0,1 мас. % Sr, по 0,001—0,01 мас. % Al, Ca, Mg, Si, Sn, V, по 0,0001—0,001 мас. % Cu, Fe, Mn. По данным [69],  $a=5,3958$  Å;  $c=6,8513$  Å;  $\rho=5,637$  г/см<sup>3</sup> при 25 °С.

В процессе термического разложения по мере потери активности кислорода в начальной стадии значение параметра  $c$  уменьшается [62]. Молекулярный объем BaO<sub>2</sub> равен 29,9 см<sup>3</sup>. Пространственная группа  $D_{4h}^{17}$  [65]. Значения расстояния O—O 1,29 Å и ковалентного радиуса кислорода 0,64 Å, приведенные в работе [67], неверны. Истинными являются соответственно значения 1,48 и 0,74 Å [70]. Как видно из рис. 5, в элементарной ячейке BaO<sub>2</sub> расстояния между атомами бария и кислорода в разных плоскостях неравноценны, а соответственно равны 2,68 и 2,79 Å [68]. Значение энергии кристаллической решетки 823 ккал/моль, приведенное в работе [71], по-видимому, завышено, так как в более поздних работах [72—74] приведены значения 647, 635,1 и 638,0 ккал/моль. Но наиболее вероятное значение, по-видимому, 696,2 ккал/моль [75]. В статье [75а] приведено значение потенциала Маделунга для BaO<sub>2</sub> и некоторых других перекисных соединений.

BaO<sub>2</sub> диамагнитна,  $\chi_m = -40,6 \cdot 10^{-6}$  [76, 77]. Коэффициент преломления  $n_D = 2,030 \pm 0,005$  [64]. Для реакции  $\text{Ba} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2$   $\Delta H_{298}^\circ = -151,89 \pm 0,25$  ккал/моль [78],  $\Delta Z_{298}^\circ = -140$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^\circ = (-20)$  э. е. [79]. Усредненное значение  $\Delta H_{298}^\circ = -148,9 \pm 1,0$  ккал/моль из данных столетней давности, приведенное в справочнике [79а], по-видимому, менее точное, чем значение, приведенное в работе [78]. Для реакции  $\text{BaO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{BaO}_2$   $\Delta H_{298}^\circ = -17,74 \pm 0,25$  ккал/моль [80], а  $\Delta S_{298}^\circ = -17,1 \pm 0,4$  э. е. [81]. Средняя молярная теплоемкость BaO<sub>2</sub> в интервале температур 19—100 °С порядка 16 ккал/град · моль [82]. Приведенное в книге [83] значение  $S_{298}^\circ = 15,7$  э. е. для BaO<sub>2</sub> неверно, более близкими к истине являются значения 21,73 э. е. [14]; 22,62 э. е. [84]. В литературе приведены и значения 24,2 ± 0,5 э. е. [81]; 24,6 э. е. [58] и 25,1 э. е. [85].

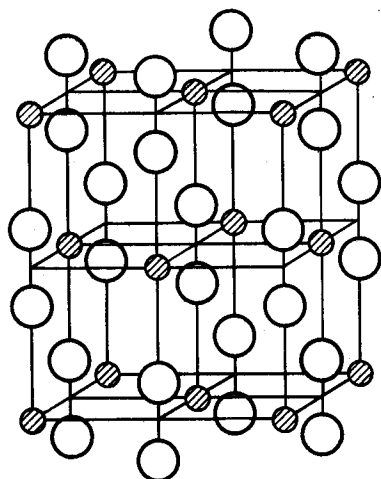


Рис. 3. Кристаллическая решетка, характерная для перекиси бария и перекисей других щелочноземельных металлов [66]

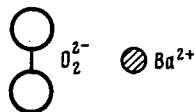
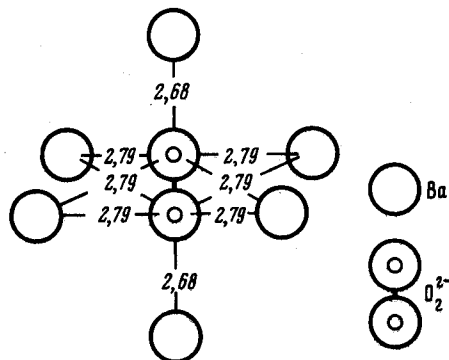
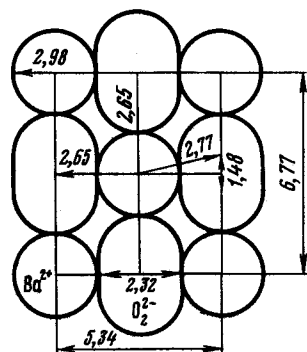


Рис. 4. Проекция кристаллической решетки перекиси бария [70]

Рис. 5. Схема тетрагональной координации иона  $O_2^{2-}$  в  $BaO_2$  [68]



Спектр комбинационного рассеяния  $BaO_2$  характеризуется частотой валентных колебаний связи  $O-O$ , равной  $842\text{ см}^{-1}$  [86], а не  $1061\text{ см}^{-1}$ , как ошибочно приводится в работе [86a]. Диэлектрическая постоянная  $BaO_2$  равна 10,7 ед. [87].

В эвтектической смеси нитратов лития и калия (т. пл.  $127^\circ\text{C}$ ) перекись бария диссоциирует на ионы  $Ba^{2+} + O_2^{2-}$  [188].

### Реакционная способность перекиси бария

Молекулярные соединения перекиси бария с водой и с перекисью водорода. Перекись бария образует одно молекулярное соединение с водой и два молекулярных соединения с перекисью водорода.

О том, что перекись бария образует гидрат, сообщил впервые Л. Тенар [3]. При добавлении раствора гидроокиси бария к раствору перекиси водорода он наблюдал выпадение малорастворимых в воде перламутровых блесков. Точный состав их не был определен Тенаром, но он предположил, что образовалось гидратное соединение двуокиси бария. Точный состав гидрата перекиси бария был установлен Э. Б. Шёне [89, 90]. Перекись бария

кристаллизуется с восемью молекулами воды, и растворимость октагидрата в воде составляет 0,17 г на 100 г воды.

Октагидрат перекиси бария  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  можно получить как из водных растворов гидроокиси бария и перекиси водорода, так и из водных растворов бариевых солей при добавлении октагидрата перекиси натрия [91], а также из растворов бариевых солей, перекиси водорода и аммиака.

Получение  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  из гидрата окиси бария и перекиси водорода в лабораторных условиях следует вести в приборе, позволяющем осуществлять все манипуляции в отсутствие углекислого газа воздуха. По рецептуре, предложенной авторами [32], 8 г  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  растворяют в 340 мл воды, освобожденной длительным кипячением от  $CO_2$  и охлажденной в струе кислорода. К этому раствору, охлажденному до  $0^\circ\text{C}$ , добавляют 10 мл 3%-ного водного раствора перекиси водорода и после фильтрования промывают осадок многократно той же водой, освобожденной от углекислого газа.

Следует отметить, что по рецептуре, предложенной авторами [32], выход  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  очень мал. Автором настоящей книги совместно с В. Н. Чамовой был разработан способ получения октагидрата перекиси бария через водный раствор хлористого бария, перекиси водорода и аммиака. Этот способ применялся ранее авторами [91, 92] для получения в других условиях аддуктов  $BaO_2 \cdot xH_2O_2$ , о чем пойдет речь ниже. Способ позволяет получить крупнокристаллический октагидрат с большим выходом.

По предлагаемой нами рецептуре готовят смесь, состоящую из 13,6 мл 10%-ного водного раствора перекиси водорода, 416 мл дистиллированной воды, 200 г льда и 80 мл 20%-ного водного раствора аммиака. В этой смеси концентрация  $H_2O_2$  равняется 0,1 мас. %. В смесь приливают медленно и без перемешивания водный раствор, содержащий 20,6 г  $BaCl_2$ . Выпадающие белые чешуйчатые кристаллы после отделения от маточного раствора фильтрованием промывают водой и высушивают в течение суток в эксикаторе над перхлоратом магния и гидроокисью калия. Состав получаемого  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  близок к теоретическому.

Молекулярные соединения  $BaO_2 \cdot xH_2O$  были впервые получены Э. Б. Шёне [92] и авторами [91]. Для получения  $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ , по рецептуре авторов [91],  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  в количестве 10 г растворяют в 50 мл воды, охлажденной до  $0^\circ\text{C}$  и осаждают  $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$  смесью, содержащей 100 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 10 мл 25%-ного раствора аммиака.

Сотрудниками лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР было замечено, что в целях увеличения выхода  $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$  и получения его в кристаллическом состоянии следует, как и в случае получения  $BaO_2 \cdot 8H_2O$ , изменить последовательность приливания растворов, т. е. не добавлять смесь перекиси водорода и аммиака к раствору соли, а поступать наоборот, и что предпочтительно исходить из нитрата, нежели из хлорида бария. Ниже приводится рецептура, предложенная Н. К. Григорьевой [33].

55 г нитрата бария растворяют в 700 мл воды и подогревают раствор. Затем его охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают. Готовят другой раствор из 700 мл 4%-ного раствора перекиси водорода и 100 мл 20%-ного раствора аммиака. В этот раствор тонкой струей приливают раствор нитрата при комнатной температуре. Осадку дают отстояться, осветленную жидкость над осадком сливают, заливают осадок водой, переносят на фильтр и отмывают. Получение аддукта  $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$  может быть осу-

Таблица 1

Области существования твердых фаз в системе  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 

Твердая фаза	Содержание $\text{H}_2\text{O}_2$ в жидкой фазе (мас. %) при $t, ^\circ\text{C}$			
	-10	0	20	50
$\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—	0,33—2,0	0,1—0,9	—
$\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	—	—	—	0,1—7,9
$\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	14,55—89,6	2,0—90,60	1,34—84,8	9,88—64,0

существлено при том же соотношении реагирующих веществ, но при температуре 30—50 °C [33, 91].

Аддукты  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  были получены также при действии пара перекиси водорода на гидроокись бария при 30—40 °C [93]. Аддукт  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  получают также при отщеплении одной молекулы перекиси водорода от  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , что можно осуществить при пропускании тока сухого воздуха над дипероксигидратом при 20 °C в течение 20 ч при остаточном давлении 10—20 мм рт. ст. [94].

Приведенные выше рецепты ИОНХ АН СССР для синтеза молекулярных соединений перекиси бария с водой и с перекисью водорода не являются плодом эмпирического подхода к выбору оптимальных условий их получения. Они основываются на данных изучения растворимости в трехкомпонентной системе  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  в широком интервале концентрации перекиси водорода и при температурах -10,0; +20 и +50 °C, полученных авторами [95].

В табл. 1 приведены значения пределов равновесных концентраций перекиси водорода для областей существования твердых фаз системы  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  при указанных температурах. Содержание  $\text{BaO}$  в жидких фазах этой системы колеблется в пределах 0,09—1,7 мас. %. Из данных таблицы видно, что соединение  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  имеет очень ограниченную область существования. Отсюда очевидна нецелесообразность получения перекиси бария в заводских условиях через октагидрат. Напротив, дипероксигидрат перекиси бария имеет обширную область существования как в отношении температур, так и концентрации перекиси водорода. Поэтому предложен [33] способ получения перекиси бария, основанный на отщеплении перекиси водорода от соединения  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при 110—115 °C и атмосферном давлении.

Предложено также получать перекись бария путем отщепления перекиси водорода от монопероксигидрата при 200 °C. Однако утверждение заявителя патента этого способа [96], что исходный  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  можно получить при 5—15 °C, не согласуется с данными табл. 1. Как видно из данных этой таблицы [95] и из рис. 6 и 7, монопероксигидрат перекиси бария в системе  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  имеет заметную область существования лишь при 50 °C.

В работе [97] утверждается, что в системе  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ , помимо полей  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , существует поле кристаллизации безводной перекиси бария, температурный предел существования которой начинается выше 55 °C, а концентрационный предел перекиси водорода <0,1 мас. %. На этом основании был рекомендован способ получения  $\text{BaO}_2$  путем нагревания суспензии  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при температуре выше

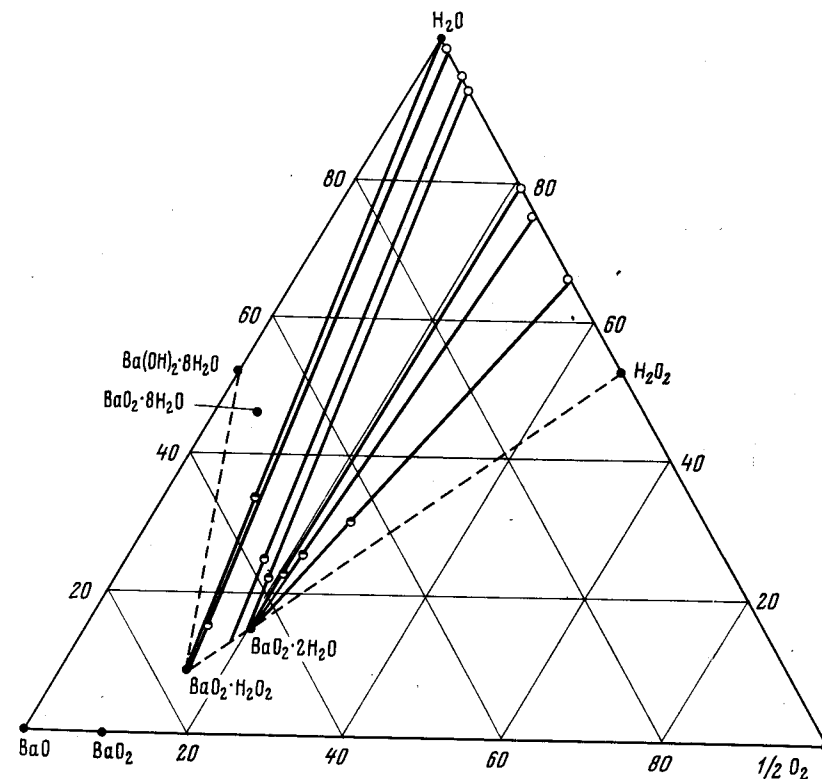


Рис. 6. Изотерма растворимости системы  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  при +50 °C в треугольных координатах (в мас. %) [95]

55 °C [98, 99] или путем смешения реагирующих веществ (гидроокиси бария и перекиси водорода) при 43—50 °C и после непродолжительного отстаивания в течение 10—15 мин нагревания суспензии при 55—65 °C [99a].

Разработан [99б] способ получения перекиси бария в производственных условиях получения гидроокиси бария. Кристаллы последней промываются в центрифуге перекисью водорода. Авторы утверждают, что после сушки продукт содержит 99 мас. %  $\text{BaO}_2$ .

С использованием данных табл. 1, а также данных ДТА твердых фаз системы, о которых речь пойдет ниже, автором этой книги совместно с работниками одного из заводов были проведены укрепленные опыты получения перекиси бария через растворы гидрата окиси бария и перекиси водорода взамен трудоемкого способа, основанного на окислении окиси бария кислородом.

Перекись бария настолько инертна по отношению к воде, что для очистки от растворимых примесей [100] и даже от окиси бария [101] ее подвергают обработке водой на нутч-филт্রে при 30—35 °C в течение 25—30 мин при соотношении  $\text{H}_2\text{O} : \text{BaO}_2 = 5 : 1$ .

Здесь уместно отметить, что при исследовании растворимости в системах гидроокись металла—перекись водорода—вода, как в случае системы с гидратом окиси бария, так и в случае систем с гидратами окисей кальция,

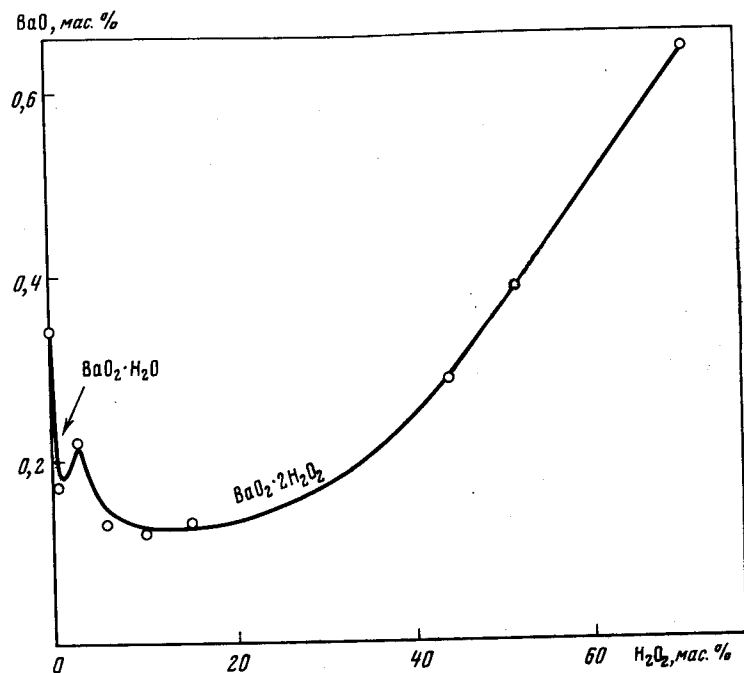


Рис. 7. Изотерма растворимости +50 °C системы  $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  в прямоугольных координатах

стронция и магния, авторы, изучавшие их, учитывали фактор времени. Под «временем достижения равновесия» принят оптимальный промежуток времени взаимодействия, в продолжении которого не наступает заметный распад сформировавшейся твердой фазы перекисного типа и соприкасающегося с ней раствора перекиси водорода. На рис. 8 приведены в качестве примера данные, полученные Н. К. Григорьевой при установлении времени равновесия в системе  $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  в случае исходных растворов перекиси водорода концентрации 3,74 и 8,45 мас. %. Судя по постоянству состава перекиси водорода и окиси бария в жидкой фазе, время достижения равновесия было принято равным 2,5—3,5 ч. Выдерживание раствора в соприкосновении с твердой фазой в течение более длительного времени нецелесообразно, так как вследствие возможного разложения перекиси водорода равновесие в системе нарушается.

Октагидрат  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  довольно устойчив. Его кривая нагревания представлена на рис. 9. Она подобна там же представленным кривым нагревания октагидратов перекисей кальция и стронция. Кривая нагревания октагидрата перекиси бария характеризуется наличием трех эндотермических эффектов при 40, 100 и 790 °C. Первый отвечает инконгруентному плавлению, второй — обезвоживанию, третий — распаду  $\text{BaO}_2$  на окись и кислород [55, 57].

В работе [102] было показано, что процесс обезвоживания октагидратов перекисей бария, стронция и кальция может быть представлен следующим образом. Когда упругость пара воды над гидратом меньше равновесной, происходит разрыв водородной связи кристаллогидрата и свободная вода

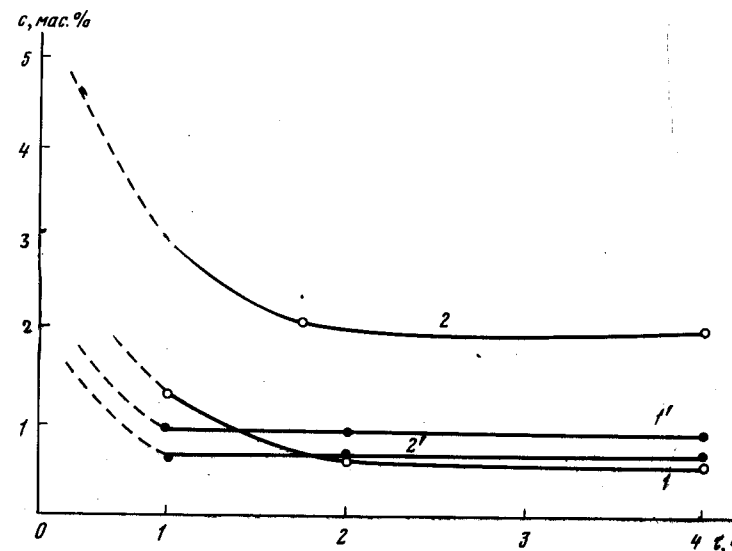


Рис. 8. График установления равновесия при +20 °C в системе  $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  для исходных концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вес. %: 1, 1' — 3,74; 2, 2' — 8,45; 1, 2 — активный кислород; 1', 2' —  $\text{BaO}$  в жидкой фазе

выделяется в газовую фазу тем быстрее, чем меньше общее и парциальное давление воды. Наименее прочные водородные связи образуются в  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы октагидратов перекисей бария, стронция и кальция и безводных перекисей относятся к тетрагональной сингонии, но размер элементарной ячейки, например  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (см. ниже), больше размера элементарной ячейки  $\text{BaO}_2$  (см. с. 13), следовательно, при обезвоживании наблюдается уплотнение решетки. Кажущаяся энергия активации процесса дегидратации  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  оценена в 15 ккал/моль [102]. Октагидрат перекиси бария в высоком вакууме разлагается с большей скоростью и при температуре значительно более низкой, чем безводная перекись [60, 61].

Элементарная ячейка  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  тетрагональная с параметрами  $a = 6,51 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,50 \text{ \AA}$  [103]. Плотность равна  $2,291 \text{ г/см}^3$  [104], пространственная группа  $P4/mmc$  № 124 [103]. Расстояние  $\text{O—O}$  равно  $1,48 \text{ \AA}$ . Оно точно такое же, как в безводной  $\text{BaO}_2$ , октагидратах перекисей стронция и кальция и в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  [105]. Спектр комбинационного рассеяния  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  характеризуется частотой валентных колебаний связи  $\text{O—O}$ , равной  $830 \text{ см}^{-1}$  [86].

Соединения  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  малоустойчивы, и, например, дипероксигидрат уже при температуре 60 °C (см. рис. 9) теряет кислород кристаллизационной перекиси водорода и обезвоживается при температуре около 100 °C [57]. Экзотермический эффект распада кристаллизационной перекиси водорода, предшествующий эндотермическому эффекту обезвоживания, является характерным для такого рода соединений. Данные ДТА соединения  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  позволили авторам [33] выбирать оптимальные температурные условия отщепления кристаллизационной перекиси водорода для получения  $\text{BaO}_2$  с хорошим выходом.

Кристаллы  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  принадлежат к моноклинной системе. Автор [103] предлагает изображать это соединение формулой  $\text{Ba}(\text{OOH})_2$ . Пара-

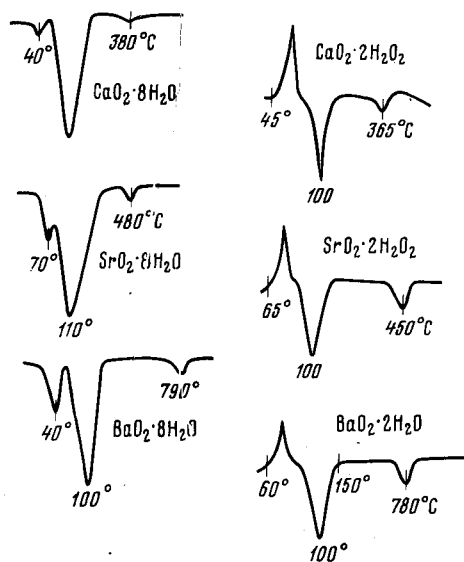


Рис. 9. Дифференциальные кривые нагревания октагидратов и дигидропероксигидратов перекисей кальция, стронция и бария

метры ее кристаллической решетки:  $a = 4,132 \pm 0,04$  Å;  $b = 9,464 \pm 0,009$  Å;  $c = 8,308 \pm 0,008$  Å;  $\beta = 98^\circ 35' \pm 5$ ; измеренная плотность  $4,04$  г/см<sup>3</sup>, рентгеновская плотность  $4,19$  г/см<sup>3</sup> [106].

Синтезировано и соединение  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , не проявляющееся в тройной системе, также принадлежащее к моноклинной системе с параметрами решетки  $a = 10,39 \pm 0,04$  Å,  $b = 8,36 \pm 0,03$  Å,  $c = 6,58 \pm 0,03$  Å;  $\beta = 95^\circ 40' \pm 18$ ; пространственная группа  $P 2_1/c$  № 14 [107].

$\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  существует в трех модификациях —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [107], па-

раметры решеток которых приведены в табл. 2. Первые две модификации принадлежат к моноклинной системе, пространственная группа  $2/c$  № 15,  $\gamma$ -модификация кристаллизуется в виде небольших призм, пространственная группа  $P/c_a$  № 61. Автор [103] предлагает изображать это соединение формулой  $\text{Ba}(\text{OON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

При распаде  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при  $50^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 10 мм рт. ст. можно получить продукт, содержащий наряду с  $\text{BaO}_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  примесь надперекиси  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  [108].

Изотермы разложения  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в координатах давление кислорода—время в интервале температур  $-10 \div +50^\circ\text{C}$  приведены в [109]. Термическое разложение  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  проходит с самоускорением. Кажущаяся энергия активации этого процесса равна 30 ккал/моль [110].

Инфракрасные спектры  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , а также  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , приведенные в статье [111], имеют по две характеристические частоты связи O—H: одна слабая ( $2940\text{ см}^{-1}$ ) и одна сильная ( $2450\text{ см}^{-1}$ ).

Атомы перекисного кислорода соединения  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , полученного при действии растворов перекиси водорода природного изотопного состава концентрации больше 1 мас. % на  $\text{Ba}^{18}\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , имеют одинаковый изотопный состав. Изотопный обмен кислорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  происходит лишь в тех областях концентраций перекиси водорода, при которых образуется  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  [112].

При прибавлении баритовой воды к сильнощелочному раствору перекиси водорода, к которому добавлена гидроокись натрия, по мнению авторов [113], возможно образование соединений формулы  $\text{NOBaOON}$  и  $\text{NOOBaOON}$ .

**Твердофазные реакции перекиси бария с некоторыми химическими элементами.** Твердофазные реакции перекиси бария с некоторыми химическими элементами, и особенно в порошкообразном состоянии, представляют интерес в связи с возможностью их приложения в пиротехнике.

Т а б л и ц а 2

Кристаллохимические характеристики  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Параметр	$\alpha = \text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\beta = \text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	$\gamma = \text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$
$a$ , Å	$8,454 \pm 0,006$	$8,18 \pm 0,03$	$16,837 \pm 0,014$
$b$ , Å	$6,398 \pm 0,004$	$9,03 \pm 0,04$	$6,407 \pm 0,006$
$c$ , Å	$8,084 \pm 0,005$	$6,35 \pm 0,03$	$8,005 \pm 0,007$
$\beta$ , град	$96^\circ, 32 \pm 4$	$95^\circ, 40 \pm 18$	—
$V$ , Å <sup>3</sup>	434,4	467	863,5
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3,57	3,41	3,56
$Z$	4	4	8

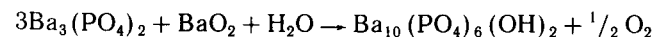
Этой области применения перекиси бария посвящен дальше отдельный параграф. Ниже будут в основном рассмотрены сведения о взаимодействии перекиси бария с металлами и некоторыми твердыми неметаллами.

Смесь перекиси бария и металлического магния при нагревании воспламеняется при  $548^\circ\text{C}$ . При этом протекает реакция  $\text{BaO}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{BaO} + \text{MgO}$  [114]. Та же реакция имеет место с металлическим кадмием при нагревании до  $400^\circ\text{C}$  [115].

Измерен тепловой эффект реакции  $3\text{BaO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO} + 352$  ккал [116] и показана возможность использования перекиси бария в качестве подогревающей добавки в металлотермии.

Углерод в контакте с перекисью бария при нагревании воспламеняется [117]. Порошкообразный кремний в смеси с перекисью бария реагирует при сжигании со взрывом. При этом образуется силикат бария и частично силицид кремния [118]. Температура воспламенения смеси  $\text{BaO}_2 + \text{Si}$  порядка  $670^\circ\text{C}$ , а при добавлении железа она снижается до  $540^\circ\text{C}$  [119]. Наблюдалась аномальная зависимость скорости горения термитных смесей  $\text{BaO}_2 + \text{Zr}$  от давления. Авторы [120] объясняют это явление проникновением расплава в поры веществ — компонентов смеси, что приводит к снижению скорости горения.

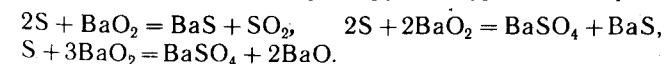
Спрессованные изделия, состоящие на 93 мас. % из  $\text{BaO}_2$  и 7 мас. % красного фосфора, легко воспламеняются, но не взрываются [121]. Реакция протекает по уравнению  $5\text{BaO}_2 + 2\text{P} \rightarrow 2\text{BaO} + \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ . Фосфат бария, в свою очередь, в смеси с перекисью бария в соотношении 3 : 1 при нагревании в присутствии водяного пара образует по уравнению реакции



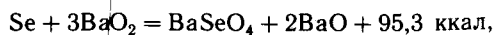
бариевый гидрооксипатит [122]. С молибденом перекись бария реагирует по уравнению реакций  $\text{Mo} + 3\text{BaO}_2 \rightarrow \text{BaMoO}_4 + 2\text{BaO}$  [123]. Определена линейная скорость самораспространяющейся воспламенительной реакции для смесей, содержащих от 10 до 60 мас. % Мо. Для смеси, содержащей 60 мас. % Мо, достигалась температура  $1350\text{—}1500^\circ\text{C}$  [124].

Экзотермическая реакция перекиси бария и вольфрама начинается при  $350\text{—}360^\circ\text{C}$  и сопровождается вспышкой при  $480^\circ\text{C}$ . Процесс горения, видимо, проходит почти полностью в волне горения. Скорость горения достигает максимума при концентрации вольфрама  $\sim 80$  мас. % [124a].

С серой перекись бария реагирует по уравнениям реакций



Температура воспламенения этих смесей порядка 250 °С [123, 125]. С селеном перекись бария реагирует аналогично сере по уравнениям реакций



Смеси селена и перекиси бария воспламеняются при 265 °С. При этом смеси, содержащие до 15 мас. % Se, саморазогреваются до 500—600 °С, а смеси, содержащие больше 15 мас. % Se — до 600—1000 °С [126].

В работе [124] приведены данные о линейной скорости самораспространяющейся воспламенительной реакции для смесей, содержащих 15—75 мас. % марганца.

Сообщалось [123], что с железом перекись бария реагирует по уравнению реакции  $2\text{Fe} + 3\text{BaO}_2 \rightarrow \text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}$ . При изучении кинетики этой реакции в более позднее время [127] было установлено, что ее продуктами являются  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $3\text{BaO}$ . Для смесей, содержащих 20 мас. % железа, температура самораспространяющейся воспламенительной реакции достигала 1350—1750 °С [124]. Условия самораспространения воспламенительной реакции железа с перекисью бария рассмотрены также в статье [128], а механизм горения смесей  $\text{Fe} + \text{BaO}_2$  — в работе [129].

С золотом при красном калении перекись бария образует светло-зеленую массу, содержащую аураут бария  $\text{Ba}(\text{AuO}_2)_2$  [130].

При выдерживании платиновой черни с перекисью бария двое суток в атмосфере кислорода образуются  $\text{Pt}_3\text{O}_4$  и  $\text{BaO}$  [131].

**Реакции перекиси бария с окислами металлов.** Окислы металлов и некоторых неметаллов сильно влияют на поведение перекиси бария при нагревании. Они каталитически разлагают ее до окиси. В момент образования окись бария обладает значительной реакционной способностью и поэтому склонна образовывать со многими окислами химические соединения.

Как отмечалось при рассмотрении физических свойств перекиси бария, при нагревании она начинает интенсивно выделять кислород при температуре выше 500 °С и полностью теряет его при температуре около 800 °С. В смесях с окислами ее разложение наступает при более низкой температуре.

В смесях, содержащих от 10 до 90 мас. %  $\text{Ag}_2\text{O}$ , разложение перекиси бария при атмосферном давлении наблюдалось при 200 °С [18]. При выдерживании несколько дней под давлением кислорода 4500 ат и при 500 °С с последующим охлаждением со скоростью 5 град/мин  $\text{Ag}_2\text{O}$  взаимодействует с перекисью бария с образованием  $\text{BaAg}_2\text{O}_4$  [132]. С  $\text{Cu}_2\text{O}$  перекись бария реагирует при мольном отношении 1 : 1 при температуре выше 100 °С [19], а по данным [132], при 260 °С реагирует по уравнению реакции  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{BaO}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{BaO}$ . В смесях, содержащих от 10 до 90 мас. %  $\text{CuO}$ , разложение перекиси бария при атмосферном давлении наступает при 320 °С [18, 19].

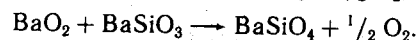
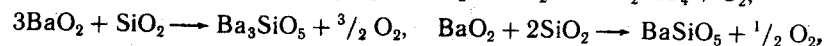
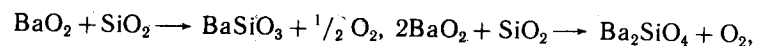
В смесях  $\text{BaO}_2 + \text{MgO}$  и  $\text{BaO}_2 + \text{CaO}$  в мольном отношении 1 : 1 максимум выделения активного кислорода перекиси бария достигается при температуре около 400 °С без образования химических соединений [19]. В смесях  $\text{BaO}_2 + \text{ZnO}$  в мольном отношении 1 : 1 при 370 °С возможно образование цинката [19]. С  $\text{CdO}$  в том же мольном отношении разложение перекиси бария наблюдается при 180—260 °С [19].

С  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в мольном отношении 1 : 1 интенсивное выделение активного кислорода перекиси бария наступает между 200 и 350 °С с возможным образова-

нием алюмината [19]. С  $\text{La}_2\text{O}_3$  сильное выделение кислорода при мольном отношении реагирующих веществ 1 : 1 наступает при 310—450 °С [19].

С  $\text{TiO}_2$  в интервале температур 230—550 °С при мольном отношении 1 : 1 образуется титанат  $\text{BaTiO}_3$ , а при других соотношениях реагирующих веществ, по-видимому, образуется ряд различных соединений [19]. Исследование кинетики твердофазной реакции  $\text{BaO}_2$  с  $\text{ZrO}_2$  при 975, 1005, 1025 и 1075 °С показало, что реакция протекает в две стадии. В течение первой, очень короткой, наличие жидкой фазы инициирует образование окиси бария, которая во второй стадии реагирует с  $\text{ZrO}_2$  с образованием  $\text{BaZrO}_3$  [134]. До 600 °С не наблюдается заметное выделение кислорода [19].

Действие  $\text{SiO}_2$  на перекись бария при нагревании было изучено автором [135] и более подробно — в работах [136, 137, 137a]. В смесях  $\text{SiO}_2$  и  $\text{BaO}_2$ , независимо от соотношения исходных компонентов, образуется первоначально метасиликат  $\text{BaSiO}_3$  или более кислые силикаты  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaSi}_3\text{O}_8$  и лишь при дальнейшем нагревании образуется ортосиликат. В смесях, богатых перекисью бария, образование трехбариевого силиката начинается при 750—800 °С, т. е. после разложения перекиси. В смесях, богатых двуокисью кремния, образовавшиеся основные силикаты реагируют при высоких температурах с избытком  $\text{SiO}_2$ , образуя более кислые силикаты [136]. Выведены [137] уравнения температурной зависимости изменения свободной энергии для реакций

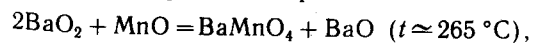


С  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}$  перекись бария в мольном отношении 1 : 1 выделяет кислород выше 600 °С без образования химических соединений [19]. В том же мольном соотношении с  $\text{CeO}_2$  бурное выделение кислорода наблюдается при 510—550 °С [19]. Смеси  $\text{BaO}_2$  с  $\text{PbO}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  реагируют при температуре около 500 °С с выделением кислорода и, по-видимому, с образованием каких-то соединений, состав которых автором [19] не был однозначно установлен.

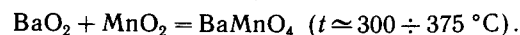
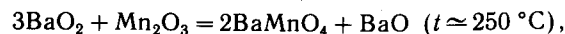
С  $\text{VO}$  при 100 °С перекись бария реагирует с образованием твердого раствора  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{VO}$  [138]. С  $\text{V}_2\text{O}_5$  при мольном отношении 1 : 1 она реагирует при 500 °С по уравнению  $\text{BaO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ba}(\text{VO}_3)_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ , а при мольном отношении 2 : 1 — с образованием пированадата  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [19]. С  $\text{As}_2\text{O}_3$  в мольном отношении 3 : 1 перекись бария образует при 465 °С ортоарсенат, а с  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , по-видимому, антимонат [19]. С  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в мольном отношении 3 : 1 перекись бария при 350 °С образует танталат [19]. С  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в мольном отношении 1 : 1 при 250 °С начинается выделение активного кислорода с образованием высших окислов висмута [19].

С  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  перекись бария в мольном отношении 3 : 1 образует хромат по уравнению реакции  $3\text{BaO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BaCrO}_4 + \text{BaO}$  [19, 133]. С  $\text{MoO}_3$  при 370 °С при мольном отношении 1 : 1 перекись бария образует молибдат, а с  $\text{WO}_3$  — вольфрамат [19]. С  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_3$  в мольном отношении 3 : 1 и 1 : 1 соответственно перекись бария образует уранат [19].

Со всеми окислами марганца [19, 139] перекись бария образует манганат по следующим уравнениям реакций:







Смесь перекиси бария и любого окисла марганца при нагревании в токе сухого кислорода превращается в  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ , а в токе влажного кислорода — в  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3$  [140].

На основании данных термического анализа автор [19] пришел к выводу, что перекись бария реагирует с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $t \approx 450^\circ \text{C}$  по уравнению реакции  $3\text{BaO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{BaFeO}_4 + \text{BaO}$ , однако при исследовании системы  $\text{BaO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  эманационным методом [141] установлено, что  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ускоряет процесс отдачи кислорода перекиси бария, причем до  $500^\circ \text{C}$  она действует как катализатор, а выше  $600^\circ \text{C}$  вступает в реакцию с  $\text{BaO}_2$  с образованием соединения состава  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . С  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  при  $150^\circ \text{C}$  в мольном отношении 1:1 перекись бария образует высшие окислы никеля и кобальта [19]. В интервале температур  $260 - 824^\circ \text{C}$   $\text{NiO}$  образует никелат [142]. С  $\text{PtO}_2$  при  $1000^\circ \text{C}$  и давлении кислорода 1900 ат перекись бария реагирует с образованием  $\text{BaPtO}_3$  [143].

**Реакции перекиси бария с другими неорганическими веществами.** Еще Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар [2] наблюдали, что перекись бария реагирует с водородом при нагревании со вспышкой с образованием гидроокиси. Образование гидроокиси было подтверждено в работах [144, 145]. Позднее было уточнено [58, 59], что гидроокись бария образуется при нагревании в токе водорода до  $300^\circ \text{C}$ , а при более высокой температуре перекись восстанавливается до окиси. Скорость восстановления перекиси бария водородом в начальной стадии подчиняется уравнению мономолекулярной реакции [60].

В продукте взаимодействия кислорода с перекисью бария при  $210^\circ \text{C}$  и 3300 ат была найдена примесь надперекиси  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  [146]. При комнатной температуре и до  $150^\circ \text{C}$  перекись бария с озоном не реагирует [147]. Промотируемая закисью серебра, она каталитически его разлагает [148]. С концентрированным чистым озоном при низких температурах и в суспензии фреона-12 перекись бария образует смесь надперекиси  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  и озонида  $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$  [149].

Исследование взаимодействия перекиси бария с двуокисью углерода показало, что реакция проходит лишь в присутствии водяного пара. Октагидрат перекиси бария легче реагирует с углекислым газом, нежели безводная перекись бария [59], а дипероксигидрат перекиси бария при атмосферном давлении и  $29^\circ \text{C}$  образует бикарбонат бария [150]. При пропускании  $\text{CO}_2$  через водную суспензию  $\text{BaO}_2$  образуется карбонат бария и перекись водорода [151]. С окисью углерода перекись бария реагирует по уравнению  $\text{BaO}_2 + \text{CO} = \text{BaO} + \text{CO}_2 + 50 \text{ ккал}$  [152].

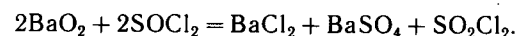
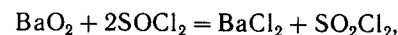
С закисью азота  $\text{N}_2\text{O}$  перекись бария реагирует при  $500 - 600^\circ \text{C}$  с образованием нитрита и, возможно, элементарного азота по уравнению  $\text{BaO}_2 + 2\text{N}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{N}_2$  [153, 154]. С окисью азота перекись бария при умеренном нагревании образует нитрит [154]. С двуокисью азота перекись бария реагирует в интервале температур  $0 - 400^\circ \text{C}$  с образованием азотно-кислого бария [155, 156]. В системе  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$  при  $123 - 143^\circ \text{C}$  перекись бария образует нитрит и нитрат, а при более высокой температуре — только нитрат [156, 157, 157a]. Перекись бария является хо-

рошим поглотителем любых окислов азота при комнатной температуре, в том числе и окиси азота  $\text{NO}$ , в присутствии влаги. На этом основании предложен [158] способ очистки газовых смесей от закиси азота и количественного определения содержания окислов азота в атмосфере [159] поглощением в колонке, заполненной перекисью бария. Очистку газовых смесей от окислов азота и двуокиси серы при их совместном присутствии можно осуществить пропусканием через колонку, заполненную перекисью бария и новым реактивом состава  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [160, 161].

Нитраты серебра и свинца реагируют с перекисью бария с образованием нитрата бария и соответственно окиси серебра и свинца [162]. В отличие от перекиси натрия, перекись бария не реагирует с нитритом алюминия [163]. Цианамид при  $50 - 60^\circ \text{C}$  образует нитрит, а при более высокой температуре — нитрат [164].

Аммиак реагирует с перекисью бария при температуре, близкой к температуре плавления с образованием гидроокиси и выделением азота [165]. Безводный гидроксилламин реагирует с перекисью бария с воспламенением [166].

С газообразной двуокисью серы перекись бария реагирует по уравнению  $\text{BaO}_2 + \text{SO}_2 = \text{BaSO}_4 + 124,6 \text{ ккал}$  [167], но в жидкой двуокиси серы она практически нерастворима и с ней не реагирует [168]. С хлористым тионом [169] перекись бария образует хлористый сульфурил по уравнениям реакций



Поведение перекиси бария по отношению к галогенам изучено очень мало. Все данные об ее взаимодействии с бромом и иодом относятся к прошлому веку. Например, по источнику [170], бром реагирует с выделением кислорода и образованием бромида бария, а по источнику [171] иод реагирует при слабом нагревании с образованием смеси иодида бария и гипотетического соединения  $\text{BaO}_3$ . Более вероятно, однако, судя по данным [172], образование периодата бария.

В безводной жидкой фтористоводородной кислоте [173] в присутствии влаги [174] выделяется кислород по уравнению реакции  $\text{BaO}_2 + 2\text{HF} = \text{BaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . Реакция протекает бурно.

С безводной и концентрированной жидкой хлористоводородной кислотой она реагирует [175] с выделением кислорода и хлора по уравнению реакции  $3\text{BaO}_2 + 8\text{HCl} = 3\text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ . С водными растворами этих же кислот перекись бария образует перекись водорода по уравнению реакции  $\text{BaO}_2 + 2\text{HHal} = \text{BaHal}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (где  $\text{Hal}$  — галоген) [176]. С хлорноватистой кислотой перекись бария образует гипохлорит бария [177]. При избытке перекиси гипохлорит, в свою очередь, в водной среде дает хлорид и гидроокись. При этом выделяется кислород по уравнению  $\text{Ba}(\text{ClO})_2 + 2\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 + 2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$  [178].

С хлоратом калия перекись бария реагирует при  $360^\circ \text{C}$  с образованием перхлората без выделения кислорода [179]. С хлористым марганцем она реагирует [162] по уравнению  $2\text{MnCl}_2 + 2\text{BaO}_2 = 2\text{BaCl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . При реакции перекиси бария с хлороплатинатом аммония при  $560^\circ \text{C}$  и в атмосфере кислорода образуется окисел  $\text{Pt}_5\text{O}_6$  [180].

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с перекисью ба-



рия выделяется озон [181]. Перекись водорода не обнаружена ни при взаимодействии концентрированной серной кислоты с негидратированной перекисью бария при 20 °С, ни при взаимодействии 10—50%-ных водных растворов серной кислоты при температуре ниже 0 °С [182-183]. Если перекись бария до обработки кислотой встряхивать с водой, то образование перекиси водорода становится заметной. Добавка нескольких процентов соляной или фосфорной кислоты к серной существенно повышает скорость реакции и обеспечивает практически полное превращение  $\text{BaO}_2$  в перекись водорода [151, 182]. С фосфорной кислотой перекись бария реагирует по уравнению  $\text{BaO}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  [7, с. 96—104].

Сведения о получении перекиси водорода через  $\text{BaO}_2$  и растворы кислот приведены в параграфе, посвященном применению перекиси бария.

**Реакции перекиси бария с органическими веществами.** При трении или ударе смесь перекиси бария и большинства органических веществ, дерева и т. д. взрывается или воспламеняется [184]. С древесным углем начало экзотермической реакции наблюдается при 320 °С [185]. При нагревании перекиси бария, промытой этиловым спиртом или этиловым эфиром, имеет место взрыв [186]. Смесь смолянокислого кальция и перекиси бария при нагревании воспламеняется при 278 °С [187]. Перекись бария окисляет кумол [188]. Она нерастворима в ацетоне [189, 190].

### Применение перекиси бария

**Применение  $\text{BaO}_2$  в пиротехнике.** Трассирующие патроны для стрелкового оружия или трассирующие артиллерийские снаряды служат для определения направления огня и для его управления. Трассирующие составы в таких боеприпасах состоят из воспламенителя (запала), который может содержать перекись бария или стронция в качестве окислителя, хлоркаучук, смолянокислый кальций или стеарат цинка в качестве связующего и топлива, порошок металлического магния в качестве топлива, тонер толудиновый красный в качестве красителя и топлива [190—194]. В табл. 3 приводятся несколько составов такого типа.

При длительном хранении содержание активного кислорода перекиси в этих составах падает. Проведены специальные исследования термической стабильности смесей перекиси бария, хлоркаучука и красного тонера [195]. Для исследования некоторых характеристик трассирующих составов можно использовать в качестве модели смеси перекиси бария с 30 мас. % ферротитана [196]. Известны трассирующие составы на основе  $\text{C}_{1-4}$ -алкилалюминия, мелкодисперсного металла и перекиси бария [197]. Обезвреживание трассирующих снарядов можно осуществить следующим образом: сначала производят механическую очистку, затем промывают последовательно холодной, горячей водой, хлористым метилом, изопропиловым спиртом и сушат [198].

Перекись бария используется также в пиротехнике как составная часть смесей, употребляемых в зажигательных патронах [199], запалах замедленного действия [200—205], капсюлей детонаторов [206—208], водостойкого воспламенительного шнура [209]. В запалах замедленного действия перекись бария применяется в смеси с порошкообразным магнием и селеном в соотношении 35 : 30 : 35 [204], нитратом калия, кремнием и сажой [201], селеном или теллуром, или серой и сплавом  $\text{Pb—Sn}$  [202],  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , битумом

Т а б л и ц а 3

Трассирующие составы (мас. %)

Номер смеси	Перекись бария	Стеарат цинка	Магний	Тонер	Хлоркаучук	Литература
1	83,5	1,0	15	0,5	—	[194]
2	79,0	0,9	14,1	0,5	5,5	[194]
3	81,0	2,0	17	—	—	[202]*
	Перекись стронция	Смолянокислый кальций	Магний			
4	76,5	8,5	15			

\* Смесь № 3 воспламеняется при 299 °С.

и графитом [210],  $\text{CrO}_3$ , природной смолой и каучуком [211], железом и перманганатом калия [212], селеном и теллуром [206]. При этом тройные смеси, содержащие 32—42 мас. %  $\text{BaO}_2$ , с величиной частиц 1—20 мкм, 10—50 мас. % Se и 18—48 мас. % Te (оба с величиной частиц 5—400 мкм) горят на 10% дольше бинарных смесей из тех же компонентов [213].

В патенте [214] для долгогорящих капсюлей детонаторов замедленного действия к смесям, состоящим из 40 мас. %  $\text{BaO}_2$ , 20 мас. % Se и 20 мас. % Te рекомендуется добавлять  $\text{V}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$ . Другой состав содержит 52 мас. %  $\text{BaO}_2$ , 48 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 0,2 мас. % сырого каучука [215].

На рис. 10 в треугольных координатах представлена диаграмма состав—свойство системы  $\text{Fe—BaO}_2\text{—KMnO}_4$  [212]. В качестве свойств выбраны количество выделяющегося тепла при воспламенении десятидюймовых образцов этих смесей и время, необходимое для достижения воспламенения.

При нанесении на диаграмму экспериментальных данных, полученных для 10—15 составов, и при соединении всех фигуративных точек, отвечающих составам, характеризующимся одинаковым временем воспламенения (изохроны на рисунке указаны пунктиром), и всех точек, отвечающих составам, которые при этом выделяют одинаковое количество теплоты (на рисунке они указаны сплошными линиями), можно предсказать изменение указанных свойств для всех составов трехкомпонентной системы.

Уплотненная пиротехническая смесь  $\text{CaSi}_4$  и  $\text{BaO}_2$  легко воспламеняется и горит с линейной скоростью 8,3 мм/сек с образованием большого форса пламени, имеющего температуру около 2500 °С [216].

В патенте [217] предложено создать взрывчатое вещество, состоящее на 10—40 мас. % из алюминий-магниевого сплава (с содержанием магния 10 мас. %) и на 60—90 мас. % из  $\text{BaO}_2$ . Этот состав может быть таблетирован замешиванием сплава и перекиси в соотношении 2 : 8 с 2%-ным раствором каучука в толуоле.

Состав ударного взрывчатого вещества низкого давления приводится в патенте [218]. Он состоит из 200 частей порошкообразной меди, 200 частей бора, 200 частей перекиси бария, 200 частей силицида кальция и 20 частей тетразола.

Согласно патенту [219], перекись бария (73,9 мас. %) является основным компонентом смеси, содержащей 14% тонкодисперсного порошка металлического магния с величиной частиц 100—325 меш, 0,9 мас. % стеарата цинка,

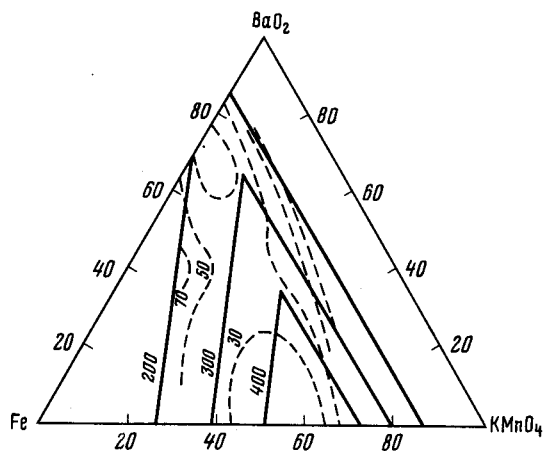


Рис. 10. Трехкомпонентная система Fe—KMnO<sub>4</sub>—BaO<sub>2</sub> в треугольных координатах (в мас. %)

Пунктир — изохроны воспламенения (с), сплошные линии — составы, выделяющие одинаковое количество теплоты (кал/г) [212]

5,3 мас. % хлоркаучука, 0,9 мас. % толудинового красного, 5 мас. % смолнокислого кальция. Эта смесь, по-видимому, могла бы быть использована в качестве трассирующего состава (см. табл. 3). Однако в основном ее используют в качестве воспламенителя для катапультирования кресла летчика при аварии самолета.

Автор [219а] создал прибор для серийного определения методом дифференциально-термического анализа температуры воспламенения пиротехнических составов, состоящих из смеси тонкодисперсного твердого горючего и неорганического окислителя. В частности, на этом приборе испытывалась смесь металлического магния, перекиси бария и акароидной смолы. В этом случае наблюдалось, что при добавлении 2 мас. % акароидной смолы к смеси металлического магния и перекиси бария при больших навесках указанной смеси и скорости нагревания 50 град/мин температура воспламенения, которая для смеси металлического магния и перекиси бария равняется 548 °С [114], снижалась до 300 °С.

Перекись бария входит в состав взрывчатых веществ, используемых для разрушения бетонных построек [220]. Кроме 10—20 мас. % BaO<sub>2</sub> эти составы содержат 20—40 мас. % алюминия или алюминий-магниевого сплава и 20—50 мас. % нитрата калия.

Определена скорость распространения пламени в системах перекись бария—полиметилакрилат и перекись бария—полистирол [221].

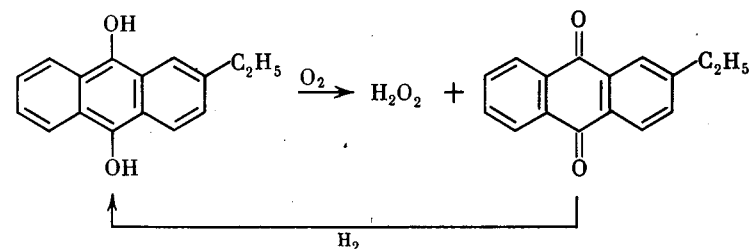
Для зажигания твердого гибридного ракетного топлива из полиэтилена, нитроцеллюлозы и связующего хлоркаучука на его поверхность накладывают термитные смеси, состоящие из 23—35 мас. % алюминия, 0—12 мас. % магния, 0—10 мас. % BaO<sub>2</sub>, 0—55 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [222].

Созданы факельные составы для высоких слоев атмосферы (высота до 30 км), в которых в качестве топлива используется цирконий, CaB<sub>6</sub>, В или Mg, а в качестве окислителя — перекись бария или стронция [223].

Перекись бария в составе горючих смесей на основе тетрацианэтилена или гексанитроэтана создает адиабатическое пламя с температурой 3507 °С [224]. Исследовалось распространение пламени вдоль плоской и цилиндрической поверхности контакта BaO<sub>2</sub> и твердых горючих: поливинилхлорида, полиметилакрилата и др. [225].

**Применение BaO<sub>2</sub> для получения перекиси водорода.** Перекись бария широко использовалась в качестве исходного вещества для получения перекиси водорода по реакции с разбавленными водными растворами кислот.

Например, BaO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\xrightarrow{H_2O}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + BaSO<sub>4</sub>. По данным [226], по этому способу во всем мире уже в 1950-х годах получили лишь небольшую часть ее. После второй мировой войны бариевый способ, а также электролитический были вытеснены и в производственную практику зарубежных стран для получения перекиси водорода вошел способ, основанный на самоокислении некоторых органических соединений, например 2-этилантахинона, где расходуется лишь кислород и водород:



Однако, по авторитетному мнению авторов [7, с. 102], улучшение и модернизация бариевого способа в будущем могут привести к тому, что он вновь выдвинется на одно из первых мест.

Реакция перекиси бария с избытком кислоты приводит к полному превращению ее в перекись водорода в равновесных условиях. Значение константы равновесия для реакции BaO<sub>2</sub><sup>(тв)</sup> + 2H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  Ba<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2OH<sup>-</sup> равно 15 · 10<sup>-12</sup> [226-227].

Целесообразно брать кислоту, которая образует нерастворимую соль и таким образом позволяет удалить барий из раствора; вместе с тем при применении этой кислоты необходимо избегать образования такого осадка, при котором происходит обволакивание частиц перекиси бария, что исключает возможность протекания реакции.

Обычно перекись бария вводится в реакцию либо с фосфорной, либо с разбавленной серной кислотой с небольшими добавками соляной или фосфорной кислот. Если применять не серную, а другую кислоту, то образующуюся бариевую соль превращают затем действием серной кислоты в сернокислый барий, т. е. в бариевую соль, которая пользуется наибольшим спросом, а поэтому исходная кислота регенерируется. В принципе бариевую соль можно разложить до окиси бария и последнюю вновь направить на получение перекиси, но, к сожалению, кислоты, наиболее удовлетворительные с точки зрения реакции с перекисью бария (серная и фосфорная), образуют бариевые соли, трудно разлагающиеся до окиси. Реакция двуокиси углерода с водной суспензией перекиси бария была объектом многочисленных исследований; привлекала возможность получать окись бария путем обжига образующегося углекислого бария. Наиболее тщательное исследование реакции двуокиси углерода с водной суспензией перекиси бария выполнено автором [228], а более поздние данные приведены в книге [7, с. 102].

Максимальная концентрация перекиси водорода, которая может быть получена в результате прямой реакции перекиси бария с кислотами, обычно ограничивается по экономическим причинам 6—8 мас. %, так как при более

высоких концентрациях приходится работать с густыми шламами и увеличивается потеря активного кислорода.

Бариевый процесс получения перекиси водорода сохраняется только в тех местах, где имеется подходящий рынок сбыта для побочного сернокислого бария, известного также под названием бланфиска. Вследствие простоты оборудования, необходимого для бариевого процесса, и сравнительной легкости эксплуатации, этот процесс представляет интерес в случае, когда намечено производство в небольшом масштабе, особенно при наличии рынка сбыта для низкоконтрированной перекиси водорода, расположенного сравнительно близко от завода-изготовителя.

Перекись водорода может быть получена также действием воды на специальные составы, содержащие перекись бария. Один из таких составов приведен в патенте [229]. В него входят 300 частей  $\text{BaO}_2$ , 350 частей  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ , 250 частей  $\text{SiO}_2$  и 100 частей  $\text{BaSO}_4$ .

Через перекисные соединения бария можно извлекать перекись водорода, содержащуюся в хвостовых растворах процесса ее получения при самоокислении 2-этилантахинона. Они содержат 0,1 мол. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При добавлении к ним окиси бария образуется продукт, содержащий около 14 мас. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , по-видимому,  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , который, в свою очередь, может быть использован для получения более концентрированных растворов перекиси водорода, чем исходные [230]. Через  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  можно извлекать перекись водорода, образующуюся при окислении пропана [231] и при катодном восстановлении кислорода на угольном электроде. Добавляют к раствору, получаемому при окислении пропана, или к электролиту [232]  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Выпадающий октагидрат перекиси бария в водной суспензии обрабатывают углекислым газом и получают раствор, содержащий 1,68 мас. % перекиси водорода с выходом 73,67%.

**Применение  $\text{BaO}_2$  для получения кислорода.** В конце XIX в., когда кислород не получали еще сжижением и фракционированием воздуха, А. Брином [17] был запатентован циклический способ, основанный на синтезе  $\text{BaO}_2$  из  $\text{BaO}$  и кислорода воздуха и на ее термическом разложении до  $\text{BaO}$  и кислорода. На этот способ снова обратили внимание в последние годы, так как было рассчитано, что при получении кислорода через  $\text{BaO}_2$  энергии расходуется примерно на 40% меньше, чем при сжижении воздуха. Описание одного из вариантов процесса Брина приводится в патентах [233]. Окислению подвергается не чистая окись бария, а ее смесь с обожженным доломитом. Соотношение  $(\text{MgO} + \text{CaO}) : \text{BaO}$  можно варьировать, но предпочтительно, чтобы оно равнялось 30 : 70. Окисление этой смеси проводится под давлением 1—26 ат при 534 °С, разложение — под давлением 0,07—3 ат при 677 °С. Если продолжительность цикла с использованием чистой  $\text{BaO}$  равняется 10 мин, то для ее смеси с обожженным доломитом она равняется 1 мин. Другой вариант процесса Брина описан в патенте [234]. Предложено также [235] использовать малогабаритный вариант этого процесса для снабжения кислородом летчиков.

Перекись бария и другие неорганические перекисные соединения склонны к выделению кислорода в активной форме уже при сравнительно низкой температуре. Этот кислород, если в непосредственной близости находится какое-либо горючее вещество, соединяется с ним, и освобождающееся тепло, пока оно не распространяется, нагревает молекулы, принимающие непосредственное участие в химической реакции, до высокой температуры, которая

поддерживается в течение лишь нескольких сотых долей секунды. По мнению авторов [236], это явление могло бы быть использовано в магнитно-гидродинамическом канале для повышения степени ионизации путем инжектирования мелкодисперсной перекиси бария, которая восстанавливается до окиси. Из последней можно легко регенерировать перекись бария.

Перекись бария используется в кислородвыделяющих свечах на основе хлората или перхлората, употребляемых летчиками и парашютистами. К соли добавляют около 4 мас. %  $\text{BaO}_2$ , чтобы связать выделяющееся при горении свечи небольшое количество хлора, и 6—8 мас. % асбеста [237]. Один из рекомендованных составов включает 90,5 мас. % хлората натрия, 0,5 мас. % перхлората калия, 5 мас. % перекиси бария и 4 мас. % железа в виде волокон или порошка [238]. По патенту [239], волокна железа должны иметь длину 1,6—2,5 мм и диаметр 0,05—0,25 мм. Их количество 4—7 мас. %. Основная масса состоит из 80—89 мас. % хлората натрия с добавкой 4 мас. %  $\text{BaO}_2$  и 0—4 мас. % железного порошка. Кислород, выделяющийся из такой свечи, при горении содержит хлора < 1 ч. на млн. Другой рекомендованный состав подобной свечи состоит из 89 мас. % хлората натрия, 5 мас. % перекиси бария, 2 мас. % двуокиси кремния и 2 мас. %  $\text{CoO}_4$  [240].

Запатентован [241] состав таблеток для получения кислорода при действии на них воды. Они употребляются для хранения живой рыбы и срезанных цветов. В них входят (мас. %):  $\text{BaO}_2$  32,59,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  30,1 (служит как противоядное средство),  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  29,43, графита 2,92 (служит в качестве дефлегматора),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,03. Последний служит для дезактивации хлора или хлорамина, содержащихся в водопроводной воде.

**Применение  $\text{BaO}_2$  в металлургии.** Перекись бария может быть использована для получения металлического бария путем восстановления алюминием [242] или следующим образом. Смесь 100 частей  $\text{BaO}_2$ , 100 частей  $\text{CuO}$  или металлической меди и 129 частей порошкообразного алюминия прессуют и нагревают в вакууме при 300—600 °С. По истечении 3 ч температуру повышают до 1350 °С. Возгоняющиеся пары бария оседают на холодные стенки реторты [243, 244-245].

Перекись бария добавляют в шихту в процессе получения некоторых титан-алюминиевых сплавов в целях лучшего освобождения от шлаков [36, с. 236; 40а]. Она входит в состав флюса, употребляемого для резания нержавеющей стали и хромовых сплавов с высоким содержанием хрома [246].

Для получения ковкого чугуна на 200 кг его добавляют 50 кг  $\text{BaO}_2$  [247]. Эмаль лучше пристает к чугуну, если предварительно обезуглероживать его поверхность перекисью бария [248]. Перекись бария можно использовать и для дефосфоризации стали [249, 250]. С помощью перекиси бария можно создать жаропрочные защитные покрытия для листовой и ленточной стали [251]. Железные заготовки рекомендуется [252] отливать в формы, в которые вставлены прутки алюминия или магния, покрытые перекисью бария.

Таблетки, состоящие из 75 мас. %  $\text{BaO}_2$ , 22 мас. % алюминиевой пудры и 3 мас. % магниевых порошков, применяются в качестве запала для питания прибыли отливок термической стали [253]. Для этой же цели можно использовать и составы, приведенные в патенте [254], в которые также входит перекись бария.

Перекись бария издавна используется в качестве запала в термитных составах для сварки металлов по способу Гольдшмидта [245].

**Применение  $\text{BaO}_2$  в органическом синтезе и в производстве полимеров.** Перекись бария используется для модификации серебряного катализатора, употребляемого в органическом синтезе [255]. Исследована кинетика разложения смесей  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{BaO}_2$  и  $\text{AgO}-\text{BaO}_2$  в атмосфере азота и смесей этилена с воздухом [256] и изучен механизм действия  $\text{BaO}_2$  в качестве модификатора серебряного катализатора в процессе окисления этилена до окиси этилена [257, 258, 258a]. Вопросу окисления этилена с участием перекиси бария посвящены также работы [259, 260] и патенты [261, 262].

В смеси с  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перекись бария используется для синтеза окиси стирола [263, 264].

Перекись бария вводится в качестве промотора в состав катализаторов, применяемых для полимеризации олефинов [265—267], метилакрилата [268], винильных мономеров [269], хлорвинила [270], N,N-диаллилпиррола [271], циклопентена [272], сульфидов этилена, пропилена, бутилена (в целях получения полисульфидов) [273] и стирола [274].

Перекись бария применяется для получения пенопластов [275], эластомеров на основе силоксанов [276],  $\text{Ba}_3\text{SiOSiBa}_3$  [277] в качестве пигмента для полиуретановых смол [278]. Она употребляется для вулканизации полисульфидных [279, 280], бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных каучуков [281, 282], а также для их штамповки [283] и получения полисульфидных замазок [284]. При получении формованных изделий из кокса и битума к последнему добавляют 5 мас. % перекиси бария [285]. Перекись бария вводится в полихлорвиниловую пасту для увеличения срока стабильности при хранении и ее адгезивных свойств [286, 287], в политрифторхлорэтилен — для улучшения его термических свойств [288] и в полиэфирные соединения — для увеличения их термической стабильности и механической прочности [289].

Перекись бария используется для производства синтез-газа ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) при неполном окислении углеводородов (метана или природного газа) [290], для крекинга высококипящих углеводородов [291], для синтеза гидрата гидразина из аммиака и кислорода [292]. Перекись бария является ускорителем ртутной эмульгации ланолина [293].

**Другие области применения перекиси бария.** С помощью перекиси бария можно осуществить очистку соединений бария от железа [294], а также понизить содержание железа в силикатах натрия [295], удалить азотную кислоту из органических кислот [296], очистить фенол [297], производить очистку сточных вод от фосфатов [297a]. При этом содержание фосфатов после обработки перекисью бария равняется 0,2—0,3 мг/л, а содержание бактериальных веществ 10—13 мг/л.

В процессах газоочистки предложено использовать смеси перекиси бария и закиси серебра для окисления выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [298—300]. С помощью перекиси бария можно очистить газовые смеси от формальдегида [301], окиси азота [158] и сернистого газа [302].

Перекись бария применяется также для обесцвечивания свинцовых [303] и теллурических стекол [304], для получения стекол с высоким коэффициентом преломления [305] и вводится в состав замазок, употребляемых для уплотнения и запаивания стекла телевизионных трубок [306]. Она используется для получения пирофосфатных фосфоресцирующих веществ и придает им хорошую зеленую эмиссию [307].

Перекись бария является одним из исходных веществ, употребляемых для получения эмиттирующего покрытия термоионных катодов [308—316]. Довольно обширный цикл исследований по применению перекиси бария или смесей тройной перекиси бария, стронция и кальция в этой области был выполнен советскими учеными. Результаты этих исследований обобщены в диссертации [317] и в статьях [318—324]. В работе [324] показано, что  $\text{BaO}$ , полученная из  $\text{BaO}_2$ , является наиболее эффективным эмиттером для катода флюоресцентных ламп. Были исследованы параметры электродов этих ламп с эмиссионным покрытием на основе перекисей бария, стронция и кальция в соотношении 52 : 30 : 18 мас. % с добавкой 5 мас. % цирконата кальция.

В статье [325] рекомендуется следующий состав для тройной перекиси, употребляемой как исходный материал для формирования оксидного катода (мас. %):  $\text{BaO}_2$  42,5—47,5;  $\text{SrO}_2$  22—30;  $\text{CaO}_2$  13—18. Эти покрытия обладают в два раза меньшим газовыделением, вдвое большей эмиссионной способностью и более низкой температурой катодного пятна. Замена карбонатов перекисями приводит к повышению световой отдачи, стабильности светового потока и увеличению срока службы люминесцентных ламп.

Авторы [325a] предлагают использовать для формирования оксидного катода люминесцентных ламп смесь, содержащую на 50% порошкообразного никеля и 50% тройной перекиси состава (мас. %):  $\text{BaO}_2$  55,  $\text{SrO}_2$  30 и  $\text{CaO}_2$  15. При этом достигается более равномерное распределение бария на поверхности подложки, чем в случае применения смеси карбонатов. Тройная перекись получалась при взаимодействии порошкообразных карбонатов, растворенных в уксусной кислоте, с перекисью водорода. Другие сведения о применении перекиси бария для покрытия катодов можно найти в патентах [326, 327].

Реактивная окись бария с содержанием не менее 99,9 мас. % основного вещества и примесей  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{BaO}_2$  в сумме не больше 0,06 мас. %, тяжелых металлов  $< 1 \cdot 10^{-4}\%$ , Ca, Sr  $< 5 \cdot 10^{-4}$  каждого может быть получена прокаливанием в вакууме перекиси бария марки о. ч. при 800—950 °C [328]. В качестве материала тигля для прокаливания наиболее целесообразно оказалось применение никеля марки Н-1 [329].

Рекомендовано [330] использовать перекись бария в процессе получения древесной массы из отходов спичечного производства и фанеры.

Введение некоторого количества перекиси бария в почву, характеризующуюся большой уплотненностью, облегчает прорастание семян [331].

Перекись бария (165 г) в смеси с триоксиэтиленом (325 г) применяется для создания дезинфицирующих аэрозольных сред [332].

В аналитической химии перекись бария добавляют к серной кислоте для ускорения процесса сжигания органических веществ [33]. Она используется как реперный источник кислорода при определении кислорода в расплавленной стали [334]. Ее применяют для перевода в растворимое состояние родия путем спекания при 800 °C [335], а также анодных шламов, содержащих сурьму, висмут, медь, железо, свинец, никель, селен, теллур, олово и цинк [336].

Перекись бария может быть использована для дезактивации энзимов [337] или для обнаружения бактериального содержания водных сред. По степени ее разложения судят о наличии бактерий [338]. Она используется

и для отбеливания некоторых жирных кислот [339], а также при получении сиккативного масла путем полимеризации дициклопентадиена [340].

Перекись бария, а также перекиси стронция, кальция и цинка используются в качестве вулканизирующего агента для замазок на основе полисульфидов [40а].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Humboldt A. von.* Versuche ueber die chemische Zersetzung des Luftkreises und ueber einige andere Gegenstände der Naturlehre. Braunschweig, 1799. 130 S.
2. *Gay-Lussac J. L., Thenard L. J.* Recherches physico-chimiques. Paris: Deterville, 1811, vol. 1, p. 169—172.
3. *Thenard L. J.* — Ann. chim. phys., 1818, Sér. 2, vol. 8, p. 306—313.
4. *Hatcher W. H., McLanahan J.* — Canad. J. Res., 1938, vol. 16 B, p. 253—257.
5. *Schwarz R.* — Ztschr. anorg. Chem., 1948, Bd. 256, S. 3—15.
6. *Glesson J. V.* — Geophys. Res. Letters, 1977, vol. 4, p. 513—514.
- 6a. *Kenley R. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 2203—2206.
7. *Шамб У, Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода: М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
8. Пат. 2805128 (США)/Н. Н. Хоэке.
9. Пат. 164381 (Швеция)/Р. О. Стеллинг.
10. *Boussingault J. B.* — С. г., 1851, vol. 32, p. 261; J. prakt. Chem., 1851, Bd. 52, S. 480.
11. *Le Chatelier H.* — Ibid., 1892, vol. 115, p. 654.
12. *Becker W.* Zur Frage der Erdalkaliperoxydbildung: Dissertation. Karlsruhe: HTS, 1909.
13. *Кедровский О. В.* Исследование равновесий в системе окись бария—кислород: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
14. *Кедровский О. В., Ковтуненко П. В., Бундель А. А.* — Журн. физ. химии, 1967, т. 51, с. 414—419.
15. *Hildebrand J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1912, vol. 34, p. 246—256.
16. *Wiedeman H. G., Bayer C.* — In: Proc. Europ. Sympos. Therm. Anal. Ist. Zürich, 1976, S. 295—296; Chimia, 1976, vol. 30, p. 351.
17. Пат. 7867 (Германия)/А. Брин.
18. *Kendall J. K., Fuchs F. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1921, vol. 43, p. 2023—2027.
19. *Hedvall J., Zweigbergk N. von.* — Z. anorg. Chem., 1919, Bd. 105, S. 119—136.
20. *Slater V. W.* — Chem. and Ind., 1945, vol. 5, p. 45.
21. *Казарновский И. А.* — В кн.: Восьмой Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщений. М.: Изд-во АН СССР, 1959, т. 1, с. 17.
22. *Sakurai K.* — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 1625—1632.
- 22a. *Ruther T.* — Chem. Phys. Letters, 1981, vol. 84, p. 523—527.
23. Пат. 217988 (Англия)/А. Стюарт.
24. А. с. 148794 (СССР)/Л. А. Исаров; Оpubl. в Б. И., 1962, т. 39, № 6.
25. *Исаров Л. А.* — В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 103—104.
26. Пат. 1269109 (ФРГ)/Л. А. Исаров, А. К. Горбачев.
27. А. с. 149766 (СССР)/Л. А. Исаров; Оpubl. в Б. И., 1975, № 5, с. 162.
28. *Hohn H.* — Ztschr. anorg. Chem., 1954, Bd. 275, S. 35—40.
29. *Lazarini F., Breie B.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 1318—1320.
30. *Fowler G. L., Grant J.* — J. Chem. Soc., 1890, vol. 57, p. 280.
31. *Guntz A., Mentzel B.* — Bull. Soc. chim. France, 1903, Sér. 3, t. 29, p. 585.
32. *Райхштейн С. И., Казарновский И. А.* — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, с. 320—322.
33. *Макаров С. З., Григорьева Н. К.* — Журн. прикл. химии, 1959, т. 32, с. 2184—2189.
34. *Карякин Ю. В.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, с. 68—69.
35. *Епифанцева Е. А., Арянина Т. Г.* — В кн.: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. Ставрополь: ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1971, вып. 11, с. 112—118.
36. *Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie.* 3. Auflage/Herausgegeben W. Foerst. München; Berlin: Urban und Schwarzenberger, 1962, Bd. 13.
37. *Карпенко В. Г.* — Тр. Гос. н.-и. и проектного ин-та основной химии (НИОХИМ, Харьков), 1979, вып. 51, с. 29—31.
38. *Hedvall J. A.* — Svensk Kem. Tidskrift, 1933, vol. 35, p. 100.
39. *Aten A. H.* — Radiochim. Acta, 1973, vol. 19, p. 209.
40. *Heinicke G.* — Ztschr. phys. Chem., 1964, Bd. 227, S. 62—80.
- 40a. Рекламный проспект фирмы INTEROX. IX PER 90 B. Barium peroxide 90%, 4p.
41. *Brandt A. D.* — Heat. and Vent. Eng., 1946, vol. 43, p. 230.
42. *Hommel G.* Handbuch der gefährlichen Gueter. Berlin: Springer Verlag, 1980, vol. 1, S. 230.
43. *Румянцев Г. И.* Токсикология редких элементов. М.: Медгиз, 1963, с. 176—187.
44. Проект государственного стандарта СССР. ПГ 401—551—74. Реактивы. Перекись бария./Гос. комитет стандартов Совета Министров СССР. М.: Стандарты, 1974.
45. *Chwala A.* — Ztschr. angew. Chem., 1908, Bd. 21, S. 591—593.
46. *Mattmer I.* — Fresenius ztschr. analyt. Chem., 1952, Bd. 135, S. 415—417.
47. *Norwitz G.* — Analyst, 1965, vol. 90, p. 554—563.
48. *Митчелл Дж., Смит Д.* Акваметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 257.
49. *Mitchell J., Smith D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1941, vol. 63, p. 2927—2930.
50. *Norwitz G., Golan M.* — Talanta, 1976, vol. 23, p. 681—683.
51. *Шевчук И. А., Надежда А. А.* — В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов М.: Харьк. политехн. ин-т, 1967, вып. 14, с. 99—100.
- 51a. *Hundbuch der analytischen Chemie. Elemente der sechsten Hauptgruppe.*/Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Berlin, Springer Verlag, 1953, Bd. 6a, S. 201—203, 256—257.
- 51b. *Скрипник Н. А., Соин Ю. А.* — В кн.: Методы получения и исследования люминофоров и особо чистых веществ. Ставрополь: ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1979, вып. 18, с. 99—103.
52. *Lewis G. N., Randall M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1914, vol. 36, p. 1986.
53. *Козленко Т. А.* — Журн. физ. химии, 1967, т. 6, с. 1369—1373.
54. *Козленко Т. А.* Взаимодействие окисей бария и стронция с кислородом при малых давлениях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
55. *Вольнов И. И.* — Журн. неорган. химии, 1958, т. 3, с. 538—542.
56. *Макаров С. З., Григорьева Н. К.* — Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 1163—1169.
57. *Осыка В. Ф., Аннопольский В. Ф., Карпенко В. Г.* — Тр./Гос. н.-и. и проектного ин-та основной химии (НИОХИМ, Харьков), 1951, вып. 51, с. 17—22.
58. *Авербух Б. Д., Чуфаров Г. И.* — Журн. общ. химии, 1951, т. 21, с. 629—633.
59. *Авербух Б. Д.* Кинетика диссоциации и восстановления легко диссоциирующих окислов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УФАИ, 1948.
60. *Рубинчик Я. С.* Исследование кинетики реакции разложения перекисей бария и кальция и взаимодействия их с водородом и углекислым газом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1953.
61. *Павлюченко М. М., Рубинчик Я. С.* — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, с. 848—855.
62. *Azuma Y., Mizuide M., Sachiyo K.* — Gypsum and Lime, 1979, N 162, p. 175—183.
63. *Куприй В. З.* Исследование механизма реакции разложения перекисей металлов, пероксосолей серы и бора и некоторых пероксигидратов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1970.
64. *Райхштейн С. И., Казарновский И. А.* — Журн. физ. химии, 1932, т. 3, с. 83—90.
65. *Foerpl H.* — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46—56.
66. *Vannerberg N. G.* The formation and structure of peroxy compounds of group IIa and IIb elements. Goteborg; Uppsala: Almqvist, 1959.

67. Bernal J. D., Djalova E., Kasarnowsky I. — Ztschr. Krystallogr., 1935, Bd. 92, S. 344—354.
68. Abrahams S.C., Kalnais J. — Acta Crystallogr., 1954, vol. 7, p. —841.
69. Swanson J. — U. S. Nat. Bur. Stand., 1956, vol. 6, N 539, p. 18—19.
70. Бутузов В. П. — Докл. АН СССР, 1947, т. 58, с. 1411—1413.
71. Казарновская Л. И. — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1408.
72. Evans G. M., Uri N. — Trans. Faraday Soc., 1949, vol. 45, p. 224—230.
73. Павлюченко М. М., Попова Т. И. — Докл. АН БССР, 1963, т. 7, с. 174—176, 456—458.
74. Ashcroft S. J., Beech G. Inorganic thermodynamics. N. Y.: Van Nostrand, 1973, p. 39—42.
75. Wood R. H., D'Orazio C. A. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558—2561.
- 75a. Broughton J. Q. — J. Electron. Spectroscopy, 1980, vol. 20, p. 265.
76. Нейдинг А. Б., Казарновский И. А. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, с. 1167—1169.
77. Savithri K. — Proc. Indian Acad. Sci., 1942, vol. 16A, p. 221.
78. Веденеев А. В., Казарновская Л. И., Казарновский И. А. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, с. 1808—1810.
79. Brewer L. — Chem. Rev., 1952, vol. 52, N 1, p. 6.
- 79a. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1979, вып. 9, с. 212.
80. Kroeger C. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1956, Bd. 284, S. 83.
81. Till L. — J. Thermal Analys., 1971, vol. 3, p. 177—180.
82. Веденеев А. В., Скуратов М. — Журн. физ. химии, 1951, т. 25, с. 839—842.
83. Латимер В. Окислительные состояния элементов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, 400 с.
84. Coughlin J. P. — Bull. Bur. Mines (Washington), 1954, N 542, p. 11.
85. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Докл. АН СССР, 1956, т. 110, с. 87—88.
86. Eysel H. H., Thum S. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97—102.
- 86a. Blunt F. J. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, p. 278—279, 683.
87. Günterschuyl A., Keller F. — Ztschr. Phys., 1932, Bd. 75, S. 82.
88. Allamagny P. — Rev. chim. minér., 1965, t. 2, p. 670.
89. Schoene E. — Bull. Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, 1866, vol. 39, Part 2, N 3, p. 208—224.
90. Schoene E. — Berichte, 1873, Bd. 6, S. 1172—1174.
91. Riesenfeld E. H., Nottebohm W. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1914, Bd. 89, S. 405—412.
92. Шёне Э. Б. Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875, с. 102.
93. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2738—2740.
94. Vannerberg M. G. — In: Progress in Inorganic Chemistry. N. Y.: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 167.
95. Макаров С. З., Григорьева Н. К. — Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 9—16.
96. Пат. 43919 (ПНР).
97. Миткевич Э. М., Книгавко И. П., Чесноков В. В. — Хим. пром-сть Украины, 1968, № 6, с. 17—19.
98. А. с. 196736 (СССР)/Э. М. Миткевич, И. П. Книгавко, В. В. Чесноков; Оpubл. в Б. И., 1967, № 12.
99. А. с. 762081 (СССР)/В. Ф. Осыка, Н. И. Савостянов; Оpubл. в Б. И., 1980, № 4, с. 18.
- 99a. А. с. 765208 (СССР)/В. Ф. Осыка, Н. И. Савостянов; Оpubл. в Б. И., 1980, № 35.
- 99b. А. с. 367050 (СССР)/Т. Г. Ахметов, Т. И. Иванова. — Оpubл. в Б. И. 1972, № 7.
100. Пат. 2066015 (США)/Т. В. Pierce.
101. Druchton E. von. — Chem. Ztg, 1941, Bd. 65, S. 119.
102. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2563—2564.
103. Vannerberg N. G. — In: Progress in Inorganic Chemistry. N. Y.: Intersci. Publ., 1962, vol. 2, p. 162.
104. Nogareda F. — An. Soc. Esp. Fis. y Quim., 1931, vol. 29, p. 144—154.

105. Абрахамс С. — Успехи химии, 1958, т. 27, с. 107—114.
106. Vannerberg N. G. — Arkiv för Kemi, 1959, vol. 14, p. 147—157.
107. Vannerberg N. G. — Ibid., p. 125—132.
108. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорган. химии, 1957, т. 2, с. 1696—1701.
109. Emons H. H., Brunn J., Grote K. — Ztschr. Chem., 1965, Bd. 5, S. 272—273.
110. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1610—1612.
111. Vannerberg N. G. — Arkiv for Kemi, 1959, vol. 14, p. 107—113.
112. Луненок-Бурмакина В. А., Потемская А. П. — Укр. хим. журн., 1962, т. 28, с. 48—50.
113. Pierron M. P. — Bull. Soc. chim. France, 1950, p. 291—293.
114. Hogan V. — J. Phys. Chem., 1957, vol. 57, p. 1401—1404.
115. Villange M. — J. Thermal Analys., 1971, vol. 3, p. 265—276.
116. Мурач Н. Н., Кулифеев В. К. — Изв. вузов. Цв. металлургия, 1958, № 6, с. 64—68.
117. Schillbach H. — Ztschr. anorg. Chem., 1903, Bd. 16, S. 1081.
118. Askenasy P., Ponnaz Ch. — Ztschr. Elektrochem., 1908, Bd. 14, S. 810—812.
119. Yamada M., Yonezawa J. — Kogyo Kayaku Kyokaishi, 1958, vol. 19, p. 118—121.
120. Иванов Г. В. — Физика горения и взрыва, 1979, № 2, с. 172—174.
121. Пат. 2468061 (США)/Е. С. Hale, D. Hert.
122. Klement R., Dihn P. — Ztschr. anorg. Chem., 1938, Bd. 240, S. 31—39.
123. Hill R., Sutton L. — Research (London), 1950, vol. 3, p. 572—575.
124. Spice J. E., Stawely B. — J. Chem. Soc. India, 1949, vol. 68, p. 315—319, 348—359.
- 124a. Иванов Г. В. — Физика горения и взрыва, 1982, вып. 2, с. 20—24.
125. Matsumoto M. — C. A., 1979, vol. 90, N 196961.
126. Johnson L. B. — Ind. Engng Chem., 1960, vol. 52, p. 137.
127. Booth F. — Trans. Faraday Soc., 1953, vol. 49, p. 272—276.
128. McLain J. H. Pyrotechnik: Grundlagen, Technologie, Anwendung. — In: Jahrestag Inst. Chem. Treib. Explosivst. Fraunhofer Ges., 1975, S. 19—35; C. A., 1978, vol. 89, N 8464.
129. Nahakara S., Hikito T. — Kogyo Kayaku Kyokaishi, (J. Industr. Explosives Soc. Japan), 1961, vol. 21, p. 2—8.
130. Meyer F. — C. r., 1907, t. 145, p. 805.
131. Cohen D. — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 1379.
132. Keller H. L. — Ztschr. Naturforschung, Teil B, 1973, Bd. 28b, S. 263—267.
133. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, ч. 2, с. 183.
134. Kutzendorfer J. — C. A., 1976, vol. 84, N 112215.
135. Hedvall J. A. — Ztschr. anorg. Chem., 1918, Bd. 104, S. 163—168.
136. Глушкова В. Б., Келер О. К. — Журн. неорган. химии, 1957, т. 2, с. 1001—1005.
137. Глушкова В. Б. — Там же, с. 1957—1960.
- 137a. Глушкова В. Б. — Там же, с. 2447.
138. Paillet P. — Rev. chim. minér., 1964, vol. 1, p. 691—694.
139. Капустинский А. Ф., Баюшкина К. С. — Журн. физ. химии, 1938, т. 11, с. 77—83.
140. Klemm W. — Ztschr. angew. Chem., 1954, Bd. 66, S. 461—462.
141. Huttig G. — Monatsh. Chem., 1954, Bd. 85, S. 976—978.
142. Villange M. — Analyt. chim. acta, 1971, vol. 53, p. 169—179.
143. Gallagher J. K. — J. Solid State Chem., 1977, vol. 21, p. 277—282.
144. Rammelsberg C. — Pogg. Ann. Phys., 1838, Bd. 44, S. 589.
145. Beckmann E. — J. prakt. Chem., 1883, Ser. 2 Bd. 27, S. 141.
146. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Докл. АН СССР, 1956, т. 118, с. 87—88.
147. Schwab G. M., Hartmann G. — Z. phys. Chem. (N. F.), 1956, Bd. 6, S. 60—70.
148. Маркевич А. М. — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, с. 735—752.
149. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1235—1240.
150. Emons H. H., Brunn J., Grote K. — Ztschr. Chem., 1965, Bd. 5, S. 272—273.

151. *Askenasy P., Rose R.* — Ztschr. anorg. Chem., 1930, Bd. 189, S. 22—30.
152. *Hedvall J. A.* — Ibid., 1918, Bd. 104, S. 163—164.
153. *Sabatier P.* — Bull. Soc. chim. France, 1895, Sér. 3, vol. 73, p. 873—875.
154. *Sabatier P.* — C. R., 1895, vol. 120, p. 620—622.
155. *Oza V. T.* — J. Indian Chem. Soc., 1956, vol. 33, p. 875.
156. *Долгов В. М., Башарин Ю. Н.* — Радиохимия, 1980, т. 22, с. 276—278.
157. *Долгов В. М., Башарин Ю. Н.* — Вестн. АН БССР, 1978, № 2, с. 10—13.
- 157а. *Долгов В. М., Башарин Ю. Н.* — Журн. неорг. хим., 1981, т. 26, с. 2358—2363.
158. *Yasuoka T., Mitsuzawa S.* — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industr. Chemistry), 1978, N 7, p. 1032—1036.
159. *Yasuoka T., Mitsuzawa S.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, vol. 52, p. 2287—2289.
160. *Yasuoka T., Mitsuzawa S.* — Proc. Faculty of Sci., Tokai Univ., 1977, vol. 13, p. 65—70.
161. Пат. 78-137891 (Япония)/S. Mitsuzawa, T. Yasuoko.
162. *Spring W., Lucion M.* — Bull. Soc. chim. France, 1890, vol. 3, p. 3—4.
163. *Fichter F., Spengel D.* — Ztschr. anorg. Chem., 1913, Bd. 82, S. 199.
164. *Hoffman K. A.* — Berichte, 1926, Bd. 59, S. 209.
165. *Michel O., Grandmugin E.* — Ibid., 1893, Bd. 26, S. 2567—2569.
166. *Lobry de Bruyn C. A.* — Rec. trav. chim., 1892, vol. 11, p. 35.
167. *Russel E. J., Smith N.* — J. Chem. Soc., 1900, vol. 77, p. 344—345.
168. *Jander G., Mickert K.* — Ztschr. phys. Chem., 1936, Bd. A 178, S. 64.
169. *North C. S., Hageman A. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1913, vol. 35, p. 543.
170. *Balard A. J.* — J. prakt. Chem., 1835, Bd. 4, S. 176.
171. *Rammelsberg C.* — Ibid., 1869, Bd. 107, S. 369.
172. *Cross F.* — J. Chem. Soc., 1878, vol. 33, p. 409.
173. *Fredenhagen K., Cadenbach G.* — Ztschr. anorg. Chem., 1939, Bd. 242, S. 23.
174. *Gore G.* — J. Chem. Soc., 1869, vol. 22, p. 393.
175. *Weltzien C.* — Lieb. Ann., 1866, Bd. 138, S. 163.
176. *Birkenbach L.* Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds. Stuttgart, 1909, S. 208.
177. *Balard A. J.* — Lieb. Ann., 1835, Bd. 114, S. 177, 186.
178. *Brodie B. C.* — Proc. Roy. Soc., 1862, vol. 11, S. 443.
179. *Fowler G. L., Grant J.* — J. Chem. Soc., 1890, vol. 57, p. 280.
180. *Cahen D.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 1379.
181. *Houzeau A.* — Ann. chim. phys., 1855, Sér. 3, vol. 62, p. 281.
- 182-183. *Askenasy P., Rose R.* — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1930, Bd. 189, S. 1—10.
184. *Dupré A.* — J. Soc. Chem. Ind. (London), 1897, vol. 16, p. 492.
185. *Stupp J.* — In: Vortrag beim Einführung Symposium. Swistall: Inst. chem.-techn. Untersuchungen, 1973.
186. *Schoene E.* — Berichte, 1873, Bd. 6, S. 1174.
187. *Tsunodo Y., Matsumoto K.* — Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.), 1959, vol. 62, p. 1555—1559.
188. *Gmelins Handbuch der anorganische Chemie*, SN 30. Berlin: Verlag Chemie, 1932, S. 101.
189. *Font Altaba M.* — Rev. Real Acad. Cienc. Exactas Fis. y Mat. Madrid, 1951, vol. 44, p. 271; C. A., 1952, vol. 46, N 6467.
190. Пат. 2709129 (США)/B. F. Clay.
191. Пат. 2823205 (США)/t. Stevenson.
192. Пат. 2714061, 2726694, 2726943, 2899291, 2976136 (США)/R. H. Heyskell.
193. *Spaeth C. P.* — Chem. Ztg., 1955, Bd. 126, S. 1888.
194. *Norwitz G., Galan M.* — Talanta, 1976, vol. 23, p. 681—683.
195. *Garstka R. A., Gallaccio A.* — C. A., 1962, vol. 56, N 1576.
196. *Rees G. J.* — Fuel, 1973, vol. 52, p. 226—229.
197. Пат. 3788907, 3788908 (США)/M. Lihikoinen.
198. Пат. 3982938 (США)/W. Doads.
199. *Kirk R., Othmer D.* — In: Encyclopedia of chemical technology. N. Y.: Intersci. Encycloped., 1953, vol. 10, p. 28.
200. Пат. 5098 (55), 8498 (55) (Япония)/T. Toshima, K. Honma.
201. Пат. 2909418 (США)/D. Pearsale.
202. Пат. 2892695 (США)/D. T. Zebree.
203. Пат. 19118 (Япония)/M. Umada.
204. Пат. 2882819 (США)/W. Schultz.
205. Пат. 1587420 (Франция)/R. Genesey, G. Toly.
206. *Johnson L. B.* — Ind. Engng. Chem., 1960, vol. 52, p. 137—138.
207. *Hogan V.* — Phys. Chem., 1957, vol. 61, p. 1401—1403.
208. Заявка 89452 (Франция)/Soc. de protection électrique Schumberger.
209. Пат. 494258 (Канада)/B. Carr.
210. Пат. 2714061 (США)/R. H. Heyskell.
211. Пат. 95(55) (Япония)/S. Kinishita.
212. *Johnson L. B.* — Ind. Engng. Chem., 1960, vol. 52, p. 868—870.
213. Пат. 3006748, 3113519 (США)/D. Zebree.
214. Пат. 3895577 (США)/D. Zebree.
215. *Nakahara S.* — Kogyo Kagaku Kyokaishi (J. Industr. Explosives Soc. Japan), 1961, vol. 22, p. 83—88.
216. *Смолин А. О.* — В кн.: Физико-химическое изучение неорганических соединений. Чебоксары, 1975, вып. 2, с. 130—135.
217. Пат. 214359 (Япония)/K. Nakajama.
218. Пат. 1243067 (ФРГ)/Ind. Werke Karlsruhe A. G.
219. Пат. 3323958 (США)/M. Penn, J. Miller.
- 219а. *Charsley E. L.* — Thermochimica Acta, 1982, vol. 52, p. 321—332.
220. Пат. 7127297 (Япония); пат. 1205378 (Англия); заявка 190487 (ФРГ)/M. Hamazaki.
221. *Bakhman N. M.* — Arch. Processów Spalania, 1971, vol. 2, p. 37—43.
222. Заявка 2201368 (ФРГ)/G. Siegemund, J. Schaberger.
223. *Kristal J., Kaye S.* — C. A., 1965, vol. 63, N 14629.
224. *Maak A.* — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 4101—4110.
225. *Бехман Н. Н., Поликарпов Д. П.* — Изв. АН СССР, ОТН. Энергетика и автоматика, 1961, № 4, с. 37—42.
- 226-227. *Lewis G. H., Randall M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1914, vol. 36, p. 1969.
228. *Askenasy R., Rose R.* — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1930, Bd. 189, S. 1—10, 22—30; Пат. 452266, 460029, 460030 (Германия).
229. Пат. 1349413 (Франция)/V. Voupin, M. Herzberg.
230. Пат. 1367499 (Франция)/A. Etienne, J. P. Zumbun.
231. *Kooijama P. L.* — Rec. trav. chim. pays-bas, 1947, vol. 66, p. 217—224.
232. *Miranu S., Yamada D.* — J. Electrochem. Soc. Japan, 1950, vol. 18, p. 80—81, 116—117, 167—168.
233. Пат. 3773680, 3812049, 3856928 (США)/P. B. Tarman, L. G. Massey.
234. Пат. 3310381 (США)/S. A. Guerrieri.
235. Пат. 3720501 (США)/L. R. Cramer, J. D. Henneman.
236. *Halsz D., Szendy K., Redey L.* — Acta Technica Acad. Sci. Hungar., 1967, vol. 59, p. 295—301.
237. Пат. 3089855 (США)/R. M. Bovard.
238. Пат. 3207765 (США)/P. R. Gustafson.
239. Пат. 1126847 (ФРГ)/R. M. Bovard.
240. Пат. 4073741 (США)/J. Heintz.
241. Пат. 3260674 (США)/Ed. J. Ross.
242. *Vol'skiy A. N.* — In: Proc. United Nations Intern. Conf. Peaceful Use of Atomic Energy. Geneva, 1958, vol. 28, p. 170—172.
243. Пат. 969023 (Англия)/J. Floyd.
- 244-245. Пат. 969023 (Франция)/Cie produits chim. et électrometallurgiques Alais.
246. Пат. 2583068 (США)/C. Sullivan.



247. Дополнение 941182 к патенту 15520841 (Франция)/L. Bravard.
248. *Баринов Ю. Д., Ахмет М. Н.* — В кн.: Технология органических производств: Тр./Днепропетровск. Технол. ин-т, 1971, вып. 2, с. 67—69.
249. Пат. 7214622 (Япония)/M. Takashima.
250. *Симонов В. И.* — Изв. вузов. Горный журн., 1968, т. 11, с. 58—61.
251. Пат. 1115555 (ФРГ)/Metallgesellschaft A. G.
252. Пат. 313253 (Япония)/K. Ohya.
253. *Новохацкий В. А., Жуков А. А.* — Литейное производство, 1974, № 8, с. 39—40.
254. Пат. 5349 (Венгрия)/F. Varga, T. Tomas.
255. *Spath H. T.* — J. Catalys., 1974, vol. 35, p. 110—114.
256. *Spath H. T., Winkler H. B.* — In: Reactivity of Solids. Proc. Intern. Sympos. 7th. London: Chapman & Hall, 1972, p. 745—757.
257. *Spath H. T., Tomazie G. S.* — J. Catalys., 1972, vol. 26, p. 18—33.
258. Chem. stosow., Ser. A, 1969, vol. 13.
- 258a. *Spath H. T.* — Rev. portug. quim., 1977, vol. 19, p. 24—30.
259. *Venkataraman N.* — Current Sci. India, 1952, vol. 21, p. 9—14.
260. *Costa Novella E.* — An. quim. real soc. esp. fis. y quim., 1958, v. 54 B, p. 1—68.
261. Пат. 2709134 (США)/A. S. Brengle, H. R. Stewart.
262. Пат. 2491057 (США)/J. Nevison.
263. *Muzamaki S.* — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industr. Chemistry), 1977, vol. 11, p. 1603—1609.
264. Пат. 7340739 (Япония)/S. Muzamaki.
265. Пат. 70195 (Англия)/Phillips Petroleum Co.
266. Пат. 592446 (Бельгия)/Union Chimique Belge.
267. Пат. 855762 (Бельгия)/Union Chimique Belge.
268. Заявка 1943584 (ФРГ)/T. Abend.
269. Пат. 172662 (ЧССР)/V. Mache.
270. Пат. 2664416 (США)/H. F. Park.
271. Пат. 1037028 (Англия)/Peninsular Chem. Res.
272. Заявка 2008180 (Франция)/Farbfabriken Bayer A. G.
273. Пат. 1643276 (Бельгия)/Thiocol Chem. Corp.
274. Пат. 2620330 (США)/H. F. Park.
275. Пат. 688761 (Англия)/D. Smith.
276. Пат. 136547 (Франция)/Cie Franc. Thomson-Houston.
277. *Лебедев Е. П.* — Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1212—1213.
278. Заявка 1530467 (Франция)/Matsushita Ind. Co.
279. Пат. 7710345 (Япония)/J. Otake.
280. Заявка 2261300 (Франция)/S. A. Bostik.
281. *Зимин Е. В.* — Каучук и резина, 1975, № 9, с. 12—15.
282. *Зимин Е. В.* — Промышленность синтетического каучука, 1976, № 2, с. 8—13.
283. А. с. 341481 (СССР)/М. М. Гернер; Опубл. в Б. И., 1972, № 19.
284. Пат. 3518211 (США)/J. Downs.
285. Заявка 1916880 (ФРГ)/A. Sommer.
286. Заявка 2239500 (ФРГ)/Henkel und Cie.
287. Заявка 237957 (ФРГ)/Henkel und Cie.
288. Пат. 2874142 (США)/W. Hanford.
289. Пат. 171360 (ЧССР)/M. Stopita.
290. Пат. 2719130 (США)/S. G. Stewart.
291. Пат. 2563481 (США)/L. E. Olson.
292. Пат. 2573442, 2583584 (США)/G. N. Marshall.
293. *Комиссарчук А. А.* — Фарм. журн., 1967, т. 22, с. 51—56.
294. *Кушнир А. А.* — Укр. хим. журн., 1961, т. 27, с. 542—544.
295. Пат. 840039 (Англия)/Unliver Limited.
296. Пат. 3632640 (США)/J. Mayfield.
297. Пат. 2971893 (США)/H. F. Hood.
- 297a. Пат. 8212888 (Япония)/Hitachi Co.

298. *Cannon W. A., Weling C. F.* — Ind. Engng Chem. Prod. Res. Devel., 1962, vol. 1, p. 152—156.
299. Пат. 3738085 (США)/T. Nishinomiya.
300. Пат. 2935476 (США)/A. Stuart.
301. *Yasuoka J.* — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industr. Chemistry), 1978, N 12, p. 1718—1722.
302. Пат. 4031195 (США)/L. Elston.
303. *Winnacker K., Weingarten E.* Chemische Technologie. München: Haser Verlag, 1950, Bd. 1, S. 550.
304. Пат. 2763559 (США)/C. Weissenberg.
305. Пат. 3419403 (США)/P. Searight.
306. Пат. 2452283 (ФРГ)/J. King.
307. Пат. 3067145 (США)/R. C. Ropp.
308. Пат. 2559530 (США)/C. W. Becker.
309. Пат. 805880 (Англия)/E. Klark.
310. *Shepard A. A.* — Nature (London), 1950, vol. 170, p. 839.
311. Пат. 2545695 (США)/P. Hangelston.
312. Пат. 2667623 (США)/P. Delzien.
313. *Delzien P., Penon R.* — Le vide, 1954, t. 9, p. 257—259.
314. Пат. 202235 (Австрия); пат. 1031894 (ФРГ)/E. Oldal, F. Nagel.
315. Пат. 2868736 (США)/P. Weirich.
316. *Pikal M.* — ZIS Mitteilungen, 1977, Bd. 19, S. 1365—1372.
317. *Арянина Т. Г.* Исследование некоторых процессов формирования оксидного слоя катодов люминесцентных ламп: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.
318. *Арянина Т. Г.* — В кн.: Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений/Под ред. И. И. Вольнова и А. Я. Блума. Рига: РПИ, 1974, с. 114—122.
319. *Арянина Т. Г.* — В кн.: Сборник научных трудов ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ. Ставрополь, 1970, вып. 3, с. 105—112; 1971, вып. 6, с. 112—118.
320. *Малышева Д. С.* — Светотехника, 1966, т. 12, с. 9—13.
321. *Малышева Д. С.* — Там же, 1968, т. 14, с. 6—8.
322. *Федоров В. В., Лигазова В. Д., Арянина Т. Г.* — Тр./Ин-т физики и астрономии АН ЭССР, 1972, № 20, с. 66—73.
323. *Арянина Т. Г.* — Светотехника, 1970, т. 16, с. 11—12.
324. *Охонская Е. В.* — Там же, 1976, № 6, с. 8—9.
325. *Арянина Т. Г.* — Тр./Гос. н.-и. и проектн. ин-т основной химии (НИОХИМ, Харьков), 1979, вып. 51, с. 32—36.
- 325a. *Wittberg T. N., Wolf S. D.* — Application Surface Sci., 1981, vol. 7, p. 156—167.
326. Пат. 118266 (ЧСР)/M. Bilek.
327. Заявка 2138002 (Франция)/R. A. Menelly, E. R. Kern.
328. *Находнова А. П., Кривообоков В. И.* — Тр. ВНИИ химреактивов и особо чистых веществ (ИРЕА), 1963, вып. 4, с. 461—464.
329. *Лурье С. Н., Башкина Н. Ф.* — Там же, 1959, вып. 1, с. 12.
330. Пат. 7531101 (Япония)/J. Tanaka.
331. *Greulich K.* — Arch. Bodenkunde, 1977, Bd. 21, S. 127—132.
332. Пат. 465533 (Италия)/Chimics Industriale Lombarda.
333. *Садовский П. И.* — Завод. лаб., 1939, т. 8, с. 1184—1186.
334. Пат. 3904486 (США)/D. K. Farschon.
335. *Федоров Н. А.* Родий. М.: Наука, 1966. 276 с.
336. *Austen C. E.* — Natl. Inst. Metal S. Africa Rep., 1978, N 1926, p. 111.
337. Пат. 2647854 (США)/J. Pfaunmuller.
338. Пат. 3704206 (США)/D. Freake.
339. *Иродов М. В., Иванова Н. В.* — Масложировая пром-сть, 1969, т. 35, с. 16—17.
340. *Антчиков А. П.* — Журн. прикл. химии, 1955, т. 28, с. 1215—1219.



## ВЫСШИЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БАРИЯ

Барий и другие щелочноземельные металлы в определенных условиях способны образовывать не только кислородные соединения, в которых атомное соотношение кислорода и металла равно единице, т. е. перекись  $\text{Ba}^{2+} \text{O}_2^{2-}$ , но также высшие кислородные соединения, где это соотношение равно двум, так называемую надперекись  $\text{Ba}^{2+} (\text{O}_2^-)_2$ , и трем, т. е. озонид  $\text{Ba}^{2+} (\text{O}_3^-)_2$ .

Разделение неорганических перекисных соединений на перекиси, надперекиси и озониды в какой-то мере формально, так как мы не знаем действительное значение отрицательного заряда, находящегося на дикислородной единице, но эти соединения четко отличаются друг от друга по химическому составу, значению длины связи  $\text{O}-\text{O}$  в ионах  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ , которое соответственно равняется 1,49, 1,32 и 1,38 Å, а также по значению характеристической частоты валентных колебаний связи  $\text{O}-\text{O}$  этих ионов, которое соответственно равняется 842, 1104 и 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

В отличие от подобных соединений калия, рубидия и цезия, легко получающихся при сжигании металлов в атмосфере кислорода (надперекиси) и при действии озона на гидроокиси этих элементов или на их надперекиси (озониды) [1], для щелочноземельных металлов удалось их получить лишь в виде смесей. Эти смеси были получены в основном двумя способами: путем термического разложения в мягких условиях в вакууме пероксигидратов перекисей  $\text{MO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (M — щелочноземельный металл) и при действии озона, растворенного во фреоне-12 на суспензию перекисей в той же среде.

Надперекись бария  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ 

Э. Б. Шёне [2] наблюдал, что первоначальная бесцветность и прозрачность кристаллов  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  сохраняются только при температуре значительно ниже  $0^\circ\text{C}$  и то лишь на короткое время. При комнатной температуре кристаллы приобретают желтую окраску, которая со временем все более усиливается. Если кристаллы получены при температуре выше  $10^\circ\text{C}$ , то они окрашены в желтый цвет тем сильнее, чем ближе температура к  $55^\circ\text{C}$ . После улетучивания всей воды, образующейся при разложении кристаллизационной перекиси водорода,  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  превращается в порошок, слегка окрашенный в желтый цвет и содержащий несколько больше кислорода, чем соответствует формуле  $\text{BaO}_2$ . Э. Б. Шёне предполагал, что при разложении  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  образуется четырехокись бария  $\text{BaO}_4$ . В настоящее время такое соединение мы изображаем формулой  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  и называем надперекисью или супероксидом.

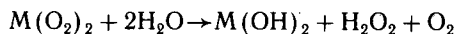
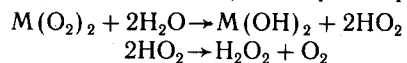
В. Траубе и В. Шульце [3] подвергли количественному анализу окрашенные препараты, полученные при хранении  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре, в открытых и закрытых сосудах, в эксикаторе над серной кислотой, в вакуум-эксикаторе над серной кислотой и без нее, а также при нагревании при  $55^\circ\text{C}$  в течение 16 и 256 мин (два образца) и установили, что более богатые по  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  препараты, содержащие до 7 мас. % этого вещества, получают или при нагревании монопероксигидрата перекиси бария при  $55^\circ\text{C}$  в течение 16 мин, или при хранении в эксикаторе в течение 2—3 сут.

М. Карлтон [4], по-видимому, ошибочно приписала таким продуктам разложения  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  формулу  $\text{BaO}_3$ .

Д. Бауман [5] при осушке над фосфорным ангидридом при комнатной температуре перекисного препарата бария, полученного при взаимодействии  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с 30%-ным водным раствором перекиси водорода и, по-видимому, близкого по составу к  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , получил продукт, содержащий до 13 мас. %  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ .

Авторами [6] при вакуум-сушке перекисных препаратов бария, близких по составу к  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , при  $50^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 10 мм рт. ст. были получены смеси, содержащие наряду с  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  примесь  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  порядка 11 мас. %, что согласуется с ранее опубликованными данными. В этих смесях возможно, что  $\text{BaO}_2$  и  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  находится в виде твердых растворов [7]. Эти смеси в отличие от чистой перекиси бария, взаимодействуя с водой при комнатной температуре, разлагаются с выделением кислорода и оставляют смесь октагидрата перекиси бария и гидроокиси бария [8].

Это объясняется тем, что в указанных смесях содержатся перекисные соединения бария с различным строением: перекись, характеризующаяся наличием иона  $[\ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}}]^{2-}$ , и надперекись, характеризующаяся наличием иона  $[\ddot{\text{O}} \cdots \ddot{\text{O}}]^-$ . Различие в характере связи между атомами кислорода в «мостикей» перекисей и надперекисей отчетливо проявляется в реакции гидролиза. Перекиси гидролизуются по уравнению реакции  $\text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  с образованием перекиси водорода, количественно титруемой перманганатометрически в кислой среде. Надперекиси гидролизуются с промежуточным образованием радикала  $\text{HO}_2$ , и выделение их активного (т. е. неокисного) кислорода протекает по уравнениям реакций



Следовательно, в надперекисях  $2/3$  активного кислорода, которые принято называть «надперекисным» кислородом, выделяется в виде  $\text{O}_2$ , а  $1/3$ , которую принято называть «перекисным» кислородом, выделяется в виде  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Раздельное определение перекисного и надперекисного кислорода из одной навески путем разложения надперекисей водой неосуществимо. Образующаяся при этом щелочь приводит к разложению перекиси водорода и, следовательно, к искажению результатов анализа. Авторы [9] разработали газометрический метод определения перекисного и надперекисного кислорода в надперекисях щелочных металлов, состоящий в том, что к навеске около 0,2 г добавляют 5 мл буферной жидкости — диэтилфталата, а затем 10 мл смеси ледяной уксусной кислоты (8 мл) и диэтилфталата (2 мл). При этом выделяется только надперекисный кислород. Для определения перекисного кислорода разлагают образующуюся в углекислом растворе перекись водорода добавлением 15 мл смеси 1 М раствора  $\text{HCl}$  и 3 М раствора  $\text{FeCl}_3$  и измеряют объем выделяющегося при этом кислорода.

Установлено [1], что методика [9] при анализе надперекисей щелочных металлов дает воспроизводимые результаты. Однако необходимо отметить, что она удобна лишь при значительном содержании надперекисного кислорода в исследуемых образцах. Для анализа препаратов, содержащих

надперекиси в виде примесей, она неприемлема ввиду необходимости отбора навесок значительно больше 0,2 г и, следовательно, использования больших объемов реактивов и большой газовой бюретки.

Для определения надперекисного и перекисного кислорода в препаратах, содержащих небольшое количество надперекисей щелочноземельных металлов, авторы [10] пользовались методикой, предусматривающей применение разбавленного водного раствора уксусной кислоты. Однако впоследствии было замечено [11], что перекисный кислород можно определять в уксуснокислом растворе, образующемся при газометрическом определении надперекисного кислорода [9] титрованием 0,1 N раствором перманганата калия, а не газометрически, так как наличие диэтилфталата в титруемом растворе существенно не влияет на результаты определения.

В работе [11] рекомендуется следующая методика определения из одной навески перекисного и надперекисного кислорода в препаратах, содержащих надперекись бария или другого щелочноземельного металла. В навеске около 0,3 г определяют газометрически надперекисный кислород по методике [9]. При этом газ, выделяющийся при обработке навески уксусной кислотой, анализируется также на содержание  $\text{CO}_2$ . Это определение является необходимым, так как в надперекисях примесь карбоната является неизбежной, и пренебрежение этим определением приводит неизбежно к искажению результата анализа на содержание надперекиси металла. Наличие карбоната в исследуемых образцах следует устанавливать путем определения из отдельной навески по Фрезениусу. Перекисный кислород определяется перманганатометрически в аликвотных частях уксуснокислого раствора, содержащего диэтилфталат, после доведения до 250 мл и подкислением водным раствором фосфорной кислоты (1:4). Надежность определения перекисного кислорода должна быть подтверждена контрольным анализом из отдельной навески. Расхождение при определении перекисного кислорода из отдельной навески и из аликвотной части уксуснокислого раствора, содержащего диэтилфталат, порядка 0,03% [11]. Необходимо также определять содержание металла и свободной щелочи по методике, описанной в любом руководстве по аналитической химии.

Авторы [12] пытались получить  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  прямым присоединением кислорода к  $\text{BaO}_2$ . Допустив, что строение  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  подобно строению известных надперекисей щелочных металлов, на основании приближенной оценки  $\lg K_{p_{\text{O}_2}}$  для реакции  $\text{BaO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{O}_2)_2$  они пришли к заключению о возможности ее протекания при сверхвысоких давлениях кислорода и повышенной температуре. Данные равновесного давления кислорода приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	200	210	220	230	250	302
$P, \text{ ат}$	32	75	2300	3150	4230	7278	9760	33 600

Необходимые для расчета равновесного давления кислорода значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  были оценены в  $-14,2$  ккал/моль и  $-45,4$  э. е. исходя из значения  $\Delta H_{298}^\circ (\text{BaO}_2) = -151,9$  ккал/моль [13] и  $S_{298}^\circ \text{BaO}_2 = 25,1$  э. е. и оценочных значений  $\Delta H_{298}^\circ (\text{Ba}(\text{O}_2)_2) = -166,1$  ккал/моль и  $S_{298}^\circ (\text{Ba}(\text{O}_2)_2) = 28,7$  э. е.,  $U (\text{Ba}(\text{O}_2)_2)$  оценена в 515,8 ккал/моль.

Электронное строение  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  рассматривается в статье [14].

На основании приведенных выше данных был проведен ряд опытов прямого присоединения кислорода к перекиси бария на установке, описанной

в работе [15], позволяющей достигнуть давления в 5000 ат сжатого кислорода и температуры до  $500^\circ\text{C}$ . Эти опыты показали наличие в перекиси бария, подвергнутой давлению кислорода в 3300 ат при  $210^\circ\text{C}$  в течение 19 ч 10,4 мас. %  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ . Полученный препарат был неоднородным. Верхний слой был окрашен в характерный для надперекисей желтый цвет, нижний был белым. Очевидно, в условиях проведения опытов реакция протекала в основном на границе раздела твердой и газовой фаз. Небольшой выход  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  и невозможность увеличения его с применением давления до 7000 ат позволяют, однако, согласиться с мнением Н. Ваннерберга [16], что образование  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  могло явиться следствием диспропорционирования перекиси бария в надперекись, а не прямого присоединения кислорода к перекиси бария.

Авторы [17] пытались получить  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  реакцией обмена нитрата бария с надперекисью калия, растворенных в жидком аммиаке при  $-30^\circ\text{C}$  и при соотношении реагирующих веществ 1:4. Было, однако, получено устойчивое при комнатной температуре соединение состава  $\text{K}_2^+ \text{Ba}(\text{O}_2^-)_2 \text{O}_2^{2-}$ .

Наряду с соединением бария, которому автором этой книги была приписана формула  $\text{Ba}^{2+} (\text{O}_2^-)_2$ , существуют молекулы состава  $\text{Ba}^+ \text{O}_2^-$ . Они были обнаружены [18–20] при снятии ИК-спектров продуктов реакции атомов бария с молекулами кислорода в аргоновой матрице при 15 К. Эти молекулы характеризуются частотой валентных колебаний связи  $\text{O}=\text{O}$  в  $1119 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{Ba}=\text{O}$  в  $570 \text{ см}^{-1}$ ; для связи  $\text{O}=\text{O}$   $\nu_2 = 541 \text{ см}^{-1}$ .

### Озонид бария $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$

При взаимодействии озono-кислородной смеси с твердыми щелочами образуются окрашенные в красный цвет соединения — озониды, включающие молекулярный парамагнитный анион  $\text{O}_3^-$  [21]. Они извлекаются из озонированной щелочи жидким аммиаком. Вопрос об образовании аналогичных соединений щелочноземельных металлов оставался долгие годы открытым. Е. Маншо и В. Кампшулте [22] наблюдали, что при взаимодействии озono-кислородной смеси с окисью бария при комнатной температуре озон разлагается, а при  $-80^\circ\text{C}$  окись резко окрашивается в желтый цвет. При действии озono-кислородной смеси на твердые гидроокиси щелочноземельных металлов при  $-100^\circ\text{C}$  были получены [23] препараты, содержащие около 1 мас. % озонида. Этот озонид разлагался при попытке экстрагировать его из гидроокиси жидким аммиаком вследствие образования аммиакатов.

Полагая, что при взаимодействии озона с перекисью бария мог бы иметь место перенос электрона от двухзарядного иона  $\text{O}_2^{2-}$  к молекуле озона по схеме  $2\text{BaO}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{O}_3)_2 + \text{Ba}(\text{O}_2^-)_2$  или реакции  $\text{BaO}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{O}_3)_2 + \text{O}_2$  или  $\text{BaO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{O}_2)_2 + 1/2 \text{O}_2$ , авторы [24] исследовали реакции озона, растворенного во фреоне-12 с суспензией перекиси бария в той же среде при  $-100 \div -105^\circ\text{C}$ . Было установлено, что препараты, полученные при озонировании перекиси бария при  $-105^\circ\text{C}$  содержат до 82 мас. % озонида, окрашенного в ярко-красный цвет ( $\lambda = 430 \text{ нм}$ ). При нагревании выше  $-70^\circ\text{C}$  в продуктах разложения озонида появляется надперекись бария  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ , которая сохраняется без разложения до  $-30^\circ\text{C}$ . Это наглядно иллюстрируется рисунком 11, где приведен спектр ЭПР полученных препаратов. Спектр  $\text{O}_3^-$  с  $g_{\text{cp}} = 2,010$ , спектр  $\text{O}_2^-$  с  $g_1 = 2,002$  и  $g_{11} = 2,079 \pm 0,01$ .

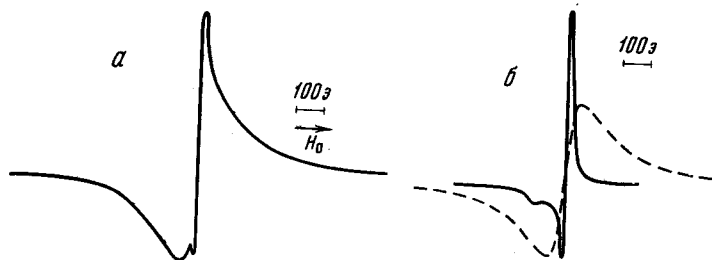


Рис. 11. Спектр ЭПР перекиси бария, озонированной при  $-105^{\circ}\text{C}$

а — спектр препарата, перенесенного без размораживания в жидкий азот; б — спектр того же препарата, нагретого до  $-30^{\circ}\text{C}$ ; пунктирная линия — спектр  $\text{O}_3^-$ , полученный как результат вычитания из спектра а спектра б

Препараты анализировались на содержание кислорода, выделяющегося при нагревании до комнатной температуры по [25], надперекисного кислорода — по [9], перекисного кислорода — перманганатометрически,  $\text{CO}_2$  — по Фрезениусу,  $\text{Ba}^{2+}$  — комплекснометрически [26].

В статье [27] приведены данные о существовании молекул  $\text{Ba}^+\text{O}_3^-$ . Они обнаружены спектральным анализом продуктов реакции атомов бария с озоном в аргонной и азотной матрицах.

В статье [28] высказано предположение, что при реакции твердой  $\text{BaO}_2$  с жидким  $\text{O}_3$  могло бы образовываться соединение  $\text{BaO}_5$ , характеризующееся наличием нового молекулярного аниона кислорода  $\text{O}_5^{2-}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 159 с.
2. Шёне Э. Б. Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875, с. 102—113.
3. Traube W., Schultze W. — Berichte, 1921, Bd. 54 (1), S. 1626—1628.
4. Carlton M. — J. Chem. Soc., 1925, vol. 127, p. 2181—2184.
5. Bauman D. — Iowa State College J. Sci., 1954, vol. 28, p. 280—281.
6. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, с. 1696—1698.
7. Бакулина В. М., Токарева С. А., Вольнов И. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2413—2414.
8. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, с. 1474—1478.
9. Seyb E., Kleinberg J. — Analyt. Chem., 1951, vol. 23, p. 115—119.
10. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Сергеева В. П. — Журн. неорг. химии, 1956, т. 1, с. 1938—1940.
11. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, с. 242—243.
12. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Докл. АН СССР, 1956, т. 110, с. 87—88.
13. Веденев А. В., Казарновская Л. И., Казарновский И. А. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, с. 1808—1810.
14. Shen Ting Tan. — Hua Hsueh Tung Pao, 1963, p. 531—537.
15. Циклис Д. С. — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, с. 1670—1671.
16. Vannerberg N. G. — In: Progress in Chemistry. N. Y.: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 128.
17. Seyb E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 2308—2310.
18. Abramovitz S., Acquista N. — J. Res. NBS, 1971, vol. 75A, p. 23—25.
19. Thomas D. M., Andrews L. — J. Mol. Spectr., 1974, vol. 50, p. 220—234.
20. Ault B. S., Andrews L. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 2312—2319.
21. Казарновский И. А., Никольский Г. П., Аблецова Т. А. — Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 69—71.

22. Manchot E., Kampschulte V. — Berichte, 1907, Bd. 140, S. 4987.
23. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1967, с. 416—417.
24. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. П. — Там же, 1972, с. 1235—1238.
25. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. П. — Там же, 1967, с. 1411—1414.
26. Пришл Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 282, 346.
27. Ault B. S., Andrews L. — J. Mol. Spectr., 1977, vol. 65, p. 437—445.
28. Jugl A., Ozias Y. — Rev. chim. minér., 1979, vol. 16, p. 543—547.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СТРОНЦИЯ

#### Глава 1

#### ПЕРЕКИСЬ СТРОНЦИЯ $\text{SrO}_2$

Перекись стронция в лабораторных и промышленных условиях получают при обезвоживании ее октагидрата  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . В лабораторных условиях ее можно получить при прямом присоединении кислорода к окиси стронция. Другие способы ее образования — взаимодействие нитрата стронция с надперекисями калия или натрия в жидком аммиаке при  $-30^{\circ}\text{C}$  [1], действие кислорода на гидроокись стронция в условиях тлеющего разряда [2], электролиз охлажденного раствора гидроокиси стронция в токе кислорода [3, 3а], окисление кислородом металлического стронция, растворенного в жидком аммиаке [4], — не представляют интереса для практики.

#### Получение октагидрата перекиси стронция

Впервые перекись стронция была получена Л. Тенаром [5] в виде гидрата. Точный состав гидрата  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  установлен Э. Б. Шёне [6].

Октагидрат получают двумя способами: при взаимодействии разбавленных растворов перекиси водорода с гидроокисью стронция [5, 7] и при взаимодействии водных растворов солей стронция, перекиси водорода и аммиака [6, 8—11].

Для выбора оптимальных условий синтеза перекисных соединений стронция, и в частности октагидрата, как через растворы гидроокиси, так и через растворы солей стронция, перекиси водорода и щелочей весьма ценными являются данные по изучению растворимости в системе  $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ , полученные авторами [12].

В табл. 4 приведены данные о пределах концентрации перекиси водорода для областей существования твердых фаз системы  $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  в широком интервале температур. Из таблицы видно, что для получения октагидрата, например, при температуре, близкой к комнатной, целесообразно, чтобы равновесная концентрация перекиси водорода в растворе не

Таблица 4

Области существования твердых фаз в системе  $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 

Твердая фаза	Содержание $\text{H}_2\text{O}_2$ в жидкой фазе (мас. %), при $t$ , °C				
	50	30	20	0	-10
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	0—0,38	0—0,72	0—0,34	—
$\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Следы—2,02	0,38—4,67	0,72—6,20	0,34—10,20	—
$\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	2,89—12,49	—	—	—	—
$\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	13,00—90,30	4,67—81,40	6,20—90,70	10,20—86,20	19,12—86,71

превышала 6 мас. %. Содержание окиси стронция в жидких фазах этой системы колеблется в пределах 0,04—0,45 мас. % [12].

На основании этих данных авторы [12] рекомендуют следующую пропись для получения октагидрата перекиси стронция через растворы нитрата стронция, перекиси водорода и аммиака при комнатной температуре. Раствор нитрата стронция приливают медленно в раствор перекиси водорода в аммиачной среде. Концентрация нитрата в растворе 5,3 мас. %, перекиси водорода 3,1 мас. %, аммиака 3,8 мас. %. Мольное отношение  $\text{Sr} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ ,  $\text{Sr} : \text{NH}_4\text{OH} = 1 : 3$ .

В руководстве по препаративной химии Л. Ванино [13] приведена пропись для получения октагидрата перекиси стронция через растворы хлористого стронция, перекиси водорода и аммиака. Она была несколько изменена нами и дала хорошие результаты.

110 г  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 150 мл воды. В сосуд емкостью не менее 3 л наливают 400 мл воды, предварительно освобожденной от растворенного углекислого газа кипячением, и 500 г льда. Приливают 500 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 50 мл 20%-ного раствора аммиака, предварительно перегнанного. В охлажденную смесь приливают по каплям ранее приготовленный и охлажденный раствор хлорида стронция. Без перемешивания дают осадку кристаллизаться в течение 0,5—1 ч. Образовавшиеся блестящие кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием, промывают холодной водой и сушат в эксикаторе над перхлоратом магния и гидроокисью калия. Сушка в эксикаторе перекисных соединений над концентрированной серной кислотой не рекомендуется, так как пары серной кислоты их разлагают.

Хорошие кристаллы октагидрата перекиси стронция для рентгеноструктурных исследований были получены автором [10] при добавлении 100 мл 0,5 М раствора аммиака к 60 мл охлажденного до 0 °C 3%-ного раствора перекиси водорода, в котором были растворены 10 г нитрата стронция. После промывания осадка холодной водой, этиловым спиртом и этиловым эфиром анализ показал, что кристаллы отвечают теоретическому составу октагидрата.

Если для получения октагидрата перекиси стронция по солевому способу вместо раствора гидроокиси аммония использовать газообразный аммиак, то, по данным [13а], октагидрат можно получать непрерывно. Например, нитрат стронция в количестве 84,2 г растворяют в 112 мл воды в полиэтиленовом контейнере, охлажденном льдом. Через раствор пропускают аммиак, высушенный над гидроокисью и амидом натрия. Когда pH раствора становится равным 11,3, медленно добавляют 115 мл перекиси во-

дорода из расчета на 100%-ную. Осадку дают отстояться в течение 2 ч, затем его отделяют от маточного раствора фильтрованием и 2—3 раза промывают холодной водой. Выход по  $\text{H}_2\text{O}_2$  равен 80%. Если к фильтрату добавляют 21 г нитрата стронция, операцию можно повторять.

Октагидрат перекиси стронция можно получать также [13а] добавлением малыми порциями к охлажденному водному раствору 42,2 г нитрата стронция 15,6 г перекиси натрия. Выход по  $\text{Na}_2\text{O}_2$  составит 90—92%.

#### Физико-химические свойства $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Кривая нагревания  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 9), из которого путем дегидратации получают перекись стронция, характеризуется наличием трех последовательных эндотермических эффектов при 70, 110 и 480 °C. Первые два эффекта отвечают ступенчатому обезвоживанию, хотя других гидратов, кроме октагидрата, не обнаружено. Третий эффект отвечает распаду перекиси стронция на окись и кислород [14, 15]. Кажущаяся энергия активации процесса дегидратации  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  равна 39 ккал/моль [15а].

$\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в тетрагональной системе. Периоды элементарной ячейки:  $a = 6,340 \pm 0,02$  Å;  $c = 11,188$  Å;  $Z = 2$ . Пространственная группа  $P 4/mmc$  № 124. Рентгеновская плотность равна 1,947 г/см<sup>3</sup> [10], пикнометрическая 1,951 г/см<sup>3</sup> [9]. Опубликованные ранее данные о структуре октагидрата перекиси стронция оказались неточными [16, 16а].

Синтезировано и соединение  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$  смешением раствора 0,2 г азотнокислого стронция в 2 мл  $\text{D}_2\text{O}$  (99%) с раствором 0,1 г перекиси натрия в 2 мл  $\text{D}_2\text{O}$  [17]. Сравнение ИК-спектров октагидрата и октадейтерата показало, что характеристические частоты первого 3330 и 2730 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям водородных связей  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ , а частота 853 см<sup>-1</sup> — к валентным колебаниям  $\text{O}=\text{O}$ -связей. Соответствующие частоты для дейтерата равняются 2480, 2060 и 853 см<sup>-1</sup>. Из значений частот рассчитаны длины связи  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  в октагидрате, соответственно равные 2,84 и 2,68 Å, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [10].

Одна часть октагидрата перекиси стронция растворяется в 12 500 частях воды и медленно переходит в гидроокись [6, 18]. Октагидрат нерастворим в этиловом спирте [6] и под его действием частично обезвоживается [9]; на воздухе выветривается и поглощает углекислый газ [6]. При растворении в фосфорной и мышьяковой кислоте образует пероксофосфаты и пероксоарсенаты стронция [19].

#### Получение перекиси стронция через октагидрат

По данным [8], октагидрат перекиси стронция полностью дегидратируется при длительном нагревании при температуре около 300 °C, что согласуется с данными термического анализа [15]. При обезвоживании при такой температуре пары воды, по-видимому, частично разлагают  $\text{SrO}_2$ . Технический продукт, получаемый при обезвоживании октагидрата, содержит от 82 [20] до 95 мас. %  $\text{SrO}_2$  [21].

Авторы [12] рекомендуют сушить октагидрат при атмосферном давлении с постепенным повышением температуры от комнатной до 130 °C при высоте слоя 1,5 см. Полученный продукт содержит около 98 мас. %  $\text{SrO}_2$ .

В лабораторных условиях при осаждении октагидрата перекиси стронция по солевому способу, промывании осадка и обезвоживании его в условиях, указанных для перекиси бария [22], можно получить перекись стронция с содержанием 99,4 мас. % основного вещества.

Частично октагидрат можно обезвоживать при нагревании его в маточном растворе после осаждения по солевому способу при температуре выше 50 °С, например при 55 °С [8]. В таком случае в продукте молярное соотношение  $\text{Sr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,69$  и требуется дополнительная осушка. По данным патента [23], частичное обезвоживание в маточном растворе после осаждения по солевому способу можно проводить в интервале температур 50—75 °С с последующим промыванием осадка нагретой до 95 °С водой. Окончательно осадок сушат при 130 °С. Промывка горячей водой позволяет освободиться от примеси окиси стронция. Подробно процесс дегидратации октагидрата перекиси стронция изучался автором [24].

Насыпной вес перекиси стронция во многом зависит от того, при какой температуре велось осаждение. Если при 30 °С, то получаемая после осушки перекись имеет насыпной вес 0,639 г/см<sup>3</sup>. Если при 60 °С, то насыпной вес равен 1,60—1,90 г/см<sup>3</sup>. Если необходима перекись с большим насыпным весом, то рекомендуют [25] прокалывать ее при 180—260 °С после осаждения при 55—60 °С.

#### Получение перекиси стронция прямым присоединением кислорода к окиси стронция

В 1872 г. Г. Струве [26] заметил, что при слабом прокаливании карбоната стронция образуются следы перекиси стронция, исчезающие при красном калении. При окислении окиси стронция в атмосфере кислорода при 400 °С и давлении 100 кг/см<sup>2</sup> образуются продукты, содержащие 15—16 мас. % перекиси стронция [27]. Из окиси стронция, не содержащей гидроокиси и карбоната, при действии на нее сухого кислорода в интервале температур 350—450 °С и давлении 200—250 ат можно получить препараты, содержащие около 99 мас. %  $\text{SrO}_2$  [24, 28].

На рис. 12 представлен график зависимости от давления кислорода процентного содержания перекиси стронция в конечном продукте реакции взаимодействия окиси стронция и кислорода при 450 °С. На выход перекиси стронция влияют чистота используемой окиси и степень ее дисперсности [29]. Наилучшие результаты при синтезе достигнуты при использовании окиси стронция, полученной при термическом разложении перекиси [24].

Перекись стронция, полученная при действии кислорода на окись, обладает насыпным весом, в пять раз превышающим насыпной вес перекиси стронция, получаемой при дегидратации октагидрата перекиси стронция [30].

Основополагающие данные зависимости  $t-P$  для получения перекиси стронция в системе  $\text{SrO}_2-\text{SrO}-\text{O}_2$  представлены на рис. 13 и 14 [24].

На основании этих данных разработан [30а, 30б] циклический способ получения кислорода из воздуха, основанный на том, что окись стронция, образующаяся при термическом разложении перекиси стронция, окисляют кислородом воздуха при давлении 6 ат и при температуре около 333 °С и затем ее разлагают при той же температуре, но при меньшем давлении. Если к перекиси стронция добавить присадку Na, Cu, Ni, Ag отдельно или лучше попарно и даже в виде тройной смеси этих элементов, то скорость реакции намного увеличивается и полный цикл можно осуществлять за 36 мин.

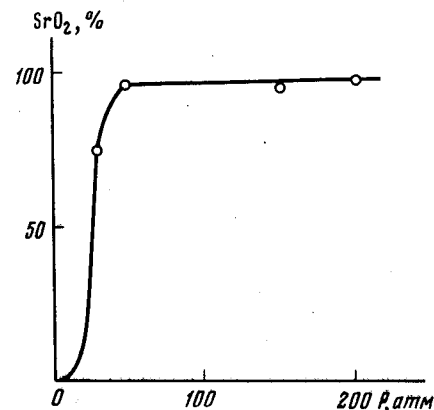


Рис. 12

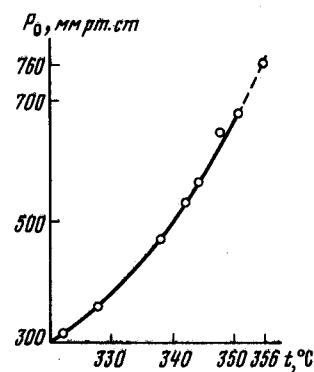


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость от давления кислорода процентного содержания  $\text{SrO}_2$  в  $\text{SrO}$  в системе  $\text{SrO}_2-\text{SrO}-\text{O}_2$  при 450 °С [24]

Рис. 13. Диаграмма  $t-P$  для реакции  $2\text{SrO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SrO} + \text{O}_2$  (при давлении до 1 атм и температуре до 350 °С) [24]

Рис. 14. Диаграмма  $t-P$  для реакции  $2\text{SrO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SrO} + \text{O}_2$  (при давлении до 100 атм и температуре до 600 °С) [24]

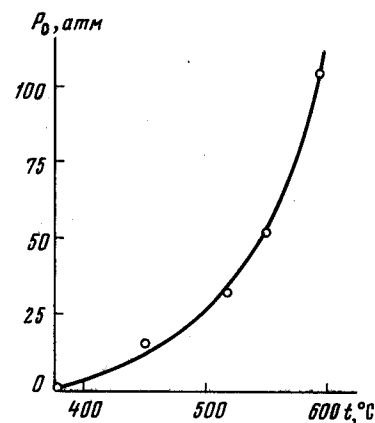


Рис. 14

#### Физико-химические свойства перекиси стронция

По данным ДТА, при нагревании перекись стронция почти полностью диссоциирует на окись и кислород в интервале температур 410—450 °С [14, 15], но уже при 322 °С упругость диссоциации ее достигает 315 мм рт.ст. [24].

Реакция  $2\text{SrO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SrO} + \text{O}_2$  строго обратима, но скорость диссоциации очень мала [24]. Диссоциация перекиси стронция изучена статическим дифференциальным методом при давлении <1 ат в интервале температур 325—356 °С (см. рис. 13). Выше этой температуры (до 600 °С) и давлении до 100 ат данные диссоциации представлены на рис. 14. Система моновариантна с двумя твердыми фазами: окись и перекись стронция. Приведенные ранее в литературе данные [31—33] упругости диссоциации перекиси стронция, так же как и утверждение этими же авторами о существовании  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации  $\text{SrO}_2$ , ошибочны [24].

В работе [33а] приведены данные о термическом разложении перекиси стронция на воздухе и в атмосфере аргона, кислорода, водяного пара и углекислого газа.

Для реакции  $\text{Sr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrO}_2$   $\Delta F_{298}^\circ = -141,0 \pm 6$  ккал/моль,  $\Delta H_{298}^\circ = -153,5 \pm 3$  ккал/моль [34],  $\Delta S_{298}^\circ = -20$  [35]. Значение  $S_{298}^\circ = 14$  э. е.,

указанное в книге [36], по-видимому, занижено. Ближе к истине значение 21,7 э. е.

Перекись стронция диамагнитна,  $\chi_M \cdot 10^6 = -32,8$  [37]. Элементарная ячейка  $\text{SrO}_2$  тетрагональна с параметрами:  $a = 3,57 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,63 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,86$ ;  $Z = 2$ . Рентгеновская плотность  $4,71 \text{ г/см}^3$ . Пространственная группа  $D_{4h}^{17}$  [38]. Значение энергии решетки  $725,8 \text{ ккал/моль}$  [39]. Приведенные в [40—42] значения  $872,5$ ,  $998$  и  $664,6 \text{ ккал/моль}$  менее вероятны.

Спектр комбинационного рассеяния перекиси стронция характеризуется наличием характеристической частоты валентных колебаний  $\text{O—O}$ , равной  $863 \text{ см}^{-1}$  [43], а не  $1073 \text{ см}^{-1}$ , как указано в работе [44]. Коэффициент преломления перекиси стронция  $n_D$   $1,97 \pm 0,015$  [44а].

Перекись стронция очень мало растворима в воде, в водном растворе аммиака [45], нерастворима в ацетоне [46], растворима в водном растворе хлористого аммония [45].

#### Получение и физико-химические свойства молекулярных аддуктов перекиси стронция с перекисью водорода

Из данных табл. 4 видно, что перекись стронция способна образовывать с перекисью водорода два аддукта состава  $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Первый образуется только при температуре  $50\text{—}60^\circ\text{C}$  при равновесной концентрации перекиси водорода в жидкой фазе, равной  $3\text{—}12,5 \text{ мас. \%}$ . Второй образуется в широком интервале температур (от  $-10$  до  $+50^\circ\text{C}$ ) в растворах перекиси водорода средней и высокой концентрации.

Монопероксигидрат перекиси стронция образуется также при отщеплении одной молекулы перекиси водорода от соединения  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при  $5^\circ\text{C}$  в токе воздуха, осушенного над концентрированным раствором серной кислоты [47].

Дипероксигидрат перекиси стронция был открыт Э. Б. Шёне [48]. Авторы [8] предлагают получать его при действии  $5 \text{ мл}$   $30\%$ -ного водного раствора перекиси водорода на  $0,5 \text{ г}$  октагидрата перекиси стронция при  $-5^\circ\text{C}$  в течение суток. Н. Г. Ваннерберг [49] установил существование двух модификаций дипероксигидрата —  $\alpha\text{-SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\beta\text{-SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Они получают при растворении  $0,5 \text{ г}$  нитрата стронция и  $0,25 \text{ мл}$   $25\%$ -ного раствора аммиака в  $20 \text{ мл}$   $30\%$ -ного водного раствора перекиси водорода при  $0^\circ\text{C}$  и выдерживании при этой температуре в течение  $20 \text{ ч}$ . Кристаллы дипероксигидрата, отделенные фильтрованием, промывают этиловым спиртом и этиловым эфиром. По прописи, разработанной сотрудниками Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР, дипероксигидрат перекиси стронция получают при добавлении охлажденного до  $0^\circ\text{C}$  водного раствора нитрата стронция, приготовленного растворением  $33 \text{ г}$  этой соли в  $393,5 \text{ мл}$  воды, к смеси, состоящей из  $38 \text{ мл}$   $21\%$ -ного раствора аммиака и  $226 \text{ мл}$   $26,7\%$ -ного раствора перекиси водорода, также охлажденного до  $0\text{—}5^\circ\text{C}$ . Дипероксигидрат перекиси стронция можно получить также при взаимодействии твердой гидроокиси стронция с паром  $85\%$ -ной перекиси водорода при  $26\text{—}34^\circ\text{C}$  [50].

При взаимодействии с углекислым газом дипероксигидрат перекиси стронция превращается в карбонат [51].

Соединения  $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  малоустойчивы. Первое теряет кислород кристаллизационной перекиси водорода при  $65^\circ\text{C}$ , обезвоживается при  $105\text{—}110^\circ\text{C}$  и распадается на окись и кислород при  $475^\circ\text{C}$  [15].

второе (см. рис. 9) теряет кислород кристаллизационной перекиси водорода при  $83^\circ\text{C}$ , обезвоживается при  $92^\circ\text{C}$  и распадается на окись и кислород при  $404\text{—}491^\circ\text{C}$  [15, 52]. Термическое разложение дипероксигидрата перекиси стронция проходит с самоускорением. Кажущаяся энергия активации равна  $23 \text{ ккал/моль}$  [52а]. При распаде  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при  $50^\circ\text{C}$ , т. е. при температуре ниже температуры распада кристаллизационной перекиси водорода, и при остаточном давлении  $10 \text{ мм рт. ст.}$  получены смеси  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  и  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  [52, 53].

Исследования монокристаллов дипероксигидрата перекиси стронция показали [49, 54], что модификации  $\alpha$  и  $\beta$  принадлежат к моноклинной системе. Пространственная группа  $2/c$  № 15. Параметры решетки  $\alpha$ -модификации:  $a = 8,262 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,024 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,050 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Рентгеновская плотность  $3,164 \text{ г/см}^3$ . Угол оптических осей  $100^\circ 32' \pm 8'$ . Параметры  $\beta$ -модификации:  $a = 7,715 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,754 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,015 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Рентгеновская плотность  $3,074 \text{ г/см}^3$ . Угол оптических осей  $93^\circ 40' \pm 2'$ . Соединению отвечает формула  $\text{Sr}(\text{HO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Применение перекиси стронция

Наряду с перекисью бария перекись стронция применяют в пиротехнике в качестве составной части смесей, употребляемых для трассирующих пуль и снарядов [55—58], и факельных смесей для исследования высоких слоев атмосферы [59]. Обычно для увеличения насыпного веса перекиси стронция, применяемой для этих целей, ее пропитывают раствором нитрата стронция [22]. Состав для трассирующих снарядов на основе перекиси стронция [56], содержащий  $70 \text{ мас. \% SrO}_2$ ,  $10 \text{ мас. \%}$  смолянокислого кальция,  $15 \text{ мас. \%}$  метиламиноантрахинона и  $5 \text{ мас. \%}$  порошкообразного металлического магния, дает красный след, видимый при дневном свете на расстоянии километра. Если необходимо создать черный след, то заменяют метиламиноантрахинон антраценом, а порошкообразный магний — катехином.

Другой пиротехнический состав на основе перекиси стронция [55] содержит  $78 \text{ мас. \% SrO}_2$ ,  $4 \text{ мас. \% BaO}_2$ ,  $4 \text{ мас. \% PbO}_2$ ,  $7 \text{ мас. \%}$  силицида кальция и  $7 \text{ мас. \%}$  смолянокислого кальция.

Во избежание разложения при хранении под действием влаги и углекислого газа воздуха перекись стронция обрабатывают  $1\%$ -ным раствором олеата или казеината аммония. При этом на поверхности частиц образуется непроницаемая пленка [60].

Наряду с перекисью бария перекись стронция употребляется для модифицирования серебряного катализатора, используемого для каталитического окисления этана воздухом. При этом она превращается в карбонат [61]. Она используется также в качестве катализатора в процессе образования эфиров из бензальдегида [62] и полимеризации сульфидов этилена, пропилена и бутилена [63]. Используется для стабилизации вулканизированных сополимеров изобутилена [63а].

Вместе с перекисями бария и кальция перекись стронция используется как исходный материал для формирования оксидного катода люминесцентных ламп [64]. Она может быть использована для очистки газовых смесей от малых примесей окислов азота, но по своей активности уступает перекиси бария [65]. При действии жидкой четырехокиси азота на перекись стронция наблюдалось [65а] образование нитрата и нитрита стронция.



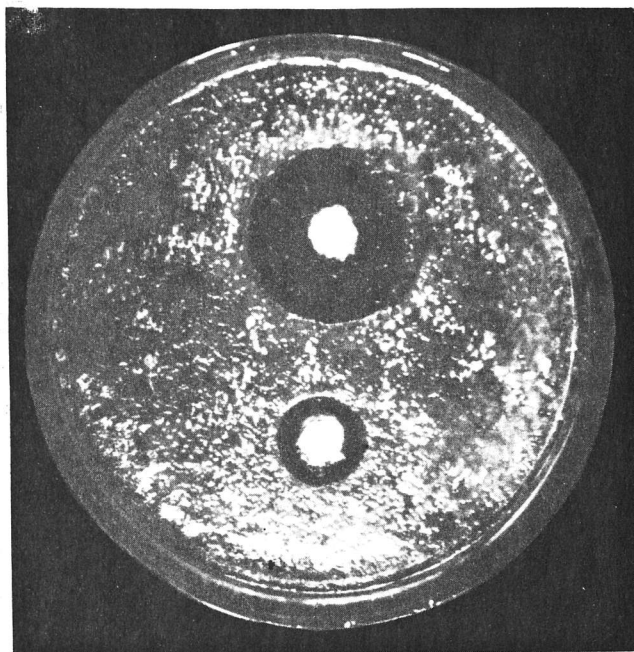


Рис. 15. Сравнительное влияние перекиси стронция (верхняя зона подавления роста) и перекиси кальция (нижняя зона подавления роста) на рост культуры патогенного стафилококка № 209

Перекись стронция может служить в качестве исходного вещества для получения металлического стронция в результате разложения ее в атмосфере азота до окиси и восстановления последней алюминием [66]. В металлургии она может быть также использована для модифицирования алюминиевых сплавов при 1050—1300 °С [66а].

Перекись стронция, как и другие перекисные соединения, обладает антибактериальными свойствами и по своему действию, например, на патогенный стафилококк № 209 (рис. 15), активнее перекиси кальция. Она может служить для обнаружения бактерий в водных средах. Индикатором для этой цели является губка из целлюлозы, пропитанная суспензией, состоящей из 10 мг перекиси стронция в 100 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , к которой добавлен 1 г коллоидального кремния и 2 капли моноолеата трис-полиоксиметиленсорбитана, и высушенная при 60 °С [67].

Если непрерывно вводить в камеру сгорания двигателя перекись стронция или бария или их смеси, диспергированные в смазочном масле в виде коллоидальных частиц размером  $\leq 10$  мкм, то количество осадков углеродистых частиц на стенках камеры значительно уменьшится [68].

При термическом изучении взаимодействия перекиси стронция с двуокисью кремния показано [69], что образование силикатов начинается при температуре выше 400 °С, т. е. когда перекись уже диссоциировала до окиси.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schechter D., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 74, p. 3297—3300.
2. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорг. химии, 1967, т. 12, с. 2253—2254.
3. Пат. 482344 (Германия)/E. Luther.
- 3а. Пат. 1687 (Англия)/H. Wade.
4. Roederer G. — Bull. Soc. chim. France, 1906, Sér. 3, t. 35, p. 724.
5. Thenard L. — Ann. chim. phys., 1818, Sér. 2, t. 8, p. 306—313.
6. Schoene E. — Chem. Ber., 1873, Bd. 6, S. 1172.
7. Пат. 2415443 (США); пат. 147004 (Швеция)/N. J. Rentschler.
8. Riesenfeld E. H., Nottebom W. — Ztschr. anorg. Chem., 1914, Bd. 89, S. 407—411.
9. Nogareda C. — An. Real soc. esp. fis. y quym., 1930, vol. 28, p. 475.
10. Vannerberg N. G. — Ark. kemi, 1959, bd. 14, N 1, s. 17—29.
11. Sharma I. M., Rad K., Sinha S. — Res. and Ind., 1963, vol. 8, N 18, p. 278.
12. Макаров С. З., Арнольд Т. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1958, с. 1407—1412.
13. Vanino L. Handbuch der preparativen Chemie. 3. Aufl. Stuttgart: Henke Verlag, 1925, S. 403.
- 13а. Sharma I. M. — Res. Ind., 1963, vol. 8, p. 287—288.
14. Вольнов И. И. — Журн. неорганической химии, 1958, т. 3, с. 538—540.
15. Макаров С. З., Арнольд Т. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 774—780.
- 15а. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2563—2564.
16. Natta G. — Gazz. chim. ital., 1932, vol. 62, p. 444—456.
- 16а. Shineman R. S., King A. — Acta Cryst., 1951, vol. 4, p. 67—71.
17. Vannerberg N. G. — Ark. kemi, 1959, Bd. 14, p. 107—113.
18. Forreger R., Philipp H. — J. Soc. Chem. Ind., 1906, vol. 25, p. 299.
19. Пат. 296796 (Германия)/S. Aschkenasi.
20. Slater V. W. — Chem. and Ind., 1945, vol. 5, p. 45.
21. Kirk R., Othmer D. — In: Encyclopedia of chemical technology. N. Y.: The Intersci. Encyclopedia, 1953, vol. 10, p. 38—58.
22. Райхштейн С. И., Казарновский И. А. — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, с. 320—322.
23. Пат. 2375772 (США)/L. Dawsey.
24. Holterman C. — Ann. chim., 1940, t. 14, p. 121—151.
25. Пат. 2357665 (США)/A. Hummel.
26. Struve H. — Ztschr. analyt. Chem., 1872, Bd. 11, S. 24.
27. Fischer F., Ploetze H. — Ztschr. anorg. Chem., 1912, Bd. 75, S. 10—20.
28. Holterman C., Lafitte P. — Compt. rend., 1939, t. 208, p. 517—518.
29. Пат. 2382909 (США)/J. B. Pierce.
30. Пат. 2357655 (США)/W. M. Driesen.
- 30а. Пат. 3579292 (США)/J. T. Mullhaupt, S. A. Stern.
- 30б. Mullhaupt J. T., Stern S. A. — In: Recent development in separation science. Florida: CRC Press, 1978, p. 167—182.
31. Centnerzwer M., Blumenthal A. — Bull. Acad. pol. sci., Sér. A, 1935, p. 530—640.
32. Blumenthal A. — J. chim. phys., 1934, t. 31, p. 489.
33. Blumenthal A. — Bull. Soc. chim. France, 1933, p. 1418.
- 33а. Asuma Y., Mizuide M., Sachi K. — Gypsum and Lime, 1979, N 162, p. 175—183.
34. Coughlin P. — Bull. Bur. Mines (Washington), 1954, N 542, p. 46.
35. Brewer L. — Chem. Revs, 1952, vol. 52, N 1, p. 6.
36. Латимер А. Окислительные состояния элементов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
37. Нейдинг А. Б., Казарновский И. А. — Докл. АН СССР, 1951, т. 78, с. 713—714.
38. Foerpl H. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46—56.
39. D'Orazio J. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558—2569.
40. Казарновская Л. И. — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1408.
41. Evans M. G., Uri N. — Trans. Faraday Soc., 1949, vol. 45, p. 224—230.
42. Павлюченко М. М., Попова Т. И. — Докл. АН БССР, 1963, т. 7, с. 456—458.
43. Eysel H. H., Thym S. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97—107.
44. Blunt F. J. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, N 6, p. 278—279.

- 44а. Казарновский И. А. — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, с. 320—331.  
 45. Conroy J. — Chem. Ber., 1873, Bd. 6, S. 769.  
 46. Eidmann W. Dissertation. Giessen, 1899; цит. по: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, SN 29, S. 87.  
 47. Vannerberg N. G. — In: Progress in inorganic chemistry. N. Y.: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 167.  
 48. Schoene E. — Liebigs Ann., 1878, Bd. 92, S. 282.  
 49. Vannerberg N. G. — Ark. kemi, 1958, bd. 13, s. 29—31.  
 50. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2738—2740.  
 51. Emons H. — Ztschr. Chem., 1965, Bd. 5, S. 272—274.  
 52. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорганической химии, 1957, т. 2, с. 259—261.  
 52а. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1610—1612.  
 53. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорганической химии, 1959, т. 4, с. 253—257.  
 54. Vannerberg N. G. — Acta Crystallogr., 1957, vol. 10, p. 778—780.  
 55. Пат. 2709129 (США)/B. F. Clay, R. A. Sahlin.  
 56. Пат. 2823105 (США)/J. Stevenson.  
 57. Пат. 3886009 (США)/W. Puchalski.  
 58. Ward J. R. — Chem. Abstr., 1975, vol. 82, N 75112.  
 59. Заявка 434664 (ФРГ)/J. Kristal.  
 60. Пат. 2393891 (США)/L. Dawsey.  
 61. Spath H. J. — J. Catalys., 1972, vol. 26, p. 163—174; 1974, vol. 35, p. 100—114.  
 62. Saito K. — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem.), 1974, p. 1014—1018.  
 63. Пат. 643276 (Бельгия)/Thiokol Corp.  
 63а. Zapp R. L. — J. Polymer Sci., 1952, vol. 9, p. 97—113; Пат. 2666753 (США).  
 64. Арянина Т. Г. — В кн.: Прикладные исследования в области химии перекисных соединений/Под ред. И. И. Вольнова и А. Я. Блума. Рига: РПИ, 1974, с. 114—122.  
 65. Yasuoka T., Mitsuzaawa A. — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem.), 1978, p. 1032—1036.  
 65а. Долгов В. М., Башарин А. В. — Журн. неорганической химии, 1981, т. 26, с. 2358—2363.  
 66. Volskiy A. N. — In: Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 1958, vol. 28, p. 170.  
 66а. Пат. 30071 (Европ. пат.: бюро)/Interox.  
 67. Пат. 3704206 (США)/R. Freake.  
 68. Пат. 2935476 (США)/A. P. Stuart.  
 69. Глушкова В. Б. — Журн. неорганической химии, 1957, т. 2, с. 2427.

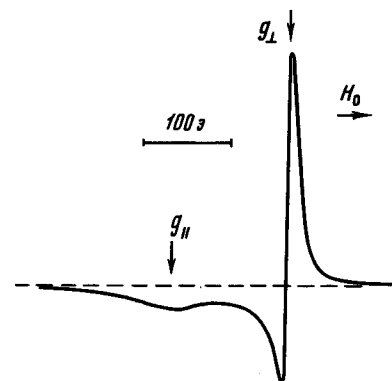
## Глава 2

### ВЫСШИЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СТРОНЦИЯ

#### Надперекись стронция $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$

Авторы [1] на основании качественных наблюдений, не приводя цифровых данных, высказали предположение, что препараты, получаемые при обработке  $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  водным 30%-ным раствором перекиси водорода при температуре около 100 °С и последующем осушении при 130 °С, содержали примесь надперекиси стронция  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ . Автор [2] при взаимодействии в течение суток октагидрата перекиси стронция при комнатной температуре с 50%-ным водным раствором перекиси водорода и последующем осушении над фосфорным ангидридом в эксикаторе также при комнатной температуре получил препараты, содержащие до 13 мас. %  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ . Так как по данным

Рис. 16. Спектр ЭПР надперекиси стронция  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  [6]



[3] взаимодействие октагидрата перекиси стронция с водными растворами перекиси водорода концентрации 30 мас. % и выше приводит к образованию соединения  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , автор [4] предположил, что примесь надперекиси в препаратах, полученных по методике [2], образуется не непосредственно при взаимодействии октагидрата перекиси стронция с концентрированной перекисью водорода, а в процессе распада соединения  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , подобно тому, как происходит с аналогичными соединениями бария и кальция. Действительно, при вакуум-сушке дипероксигидрата перекиси стронция при 50 °С, т. е. ниже температуры термического распада кристаллизационной перекиси водорода в этом соединении, и при остаточном давлении 10 мм рт. ст. данные [2] были не только подтверждены [4], но при распределении навески  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  из расчета 1 г на 1800 см<sup>2</sup> и более длительной осушке (около 2 ч) были получены препараты, содержащие около 30 мас. %  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  [5].

Поскольку в работах [3, 4] о наличии надперекиси судили только по данным химического анализа, для подтверждения природы  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ , молекулы которой должны содержать парамагнитные анионы  $\text{O}_2^{2-}$ , был снят [6] спектр ЭПР препарата состава (мас. %)  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  36,01,  $\text{SrO}_2$  54,95,  $\text{SrCO}_3$  1,31 и  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  7,09, полученного указанным выше способом, но при температуре 40 °С и остаточном давлении  $6 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

Спектр ЭПР, записанный на спектрометре Е-3 фирмы Varian при температуре жидкого азота, дан на рис. 16, из которого видно, что сигнал ЭПР представляет собой анизотропную линию, характерную для центров с аксиальной симметрией  $g$ -фактора. Спектр ЭПР имеет следующие параметры:  $\Delta H_I = 10,5$ ;  $\Delta H_{II} = 25,8$ ;  $\Delta H_{\text{ан}} = H_{II} - H_I = 135$  э. Примерная концентрация радикалов в образце была равна  $10^{15}$  частицам в 1 г, что намного

Таблица 5

Значения  $g$ -фактора для  $\text{HO}_2^{\cdot}$  и надперекисей щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\Delta g$	Литература
$\text{HO}_2^{\cdot}$	2,0044	2,0393	0,0349	[8]
$\text{LiO}_2$	2,001	2,085	0,084	[9]
$\text{NaO}_2$	2,002	2,115	0,173	[7]
$\text{KO}_2$	2,002	2,175	0,173	[7]
$\text{Mg}(\text{O}_2)_2$	2,001	2,057	0,056	
$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	2,003	2,066	0,063	
$\text{Sr}(\text{O}_2)_2$	2,002	2,088	0,086	
$\text{Ba}(\text{O}_2)_2$	2,002	2,082	0,080	
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_2$	1,980	2,280	0,280	



меньше, чем по данным химического анализа. Природу этого явления авторы [6] не объясняют.

Величина анизотропии  $g$ -фактора  $\Delta g = 0,086$  укладывается в ряд изменения анизотропии  $g$ -фактора для  $\text{NO}_2$ , надперекисей натрия и калия [7, 8], лития [9] и исследованных автором этой книги с сотрудниками надперекисей других щелочноземельных металлов и тетраметиламмония (табл. 5).

### Озонид стронция $\text{Sr}(\text{O}_3)_2$

В продуктах действия озono-кислородной смеси на твердую гидроокись стронция при  $-100^\circ\text{C}$  обнаружен по расшифровке спектра ЭПР в основном озонид стронция [10], содержание которого достигало 1,6 мас. %.

На рис. 17 представлен спектр ЭПР озонированной гидроокиси стронция. Оценка главных значений  $g$ -тензора для хаотически распределенных парамагнитных центров по методу [11] исходя из трехосной анизотропии  $g$ -тензора дала следующие величины:  $g_1 = 2,0023$ ,  $g_2 = 2,0107$ ,  $g_3 = 2,017$ ,  $g_{\text{ср}} = 2,01$ . Величина  $g_{\text{ср}}$  совпадает со средним значением для озонидов натрия и калия [12, 13]. Следовательно, полученный препарат содержал озонид стронция.

Для изыскания способа получения более богатых по  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  препаратов авторы [14] подвергали действию озона, растворенного во фреоне-12, суспензию перекиси стронция в этой же среде. Исходная перекись стронция содержала 96 мас. %  $\text{SrO}_2$ , около 2 мас. %  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и около 2 мас. %  $\text{SrCO}_3$ . Навеску перекиси ( $\sim 1$  г) вводили в 200 мл фреона-12, предварительно насыщенного 1,5 г озона при  $-100^\circ\text{C}$ . Смесь охлаждали до  $-105^\circ\text{C}$ , выдерживали при этой температуре 7 мин и перекачивали с помощью вакуума в предварительно взвешенный сосуд со стеклянной пористой перегородкой, охлаждаемой твердой углекислотой. Анализ осадка ярко-оранжевого цвета проводили по методике [10]. Содержание озонида стронция в полученных препаратах достигало 30 мас. %. Если после введения навески в раствор озона во фреоне-12 при  $-100^\circ\text{C}$  нагревали суспензию до  $-70^\circ\text{C}$ , то получали препараты не ярко-оранжевого цвета, а светло-желтого, содержащие не озонид, а надперекись стронция в количестве около 40 мас. %.

О наличии озонида или надперекиси в полученных препаратах авторы [14, 15] судили не только по данным химического анализа, но также и по характеру спектров ЭПР, снятых при температуре жидкого азота на спектрометре «Varian» ( $\lambda = 3,2$  см). Образцы выдерживали в криостате 10 мин при разных температурах в интервале  $-196 \div -70^\circ\text{C}$ . При этих температурах спектр ЭПР являлся наложением сигнала  $\text{O}_3^-$  ( $g_{\text{ср}} = 2,003$ ) и  $\text{O}_2^-$  ( $g_{\text{ср}} = 2,080$ ). При  $-196^\circ\text{C}$  интенсивности этих сигналов близки. При  $-60^\circ\text{C}$  сигнал  $\text{O}_3^-$  исчезал. Исчезновение сигнала  $\text{O}_3^-$  сопровождалось изменением формы линии спектра, который представлял собой анизотропную линию со вторым максимумом в районе  $g_{11}$  [6]. Сигнал  $\text{O}_2^-$  исчезал при  $-20^\circ\text{C}$  [15].

Кривая нагревания полученного при  $-100^\circ\text{C}$  препарата (рис. 18) характеризуется наличием одного эндотермического эффекта, начинающегося при  $-73^\circ\text{C}$  и сопровождающегося бурным выделением кислорода. Разделить эффекты разложения, отвечающие озониду и надперекиси, авторам [14] не удалось. Образование смеси озонида и надперекиси стронция, так же как мы видели в предыдущей части книги, и смеси озонида и надперекиси бария протекает, по-видимому, по реакции  $2\text{MO}_2^{2-} + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{M}(\text{O}_2^-)_2 + \text{M}(\text{O}_3^-)_2$

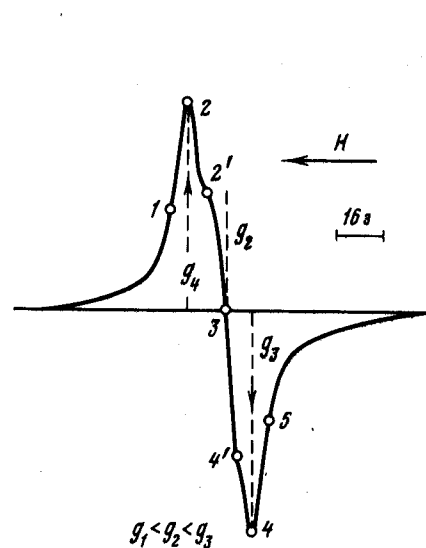


Рис. 17. Спектр ЭПР озонированной гидроокиси стронция [10]

Характерные точки: точка перегиба 1 — производная линии поглощения; 2, 3, 4 — значения  $g_1 > g_2 > g_3$

Рис. 18. Термограмма озонированной перекиси стронция [14]

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

(где  $\text{M}$  — щелочноземельный металл) и обусловлено переносом электрона от отрицательного двухзарядного аниона  $\text{O}_2^{2-}$  к озону.

В работе [16] сообщается о возможности существования молекул  $\text{Sr}^+\text{O}_2^-$  с  $\nu_2 = 474 \text{ см}^{-1}$ , а в работе [17] — о возможности существования молекул  $\text{Sr}^+\text{O}_3^-$ . Эти молекулы образуются соответственно при взаимодействии атомов стронция с кислородом или озоном в матрице из аргона или азота.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Traube W., Schultze W. — Chem. Ber., 1921, Bd. 54, T. 1, S. 1626—1630.
2. Bauman D. J. — Iowa State College J. Sci., 1954, vol. 28, p. 280—282.
3. Riesenfeld E. H., Nottebohm W. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1914, Bd. 89, S. 408—411.
4. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорганической химии, 1957, т. 2, с. 259—262.
5. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Там же, 1959, т. 4, с. 253—256.
6. Белевский В. Н., Вольнов И. И., Токарева С. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1415—1416.
7. Bonnet J. E., Symons H. C. — Phil. Mag., 1955, vol. 6, p. 443.
8. Smith R. C., Wyard D. J. — Nature (London), 1960, vol. 186, p. 226.
9. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1411—1415.
10. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — Там же, с. 416—417.
11. Kneubel F. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 30, p. 1074—1076.
12. McLachlan J. — Phil. Mag., 1935, vol. 46, p. 443.
13. Marshall S. A. — Phys. Rev., 1960, vol. 117, p. 712.
14. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2138—2139.

15. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — В кн.: Неорганические перекисные соединения/Под ред. И. И. Вольнова. М.: Наука, 1975, с. 110—116.
16. Ault B. S., Andrews L. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 2312—2319.
17. Ault B. S., Andrews L. — J. Mol. Spectr., 1977, vol. 65, p. 437—445.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

# ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

## Глава I

### ПЕРЕКИСЬ КАЛЬЦИЯ $\text{CaO}_2$

#### Открытие перекисных соединений кальция

Перекись кальция была открыта в 1818 г. Л. Тенаром [1] при реакции «окисленных кислот» с водной суспензией гидроокиси кальция. Точный состав образующегося при этом соединения Тенаром не был определен. Он предполагал, что образовалось гидратное соединение двуокиси кальция.

Профессор Петровской Академии (ныне Сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева) Э. Б. Шёне, автор первых экспериментальных исследований в области перекисей в России, воспроизвел в 1866 г. синтез Тенара смешением суспензии гидрата окиси кальция с чистым раствором перекиси водорода в эквивалентном соотношении 1 : 1. Анализ полученного осадка после промывания спиртом и эфиром, привел к составу  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [2—4]. Таким же образом, как мы видели, Э. Б. Шёне были получены октагидраты перекисей бария и стронция.

Анализ был проведен двуступенчатым пиролизическим методом. При нагревании до постоянного веса при 125 °С было определено содержание кристаллизационной воды, при прокаливании до белого каления — содержание активного кислорода и окиси кальция. Э. Б. Шёне заметил, что соединение такого же состава образуется, если прибавить при комнатной температуре аммиак к раствору перекиси водорода, содержащему хлористый кальций [1]. Состав октагидрата был несколько лет спустя подтвержден Дж. Конроем [5].

Кристаллы октагидрата перекиси кальция белоснежного цвета, по наблюдениям Шёне, выветриваются на воздухе при комнатной температуре, оставляя безводную перекись. При этом последняя частично превращается в карбонат. При хранении в герметически закрытой таре октагидрат вполне устойчив.

Э. Б. Шёне высказал также предположение о возможности образования другого перекисного соединения кальция вероятного состава  $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  при осторожном нагревании аммиачного раствора перекиси водорода, содержащего хлористый кальций.

Р. де Форкран, один из основоположников химии перекисных соединений во Франции, прославившийся открытием перекиси лития, определил теплоты нейтрализации водных суспензий окиси кальция растворами перекиси водорода [6]. Основной вывод этих исследований заключается в том,

что при соотношении 3—4 молей  $\text{H}_2\text{O}_2$  на 1 моль  $\text{CaO}$ , когда гидроокись кальция реагирует с перекисью водорода, при комнатной температуре образуется лишь один гидрат перекиси кальция —  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При более высоком мольном соотношении перекиси водорода и окиси кальция Форкраном допускалось образование соединения  $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , на существование которого указывал Э. Б. Шёне, и  $\text{CaO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Однако ни состав первого, ни состав второго соединения не были подтверждены последующими исследователями. При более низком мольном соотношении перекиси водорода и окиси кальция, нежели 3—4, Форкраном допускалось образование соединения  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . Последующими исследователями существование этого соединения также не было подтверждено. Однако в работе [7] утверждается, без приведения каких-либо экспериментальных данных, что если к безводной перекиси кальция прибавить воды из расчета 2 молей на 1 моль  $\text{CaO}_2$ , образуется дигидрат, который в водном растворе испытывает внутримолекулярное превращение по схеме  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

Изучение процесса дегидратации  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , проведенное автором [8], не позволяет однозначно говорить о существовании дигидрата. Тем не менее, как мы увидим в следующем параграфе, он проявляется при изучении растворимости в трехкомпонентной системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ .

Выводы авторов [4, 6] о возможности образования молекулярных соединений перекиси кальция с перекисью водорода, так называемых пероксигидратов, оказались неточными, но не лишенными основания. Е. Ризенфельдом, известным немецким исследователем в области перекисных соединений, совместно с В. Ноттебомом [9] было получено соединение  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и было показано, что мнимое соединение  $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  является смесью  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}_2$ .

Получить 100%-ную безводную перекись кальция при дегидратации октагидрата перекиси кальция не удалось ни автору [6], который проводил дегидратацию в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом на холоде в течение 6 суток, ни автору [7], который проводил дегидратацию различными способами: при комнатной температуре и атмосферном давлении, в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, при нагревании при 95 или 170 °С, в токе воздуха, очищенного от углекислого газа в течение 5 ч, при нагревании в воде при 50 °С.

Авторы [9—11] сообщили о возможности получения в лабораторных условиях 99%-ной  $\text{CaO}_2$  из растворов солей кальция (хлористого или азотно-кислого), аммиака и перекиси водорода при нагревании при 50—60 °С с последующей осушкой осадка. Сведения, приведенные в работе [10], о получении 99,73%-ной  $\text{CaO}_2$ , по-видимому, сомнительны, так как данные об упругости диссоциации этих препаратов неверны. Подробности о лабораторном и промышленном способе получения перекиси кальция приведены в отдельном параграфе.

Соединение  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , открытое авторами [9], как показали исследования автора настоящей книги, обладает замечательным свойством превращаться в надперекись  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , которую можно рассматривать как производное радикала гидропероксила  $\text{HO}_2$ . Этому вопросу посвящена отдельная глава. Известно и соединение  $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$  — озонид кальция.

Таким образом, в настоящее время достоверно известны следующие перекисные соединения кальция:  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  и  $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$ . Однако концентрационные и температурные пределы образования

первых двух соединений из водных растворов гидроокиси кальция и перекиси водорода, или, что то же самое, из водных растворов аммиака, солей кальция и перекиси водорода, не были установлены с достаточной точностью.

Совершенно очевидно, что для обоснования и практического решения рационального способа синтеза перекиси кальция, ее гидрата и пероксигидрата методы препаративной химии, которыми пользовалось большинство исследователей, были недостаточны, и необходимым оказалось, так же, как в случае перекисных соединений бария и стронция, о которых говорилось в предыдущих частях этой книги, систематическое изучение системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  в широком интервале температур и концентрации перекиси водорода методом растворимости с характеристикой твердых фаз системы различными физико-химическими методами. Данные, полученные сотрудниками Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР при изучении этой системы, приведены ниже.

#### Изучение растворимости в трехкомпонентной системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$

Растворимость в трехкомпонентной системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  была изучена изотермическим методом в широком интервале температур (от  $-21$  до  $+50^\circ\text{C}$ ) и концентраций перекиси водорода при отрицательных температурах, при которых не происходит замерзание ее водных растворов. Исследование при  $-21$ ,  $-10$ ,  $0$ ,  $+10^\circ\text{C}$  было проведено авторами [12]. Изотерма  $+50^\circ\text{C}$  была изучена В. Н. Чамовой [13] под руководством автора этой книги. При изучении трехкомпонентной системы были приняты во внимание полученные ранее данные по исследованию двухкомпонентных систем  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ .

Данные по растворимости окиси кальция в воде, относящиеся к 1878—1934 гг., собраны А. Сейделлом [14]. Из этих данных наиболее достоверными являются данные [15, 16]. Кроме того, данные растворимости свежеприготовленного гидрата окиси кальция, относящиеся к 45, 55 и  $75^\circ\text{C}$ , являются результатом работы [17]. В системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}$  от температуры криогидратной точки  $-0,116^\circ\text{C}$  до  $+190^\circ\text{C}$  единственной твердой фазой системы является  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , растворимость которой понижается с повышением температуры практически по закону прямой линии, что исключает образование каких-либо гидратов.

Уточненная диаграмма фазовых превращений в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  была получена К. Е. Мироновым (рис. 19) [18]. На рисунке приведены координаты

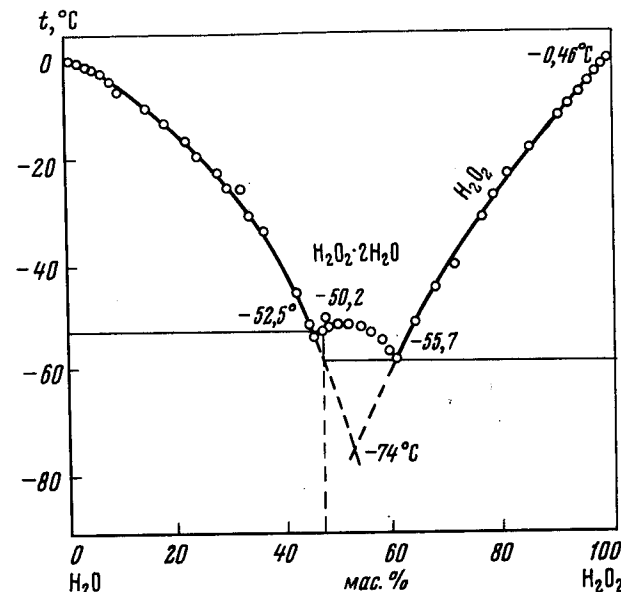


Рис. 19. Диаграмма фазовых превращений в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  [18]

наты для диаграммы ликвидуса в области температур, близких к тем, при которых изучались изотермы трехкомпонентной системы:

$\text{H}_2\text{O}_2$ , мас. %	0	15	25	82,8	90	100
$t$ , $^\circ\text{C}$	0	-10,3	-19,5	-19,4	-11,1	-0,43

Изотермы растворимости трехкомпонентной системы при  $-21$  и  $-10^\circ\text{C}$  характеризуются наличием двух твердых фаз состава  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Изотермы растворимости  $0$  и  $10^\circ\text{C}$  характеризуются наличием трех твердых фаз:  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Изотерма растворимости  $50^\circ\text{C}$  характеризуется наличием двух твердых фаз состава  $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . В табл. 6 приведены пределы равновесных концентраций существования указанных фаз. Содержание  $\text{CaO}$  в жидких фазах этой системы колеблется в пределах 0,06—0,90 мас. % в зависимости от концентрации перекиси водорода, температуры и природы равновесной твердой фазы.

Таблица 6

Области существования твердых фаз в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$

Твердая фаза	Содержание $\text{H}_2\text{O}_2$ в жидкой фазе (мас. %) при $t$ , $^\circ\text{C}$				
	50	10	0	-10	-21
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—	0,1—1,6	3,34—6,0	14,8—22,3	24,5—35,9
$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	—	1,6—20,95	6,00—24,8	—	—
$\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1,7—47,5	—	—	—	—
$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	47,5—87,7	21,74—78,5	28,0—88,0	22,3—85,3	35,9—75,9

#### Способы получения молекулярных аддуктов $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Поскольку существование гидратов  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  доказано лишь методом «остатков» Скрейнемакера и никто не попытался выделить их в чистом виде и изучить их свойства, в этом параграфе приводятся лишь рецепты получения выделенных и всесторонне изученных октагидрата и дипероксигидрата перекиси кальция.

Ранее мы видели, что октагидрат можно получить смешением суспензии гидрата окиси кальция и перекиси водорода в эквивалентном соотношении

1 : 1 [2, 3]. Авторы [9] разработали более точную, чем у Э. Б. Шёне, пропись получения октагидрата перекиси кальция при взаимодействии водного раствора аммиака с водным раствором перекиси водорода, содержащим хлористый кальций.

11 г кристаллического хлористого кальция растворяли в 5 мл воды и смешивали с 3%-ным водным раствором перекиси водорода. К полученному раствору добавляли раствор аммиака, содержащий 7 мл  $\text{NH}_3$  в 100 мл воды. Образование октагидрата наблюдалось в интервале  $-3 \div +31^\circ\text{C}$ . Позже было показано, что температурный предел образования октагидрата около  $20^\circ\text{C}$ . При добавлении более концентрированного раствора аммиака, содержащего 7 мл  $\text{NH}_3$  в 30 мл воды, образование октагидрата наблюдалось авторами [9] лишь при  $-3 \div +2^\circ\text{C}$ .

Реакция образования октагидрата перекиси кальция из солей кальция при действии перекиси водорода в аммиачной среде протекает в две стадии: сначала образуется гидроокись кальция, которая затем, взаимодействуя с перекисью водорода, превращается в перекисное соединение. Рецепт, предложенная авторами [9], по наблюдениям авторов [19], дает слишком низкий выход  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , достигающий при пониженной температуре 43%, а при комнатной температуре — только 18%. На образование октагидрата и на максимальный его выход по кальцию влияют следующие факторы: соотношение хлористого кальция и перекиси водорода, концентрация перекиси водорода в реакционной смеси, температура.

При взаимодействии гидроокисей с перекисью водорода реакция образования перекисного соединения только тогда проходит до конца, когда имеется налицо значительный избыток перекиси водорода. В опытах, проведенных авторами [19], было показано, что только при применении четырехкратного избытка перекиси водорода от стехиометрического количества можно достигнуть 92—100%-ного выхода. Незначительное уменьшение избытка перекиси водорода уже заметно снижает выход  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация перекиси водорода в реакционной смеси имеет существенное значение при его образовании. Наиболее благоприятной концентрацией перекиси водорода, на основании данных системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ , является 2,5 мас. %. При этой концентрации выход октагидрата по кальцию достигает максимального значения, ~100%.

Незначительное увеличение концентрации перекиси водорода в растворе влечет образование смеси гидратов перекиси кальция. Можно было считать, что это является благоприятным моментом для получения из этой смеси безводной перекиси кальция, так как потребовался бы менее интенсивный процесс обезвоживания, чем при методе, в котором исходным продуктом является октагидрат. Однако этот прием не упрощает процесса, а осложняет его, так как получаемые смеси состоят из весьма мелких кристаллов, которые трудно фильтруются и промываются. Дальнейшее увеличение концентрации перекиси водорода может привести к образованию дипероксигидрата перекиси кальция, который является нестойким соединением, способным быстро разлагаться с выделением теплоты.

При получении чистого октагидрата перекиси кальция не менее важную роль, чем концентрация перекиси водорода, играет температура. С температурой связан и состав получаемых перекисных соединений кальция и процент выхода. Полный выход продукта можно обеспечить только при температурах порядка  $2\text{—}4^\circ\text{C}$ . При повышении температуры выход заметно сни-

жается и при  $11,5^\circ\text{C}$  падает до 74%. Далее происходит еще большее снижение выхода, а при  $22^\circ\text{C}$  октагидрат совсем не образуется. Таким образом, оптимальными условиями получения октагидрата по [19] являются: концентрация перекиси водорода в растворе, равная примерно 2,5 мас. %, отношение хлористого кальция к перекиси водорода 1 : 4, температура  $0 \div +4^\circ\text{C}$ , концентрация аммиака, равная примерно 2 мас. %. Во избежание заметного разложения перекиси водорода необходимо процесс получения октагидрата вести так, чтобы 20%-ный по весу раствор хлористого кальция медленно вливался в охлажденную смесь из воды, перекиси водорода и аммиака, а не по методике [9], т. е. добавлением раствора аммиака к раствору перекиси водорода, содержащего хлористый кальций.

Автором настоящей книги с сотрудниками на основании прописи авторов [19] был разработан вариант получения чистого октагидрата кальция, при котором с сохранением концентрационных и температурных условий, указанных выше, были внесены небольшие изменения, ввиду того что углекислый газ, содержащийся в исходной воде и в виде карбоната в аммиаке, приводил к загрязнению конечного продукта карбонатом кальция (до 3 мас. %).

В сосуд емкостью не менее 5 л вливали 1,5 л дистиллированной воды, освобожденной от  $\text{CO}_2$  кипячением. Туда же вводили 1,5 кг льда, полученного замораживанием такой же, очищенной от  $\text{CO}_2$ , воды и наколотого мелкими кусками. Затем приливали 320 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода и 240 мл 25%-ного водного раствора аммиака, предварительно подвергнутого дистилляции. Когда эта смесь принимала температуру около  $2^\circ\text{C}$ , в нее вливали 20%-ный раствор хлористого кальция, предварительно охлажденного до той же температуры. Тотчас же после приливания раствора хлористого кальция начинает образовываться белый кристаллический осадок перекиси кальция, который при встряхивании раствора сильно увеличивается в объеме. После стояния в течение 20—30 мин осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием и отмывают от избытка аммиака водой, затем промывают его спиртом и эфиром.

В авторском свидетельстве [20] для получения  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  сохранены примерно те же условия, что в работе [19], с той лишь разницей, что к раствору перекиси водорода добавляют 4 г/л этилового спирта. Опубликованы еще два патента по получению октагидрата перекиси кальция. В первом [21] к холодному раствору перекиси водорода добавляют дигидрат хлористого кальция и перекись натрия из расчета достижения pH 10—11. Во втором [22] смешивают 15 г хлористого аммония, 10 г гидроокиси кальция и 30 г воды, охлаждают до  $0\text{—}5^\circ\text{C}$  и вливают эту смесь в охлажденный до той же температуры 30%-ный раствор перекиси водорода. Выпадающий октагидрат отделяют центрифугированием.

Синтез дипероксигидрата перекиси кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  был осуществлен авторами [9] при взаимодействии 30%-ного водного раствора перекиси водорода с октагидратом перекиси кальция при  $4\text{—}6^\circ\text{C}$ .

0,5 г октагидрата выдерживали в закрытой колбе Эрленмейера с 15 мл 30%-ного раствора перекиси водорода при указанной выше температуре в течение 70 ч. Анализ показал, что в полученном соединении молярное соотношение  $\text{CaO} : \text{O}_2$  (акт.) :  $\text{H}_2\text{O}$  равнялось 1 : 2,83 : 2, что отвечает формуле  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Кальций определяли в виде сульфата, активный кислород — иодометрически, воду — по разности.

Препараты, близкие к составу  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , готовились нами на основании данных системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  исходя из октагидрата перекиси кальция и растворов перекиси водорода 90%-ной концентрации.

10 г  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  обрабатывали 30 мл 90%-ного раствора перекиси водорода при  $-15^\circ\text{C}$  в течение 40 мин. Осадок, отжатый на воронке со стеклянной пористой перегородкой с применением вакуума, не промывали. Он содержал в среднем 34,7 мас. % активного кислорода, 37,9 мас. %  $\text{CaO}$  и 27 мас. % воды. Рассчитанное содержание для дипероксигидрата (в мас. %): активный кислород 34,22,  $\text{CaO}$  39,97, вода 25,81.

Следовательно, полученный осадок содержал небольшой избыток активного кислорода вследствие, очевидно, наличия небольшого количества маточной перекиси водорода. Несмотря на то что, по данным изотермы  $+50^\circ\text{C}$  [13] и термографии (см. рис. 9), дипероксигидрат перекиси кальция должен быть устойчивым при комнатной температуре, он разлагался при хранении в эксикаторе. Следовательно, это соединение — стойкое только в равновесии с растворами перекиси водорода определенной концентрации. Однако он может быть сохранен без заметного разложения в холодильнике при  $-5^\circ\text{C}$  в течение 10–12 сут.

При изучении взаимодействия  $\text{Ca}^{18}\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с перекисью водорода концентрации выше 20 мас. % природного изотопного состава был получен [23] дипероксигидрат  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , в котором все перекисные атомы кислорода  $\text{CaO}_2$  и кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}_2$  имели одинаковый изотопный состав, отвечающий полному изотопному обмену кислорода между перекисью кальция и перекисью водорода. До концентрации перекиси водорода 15 мас. % и ниже обмен между кислородом перекиси кальция и перекиси водорода не наблюдался.

#### Физико-химические свойства $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Как упоминалось выше, кристаллы  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  белоснежного цвета и выветриваются на воздухе при комнатной температуре. Кривая нагревания (см. рис. 9) характеризуется наличием трех последовательных эндотермических эффектов: при  $40^\circ\text{C}$  — отвечающего инконгруэнтному плавлению, при  $100^\circ\text{C}$  — отвечающего обезвоживанию и при  $380^\circ\text{C}$  — отвечающего распаду обезвоженной перекиси кальция на  $\text{CaO}$  и  $1/2\text{O}_2$  [24, 25].

$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в тетрагональной системе. Периоды элементарной ячейки:  $a = 6,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,02 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ; плотность  $1,672 \text{ г/см}^3$ . Пространственная группа  $P 4/mmc$  № 124 [26]. На рис. 20 представлена микрофотография кристалла октагидрата перекиси кальция. Строение молекул последнего, а также, как мы видели, молекул октагидратов перекисей бария и стронция может быть изображено, по данным [27], цепочкой  $-\text{O}_2^{2-}-(\text{H}_2\text{O})_8-\text{O}_2^{2-}$ , вращающейся вокруг оси  $c$ . Молекулы воды и ионы  $\text{O}_2^{2-}$  в цепочках соединены водородными связями. ИК-спектр  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  характеризуется частотой валентных колебаний  $\text{O—O}$ , равной  $830 \text{ см}^{-1}$  [28].

Каждою энергия активации процесса дегидратации октагидрата перекиси кальция составляет 23 ккал/моль [29].

Октагидрат перекиси кальция нерастворим в этиловом спирте, ацетоне, толуоле. При длительной обработке этиловым спиртом обезвоживается. Растворим в глицерине [8].

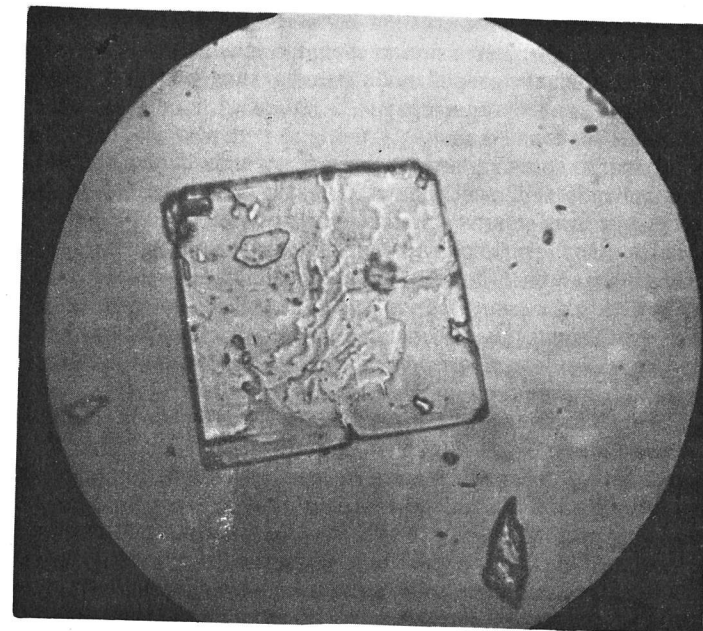


Рис. 26. Микрофотография кристалла  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 475$ )

Соединение  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  малоустойчиво и, как видно из рис. 9, теряет свою кристаллизационную перекись водорода при  $50^\circ\text{C}$ , что на кривой нагревания выражается экзотермическим эффектом распада перекиси на воду и кислород. Остальные два последовательных эндотермических эффекта при  $100$  и  $365^\circ\text{C}$  отвечают соответственно обезвоживанию и распаду  $\text{CaO}_2$  на  $\text{CaO}$  и  $1/2\text{O}_2$  [25]. При термическом распаде  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в зависимости от температуры может образовываться смесь  $\text{CaO}_2 + \text{Ca}(\text{O}_2)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ , если распад происходит в вакууме  $< 10 \text{ мм рт. ст.}$  и при температуре ниже  $50^\circ\text{C}$  [30],  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , если распад происходит в интервале температур  $-10 \div 50^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении [31],  $\text{CaO}_2$ , если распад происходит при атмосферном давлении и при температуре около  $100^\circ\text{C}$  [31] и, наконец,  $\text{CaO}$ , если распад происходит при атмосферном давлении и при температуре выше  $365^\circ\text{C}$  [25]. Стеарат аммония является хорошим стабилизатором  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  [31].

$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  кристаллизуется в моноклинной системе в двух модификациях,  $\alpha$  и  $\beta$ . Параметры решетки  $\beta$ -модификации не определены. Параметры решетки  $\alpha$ -модификации:  $a = 8,145 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,675 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,059 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Рентгеновская плотность  $2,553 \text{ г/см}^3$ . Угол оптических осей  $101^\circ 58' \pm 4'$  [27]. Строение молекул дипероксигидрата перекиси кальция, а также дипероксигидратов перекисей стронция и бария может быть изображено в виде цепочки  $...\text{O}_2^{2-}...(\text{H}_2\text{O}_2)...\text{O}_2^{2-}...(\text{H}_2\text{O}_2)_2...$ , где ионы  $\text{O}_2^{2-}$  соединены с молекулами перекиси водорода сильными водородными связями. По более поздним данным того же автора [27а], этим соединениям отвечает формула  $\text{M}(\text{HO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

## Способы получения перекиси кальция

Перекись кальция получают при обезвоживании октагидрата перекиси кальция или непосредственно при нагревании выше 30 °С водной суспензии гидроокиси кальция, к которой добавлен раствор перекиси водорода, стабилизированный силикатом натрия [32, 33, 33а], или при нагревании при 50–60 °С раствор солей кальция, аммиака и перекиси водорода. В обоих последних случаях осадки подвергаются осушке. Полученная, например, по второму способу перекись содержит около 0,3 молей воды [9]. В работе [11] приводится следующая пропись получения 99%-ной  $\text{CaO}_2$ .

К раствору хлористого кальция, полученного растворением 11 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл воды, добавляют 18 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 100 мл воды. К смеси добавляют 12 мл 25%-ного раствора аммиака, разведенного в 30 мл воды. Осаждение ведется при  $t = 50$ –60 °С. Промывание осадка проводится сперва бидистиллатом, насыщенным кислородом, затем абсолютированным спиртом. Дегидратация осуществляется в эксикаторе над фосфорным ангидридом в атмосфере кислорода при комнатной температуре.

Получение чистой перекиси кальция при непосредственной дегидратации октагидрата перекиси кальция обычно осложняется частичным разложением основного продукта. Авторами [19] было установлено, что  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  не может быть дегидратирован сразу, в одну ступень, особенно в производственных условиях, до безводной перекиси непосредственной сушкой в любых аппаратах. Этим и объясняется, почему получаемая, например, в США [34] и в Англии [35] техническая перекись кальция содержит лишь 75–60 мас. %  $\text{CaO}_2$ .

Целесообразно производить обезвоживание  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в две стадии: сначала дегидратировать его нагреванием в воде при 60 °С, а затем применять вакуум-сушку осадка. Принципиальная схема процесса получения перекиси кальция по [19] может быть представлена в следующем виде: 1) получение октагидрата по дробиси, приведенной в предыдущем параграфе; 2) нагревание суспензии октагидрата в воде в соотношении 1 вес. ч.: 4 вес. ч. воды при 60 °С; 3) фильтрование осадка в горячем состоянии с помощью вакуума; 4) промывание осадка сначала водой, а затем этиловым спиртом; 5) вакуум-сушка слоем не более 10 мм при 120–130 °С при остаточном давлении 10–15 мм рт. ст. в течение 1–1,5 ч. Получаемая перекись содержит до 93–94 мас. %  $\text{CaO}_2$ . Способ был проверен в заводских условиях.

В авторском свидетельстве [20] описан тот же способ, но промывка спиртом не рекомендуется. Получаемая перекись содержит 88 мас. %  $\text{CaO}_2$ . Выход по  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет 40,4%.

В работе [36] описана методика получения высокопроцентной, однородной по гранулометрическому составу перекиси кальция из водных растворов нитрата кальция, перекиси водорода и аммиака с последующей сушкой осадка, в котором количество зерен с размером 1–2 мкм не менее 80%.

В заявке [36а] рекомендуют получать 80%-ную перекись кальция следующим образом. 660 кг/ч 50%-ной водной суспензии гидрата окиси кальция и 186 л/ч 70%-ного водного раствора перекиси водорода (стабилизированной добавлением 300 мг/л  $\text{PO}_4^{3-}$ ) пропускают через насос-смеситель. Образующемуся при этом шламу перекиси кальция в количестве 900 кг/ч дают созреть в течение 50,5 ч и охлаждают до 25 °С в пленочном тепло-

обменнике. Затем перемешивают в червячном смесителе и с помощью пропеллерного насоса конвоируют в распылительную сушилку. Температура у входа в сушилку 200 °С, у выхода 65 °С. Получают 324 кг 76,4%-ной перекиси кальция со средним размером частиц 5 мкм (50% 2–7 мкм).

В патенте [36б] описан способ получения продукта, содержащего 75 мас. %  $\text{CaO}_2$  и 0,12 мас. % влаги. При взаимодействии кашицы гидроокиси кальция и 50%-ного раствора перекиси водорода получают кашицу перекиси кальция, к которой в небольшом количестве добавляя силикат натрия и после центрифугирования при 50 °С сушат при 250 °С. В патенте [36в] рекомендуют получать высокопроцентную перекись кальция при взаимодействии твердой гидроокиси кальция со стехиометрическим количеством 30–80%-ной перекиси водорода (около 20 мол. %) при энергичном перемешивании в скребковом смесителе, снабженном системой охлаждения. Через 0,5–5 мин смесь пропускают через распылительную сушилку.

В старых литературных источниках описаны способы получения перекиси кальция, основанные на реакции обменного разложения гидроокиси кальция с перекисью натрия в солянокислой среде, способы, состоящие в обработке водой или водяным паром специально приготовленных прес-сованных смесей перекиси натрия и гидроокиси кальция, электрохимические способы. Все эти способы в настоящее время, когда стали доступными растворы перекиси водорода любой концентрации, не имеют практического значения. Также лишены практической ценности некоторые другие способы, как, например, действие газообразной перекиси водорода на гидроокись [37] или октагидрат перекиси кальция [38], действие концентрированной перекиси водорода на гидрид кальция [39], окисление амальгамы кальция кислородом [40], взаимодействие азотнокислого кальция с надперекисью калия или натрия в жидком аммиаке при –30 °С [41, 42], действие кислорода на гидроокись кальция в тлеющем разряде [43, 44]. Эти способы приводят к образованию продуктов, содержащих не более 60 мас. %  $\text{CaO}_2$ .

Что касается возможности получения перекиси кальция при прямом присоединении кислорода к окиси кальция, то при исследовании системы  $\text{CaO}-\text{O}_2-\text{CaO}_2$  установлено [45], что при давлении 51,6 ат и 100 °С из  $\text{CaO}$  и  $\text{O}_2$  образуются лишь следы перекиси кальция (0,15 мас. %). Равновесное давление кислорода в указанной системе при 105,5 °С составляет 70,3 ат, а при 110 °С 107,2 ат. Данные упругости диссоциации  $\text{CaO}_2$ , приведенные в работе [10], неверны. Также неверным является утверждение автора [46] о том, что перекись кальция может образовываться при действии кислорода при 350 °С на окись кальция, растворенную в эвтектической смеси  $\text{KOH}-\text{NaOH}$ . Авторами [47] было показано, что в этих условиях  $\text{KOH}$  частично превращается в  $\text{KO}_2$ . Следовательно, определить, присоединился ли кислород к окиси кальция, не представляется возможным, так как невозможно отделить из смеси надперекиси калия от предполагаемой перекиси кальция.

## Физико-химические свойства перекиси кальция

Перекись кальция обладает значительной термической устойчивостью. При нагревании при атмосферном давлении в интервале температур 175–300 °С выделение активного кислорода незначительно. Интенсивное разложение ее начинается при 375 °С, и полное разложение наступает при 400–425 °С [25]. В работе [48] приведены данные о термическом распаде



перекиси кальция не только на воздухе, но и в атмосфере кислорода, аргона, водяного пара (при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,7$  мм рт. ст.), углекислого газа.

Изучена кинетика диссоциации перекиси кальция при температуре 300—350 °С и при давлении кислорода 10—760 мм рт. ст. [49, 50]. Кажущаяся энергия активации для процесса диссоциации перекиси кальция оценена в 45 ккал/моль. Изменение равновесных упругостей при диссоциации перекиси кальция в зависимости от содержания кислорода в твердой фазе указывает на образование твердых растворов с ограниченной растворимостью. Разложение перекиси кальция в температурном интервале 305—370 °С в высоком вакууме [51, 52] протекает в диффузионной области, что обусловлено, как уже отмечалось, образованием твердых растворов перекиси и окиси. Это было и ранее установлено автором [53]. В высоком вакууме октагидрат перекиси кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  разлагается с большей скоростью, нежели  $\text{CaO}_2$ , и при температуре на 150—200 °С ниже [51, 52]. Авторы этих работ считают, что сильное снижение температуры разложения обусловлено образованием активной перекиси кальция при отщеплении кристаллизационной воды и разрушении решетки октагидрата. Однако в свете данных [54] процесс дегидратации  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  сопровождается диспропорционированием иона  $\text{O}_2^{2-}$  на ионы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}^{2-}$ , и не исключена возможность образования при этом примеси  $\text{Ca}(\text{O}_2^-)_2$  — вещества более реакционноспособного по отношению к водяному пару, нежели  $\text{CaO}_2$  [55].

Плотность  $\text{CaO}_2$  равна 2,92 г/см<sup>3</sup> [42]. Элементарная ячейка тетрагональная, так же как и у перекиси водорода, с параметрами  $a = 3,55$  Å;  $c = 5,98$  Å;  $c/a = 1,68$ ;  $Z = 2$ . Рентгеновская плотность равна 3,19 г/см<sup>3</sup>. Пространственная группа  $D_{4h}^{17}$  [42] типа карбида кальция. Межплоскостные расстояния для  $\text{CaO}_2$  приведены в книге [56]. Энергия кристаллической решетки  $\text{CaO}_2$  оценена в 751,5 ккал/моль [57]. В статье [57а] приведено значение потенциала Маделунга  $\text{CaO}_2$ .

Спектр комбинационного рассеяния  $\text{CaO}_2$  характеризуется частотой валентных колебаний О—О, равной 835 см<sup>-1</sup> [28], а не 1086 см<sup>-1</sup>, как приведено в работе [58].

Для реакции  $\text{Ca} + \text{O}_2 = \text{CaO}_2$   $\Delta F_{298}^\circ = -143,5 \pm 3,5$  ккал/моль,  $\Delta H_{298}^\circ = -156,5 \pm 3$  ккал/моль [59], а по данным [60]  $-155,77 \pm 0,15$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^\circ = (-20)$  э. е. [61]. Оценочное значение  $S_{298}^\circ = 10,3$  э. е., приведенное в книге [62], неверно. Более близким к истине является значение 17,4 э. е. Для реакции  $\text{Ca} + 1/2 \text{O}_2$   $\Delta F_{298}^\circ = -0,250$  ккал/моль, а  $\Delta H_{298}^\circ = -5,85$  ккал/моль [59]. Перекись кальция диамагнитна,  $\chi_M \cdot 10^6 = -23,8$  [63].

Криоскопическое исследование в эвтектической смеси нитратов лития и калия показало, что перекись кальция диссоциирует на ионы по схеме  $\text{CaO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}_2^{2-}$  [64]. Показатель преломления  $\text{CaO}_2$  равен 1,895 [11].

Перекись кальция практически нерастворима в воде [65], растворах аммиака [5], растворима в водных растворах хлористого аммония [5]. Насыпной вес 80%-ной перекиси кальция равен 0,74 г/см<sup>3</sup> [7].

#### Реакционная способность перекиси кальция

При восстановлении перекиси кальция водородом при сравнительно высоких температурах (до 300 °С) образуется  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а при более высоких температурах перекись кальция восстанавливается до окиси. Скорость

восстановления перекиси кальция водородом в начальной стадии подчиняется уравнению мономолекулярной реакции [49, 50].

Безводная перекись кальция не реагирует с сухим углекислым газом при температуре ниже температуры диссоциации даже в присутствии катализаторов [52]. В струе влажного углекислого газа перекись кальция разлагается начиная с температуры 145 °С, хотя взаимодействие заметно и при комнатной температуре [55]. Скорость разложения в несколько раз увеличивается при добавлении гидроокиси натрия, двуокиси марганца и окиси меди [52].

Октагидрат перекиси кальция в струе углекислого газа разлагается без катализаторов начиная с 15 °С. Добавки гидрата окиси натрия и двуокиси марганца увеличивают скорость разложения в несколько раз [52]. При действии углекислого газа на водную суспензию октагидрата перекиси кальция образуются перекись водорода и карбонат кальция [66]. При действии сернистого газа медленно образуется сульфат [67].

Дипероксигидрат перекиси кальция реагирует с углекислым газом в интервале температур 20—35 и 50 °С с образованием карбоната [55, 68].

С двуокисью хлора, растворенной в четыреххлористом углеороде, перекись кальция реагирует с образованием перхлората [69].

С металлическим аммонием перекись кальция реагирует по уравнениям  $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} + 385$  ккал и  $2\text{CaO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Ca} + 273$  ккал и может быть применена в качестве подогревающей добавки в металлургии [70].

Стабилизируют перекись кальция при хранении добавки желатина [71], а также добавки нерастворимых солей жирных кислот, например лаурата магния [72], или же солей жирных кислот, образующих пленку на частицах перекиси, например казеината или стеарата аммония [73]. Для лучшего использования перекиси кальция в целях очистки водоемов ее частицы покрывают полимерной пленкой из полистирола [74].

#### Применение перекиси кальция

При прокаливании смеси, содержащей 31,3 мас. %  $\text{CaO}_2$  и 68,7 мас. %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , можно получить очень активную окись кальция [75].

Перекись кальция применяется для получения перекиси водорода в особых случаях. Например, при окислении этана, пропана и их высших гомологов образуется смесь перекиси водорода, метилового спирта и формальдегида. Отделить перекись водорода перегонкой из этой смеси невозможно, и поэтому к ней добавляют при 8—10 °С гидроокись кальция. При этом выпадает октагидрат перекиси кальция. Обработывая его суспензией углекислым газом, регенерируют перекись водорода [76—81]. Такой же прием используется для извлечения перекиси водорода из растворов, получаемых при катодном восстановлении кислорода [82] и окислении динатрийантрахинондисульфоновой кислоты [83]. Этот же способ применяется и для очистки растворов перекиси водорода от ионов железа и некоторых других ионов переходных металлов, соосаждающихся с перекисью кальция [84].

Предложено использовать перекись кальция для очистки сточных вод от ионов мышьяка, марганца и цинка [85], а также от ионов  $\text{Cr}^{6+}$  [86] и  $\text{Cu}^{2+}$  [87]. Например [85], сточные воды, содержащие 100 ч. на млн.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,



обрабатывают при перемешивании в течение 30 мин 5%-ной перекисью кальция и фильтруют. Содержание мышьяка в очищенной воде составляет 0,275 ч. на млн. К сточным водам, содержащим бихромат калия (100 ч. на млн.  $\text{Cr}^{6+}$ ), после подкисления серной кислотой до pH 1 добавляют 0,2% перекиси кальция. По истечении 10 мин  $\text{Cr}^{6+}$  переходит в менее ядовитый  $\text{Cr}^{3+}$ , а содержание  $\text{Cr}^{6+}$  в очищенной воде становится  $<0,002$  ч. на млн. [86]. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  могут практически полностью (на 99,96%) быть удалены из сточных вод, содержащих их в количестве 1000 ч. на млн. [87]. В очищенной воде содержание  $\text{Cu}^{2+}$  равняется 0,34 ч. на млн.

Перекись кальция употребляется и для очистки сточных вод от красителей. Например, окраска от метилфиолетового красителя уничтожается на 80% после доведения pH стоков до 5 и добавления перекиси [88].

Для обеззараживания ила бытовых городских стоков также предложено использовать перекись кальция [89]. Она используется и для удаления запаха, цвета, химических и биологических вредных веществ при третичной обработке сточных вод [90].

Очистка вредных газовых выбросов химической промышленности от сернистого газа может быть осуществлена гранулированной смесью перекиси и гидроокиси кальция в соотношении 1 : 1, предварительно выдержанной при 150 °C. Очистка от сернистого газа и окислов азота может быть обеспечена суспензией, содержащей 5%  $\text{CaO}$  и 0,5%  $\text{CaO}_2$  [91]. При этом, например, содержание сернистого газа падает от 0,104% до 0,042%, а окислов азота — от 0,057% до 0,018%. Вопрос об очистке газовой смеси от окислов азота рассматривается и в статье [92]. Перекисью кальция можно осуществить и очистку газовых смесей от формальдегида [93, 93а]. Формальдегид окисляется до муравьиной кислоты, которая нейтрализуется образовавшейся при реакции гидроокисью кальция.

Предложены различные рецептуры для использования перекиси кальция при отбеливании бумаги и пряжи. Например, если нужно отбеливать бумажную массу, рекомендуют использовать [94] смесь перекиси кальция и бикарбоната натрия в весовом отношении 1,5 : 3,4, которую растворяют в 1—2500 частях воды. При этом образуются растворы с pH 12,3—9,6. Для отбеливания шерсти нужно создать растворы с другим pH, смешивая перекись кальция с лимонной кислотой в соотношении от 1 : 1,6 до 1 : 7 и растворяя смесь в воде. Значение pH в таком случае равно 9,5—3 [95]. Если для отбеливания других веществ нужен pH 3—1, растворяют в воде смесь перекиси кальция и пиросульфата калия в весовом соотношении от 1 : 3,5 до 1 : 7,5 [96].

В США перекись кальция применяется в хлебопекарной промышленности в целях увеличения пластических свойств теста и инициирования роста дрожжей [97—104]. Ее главная функция — окислять клейковину. По сравнению с другими окислителями, например броматом калия, применяемыми для этой цели, перекись кальция дает более сухое и эластичное тесто, которое лучше подходит в печи и может иметь сокращенную расстойку. При добавлении перекиси кальция (до 0,004 мас. %) тесто значительно увеличивает поглощение воды и его адгезионная прочность снижается в большей степени, чем при добавлении бромата калия [104а].

В СССР также проведены исследования по применению перекиси кальция в хлебопечении, но они не доведены до внедрения. Среди этих исследований следует отметить работы Н. П. Козьминой с сотрудниками [105—114, 114а].

В хлебопекарной промышленности обычно используют перекись кальция, защищенную капсулой [115], а иногда и непосредственно в виде октагидрата [116, 117]. Методика анализа перекиси кальция в тесте описана в статье [118].

В пищевой промышленности перекись кальция используется также для модифицирования крахмала, добавляется к некоторым видам жевательной резинки [101], используется при сахароварении для рафинирования и обесцвечивания сахара [119], сахарных соков и сиропов [120], пригодна для консервирования фруктовых соков, улучшает органолептические свойства какао [121], предотвращает анаэробную ферментацию молочной кислоты в тесте из рисовых отрубей [122].

Перекись кальция применяется в качестве дезодоратора в холодильниках, так как она способна адсорбировать пары аммиака, сероводорода, альдегидов при низких температурах. Например, 5 г гранулированной перекиси кальция снижают содержание сероводорода в объеме холодильника с 5 до 1 ч. на млн. по истечении 40 ч, в то время как при использовании активированного угля понадобилось бы 60 ч [123].

Перекись кальция может быть применена как неядовитое дезинфицирующее средство при хранении семян или зерна [101], фруктов и овощей [124].

В дыме табака, измельченного и обработанного перекисью кальция, содержание окиси углерода на порядок меньше по сравнению с необработанным. При обработке аромата табака не пострадает [125].

В сельском хозяйстве перекись кальция употребляется для удобрения рисовых плантаций, где семена прорастают в анаэробных условиях. Она предупреждает гниение, обладает фунгицидными свойствами и юстирует pH почвы, что способствует увеличению содержания сухого вещества в зерне [126, 126а]. Хорошим удобрением для этих плантаций, по данным патента [127], является смесь из 100 ч. мочевины и 30 ч. перекиси кальция. Обзор по применению перекиси кальция на рисовых плантациях приведен в статье [127а].

Предложено использовать перекись кальция в качестве удобрения, богатого кислородом [127б]. Удобрение готовят следующим образом. К суспензии 580 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в 1,8 л воды добавляют 460 г 60%-ной перекиси водорода, перемешивают в течение 3 мин и центрифугируют. Получают влажную лепешку весом 200 г, которую смешивают с 400 г  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и 400 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и сушат. Удобрение содержит 2,3 мас. % активного кислорода и 2,2 мас. % влаги.

Прорастание семян стимулируется при обволакивании их слоем состава, содержащего перекись кальция [127в]. Она же действует и против грибковых заболеваний растений [127г]. Добавление перекиси кальция в почву, где растут цитрусовые, улучшает качество плодов мандаринов и препятствует их грануляции [127д].

Перекись кальция добавляют к корму жвачных животных [127е]; в качестве добавки (0,75 мас. %) к комбикорму для цыплят она оказывает положительное влияние на их рост и сохранность [127ж, 127и].

В органическом синтезе [128] перекись кальция используется в качестве промотора окиси серебра, употребляемой в качестве катализатора в процессе окисления этана до окиси этилена,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также как самостоятельный катализатор для окисления кумола до  $\alpha$ -кумулгидроперекиси [129]. Она является хорошим катализатором для получения полисульфидов этилена, пропилена, бутилена [130].

При каталитическом окислении аммиака при температуре ниже 380 °C

наблюдается следующая последовательность удельной каталитической активности различных окислов:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{CuO} > \text{CaO}_2 > \text{NiO}$  [131].

Перекись кальция применяется для стабилизации вулканизированных сополимеров изобутилена [132] и наряду с перекисью стронция в процессе вулканизации бутилкаучука. Она регенерирует серные мостики в вулканизированном бутилкаучуке, в котором произошла реверсия под действием высокой температуры. Перекиси бария и магния и персульфат калия, для этой цели неэффективны [133, 134]. Она применяется [135] и для вулканизации полисульфидных каучуков, для которых применима и перекись бария, для вулканизации меркаптановых полимеров [136], карбоксильных каучуков [137], полисилоксановых полимеров [138], бутилнитрил- и бутилстиролкаучуков [139].

Перекись кальция является хорошим ускорителем твердения жидких полисульфидных полимеров [140] и хорошим активатором для получения эластомерных продуктов из полисульфидных жидких смол [141, 142]. Она способствует образованию полисульфидных полимеров с поперечной связью между цепями [143], увеличивает их стабильность при хранении [144—149]. Она пригодна для изготовления вязких, поддающихся расплывлению каучуковых композиций [150].

Для получения хорошо горящего бездымного твердого топлива, используемого в быту, к углю добавляют крахмал, хлорат и перхлорат калия, нитрат калия и перекись кальция, замешивают водой, формуют и сушат. Добавка перекиси кальция служит для связывания хлора, выделяющегося при разложении перхлората [151]. Кроме того, добавление перекиси кальция к угольным брикетам снижает содержание окиси углерода дымовых газов. Например, при сжигании брикетов без добавки перекиси кальция дымовые газы содержат 590 ч. на млн. CO, а когда к брикетам добавлена перекись кальция, содержание CO снижается до 110 ч. на млн. [151а].

При рафинировании металлов шлаки, содержащие сульфиды, можно обрабатывать смесью перекисей кальция и натрия в весовом соотношении 1 : 1. При этом образуются сульфаты этих элементов. Это делается для предотвращения выделения сероводорода и серного ангидрида при орошении этих шлаков водой [152]. Для той же цели можно использовать смесь перекиси и гидроокиси кальция. Перекись кальция употребляется и для дефосфоризации стали [153].

Перекись кальция используется в смеси с перекисями стронция и бария для получения эмиттирующего покрытия термоионных катодов [154]. Об этом подробнее сообщалось при описании областей применения перекиси бария, и цитированная там литература (см. [317—325] к главе 1 первой части настоящей книги) относится также к перекиси кальция.

Перекись кальция обладает антибактериальными свойствами. Например, в качестве дезинфицирующего рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л воды 15 г бисульфата натрия, 0,06 г иодистого калия, 1,8 г карбоната натрия, двухводный молибдат натрия и 0,2 г перекиси кальция [155].

Перекись кальция, а также перекись цинка входят в состав паст, употребляемых в качестве материала для пломбирования корневых каналов зубов [156—158], а также в состав некоторых зубных паст и порошков [159].

В медицине перекись кальция используется в качестве противокислотного средства [101], для дезинфекции ран, инфицированных земель [101, 160].

Было предложено использовать перекись кальция для регенерации состава воздуха в замкнутом цикле [161]. Предложение это лишено основания. Перекись кальция, хотя и превосходит перекись натрия, ранее применяемую для указанной цели, по содержанию активного кислорода (22,2 мас. % вместо 20,5 мас. %), но она труднее реагирует с увлажненным углекислым газом, о чем упоминалось в параграфе, посвященном ее свойствам. Предложен также портативный кислородный генератор [162], где в качестве генератора кислорода рекомендуют использовать гранулированную или таблетированную смесь перекиси кальция и натронной извести.

Перекись кальция входит в состав паст, употребляемых для очистки поверхности фарфоровых изделий от пятен [163].

Перекись кальция употребляется для обогащения кислородом питьевой воды; добавление ее в водоемы понижает количество мути и грязи, оседающих на фильтрах водоочистных сооружений. Вода очищается при этом от ионов железа и марганца. Перекись кальция употребляется также для обогащения кислородом донных слоев воды озер, прудов, сборников сточных вод и стоков. Концентрация кислорода в этих слоях недостаточна, а другие способы обогащения им требуют энергичного перемешивания. Энергичное перемешивание подводит к верхним слоям питательные вещества, способствующие росту водорослей. Перекись кальция, оседая на дно водоемов, медленно выделяет свой кислород, и обогащение им донных слоев более удовлетворительно [164].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Thenard L.* — Ann. chim. phys., 1818, t. 8, p. 313.
2. *Schoene E.* Ueber die Dyoxyde des Bariums, Strontiums und Calciums. Moskau: Buchdruckerei der Kaiserlichen Universitaet, 1866.
3. *Schoene E.* — Chem. Ber., 1873, Bd. 6, S. 1172.
4. *Шене Э.* Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875.
5. *Conroy J.* — Chem. News, 1873, vol. 27, p. 291.
6. *Forcrand R. de.* — Compt. rend., 1900, t. 130, p. 1250, 1308, 1388.
7. *Forreger R., Philipp H.* — J. Soc. Chem. Ind., 1906, vol. 25, p. 298, 461.
8. *Nogareda C.* — An. quim. real soc. esp. fis. y quim., 1931, vol. 29, p. 131—140.
9. *Riesenfeld E., Nottebohm W.* — Ztschr. anorg. Chem., 1914, Bd. 89, S. 405—410.
10. *Centnerzwer M., Blumenthal A.* — Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Sér. A, 1935, N 9/10, p. 540—550; Roczn. Chemii, 1932, vol. 12, p. 232—234.
11. *Котов В. И., Райхштейн С. И.* — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, с. 1057—1058.
12. *Макаров С. З., Григорьева Н. К.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1954, с. 386—391; 1958, с. 1289—1295.
13. *Чамова В. Н., Сергеева В. П.* — Журн. неорган. химии, 1957, т. 2, с. 1938—1940.
14. *Seidell A.* Solubility of inorganic compounds. N. Y.: Van Nostrand, 1940, p. 309.
15. *Haslam R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1924, vol. 46, p. 308.
16. *Basset H.* — J. Chem. Soc., 1934, p. 1270.
17. *Вольнов И. И.* Исследование тройной системы  $\text{CaCl}_2\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$ : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1952.
18. *Миронов К. Е.* — Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1955, т. 26, с. 215—220.
19. *Макаров С. З., Григорьева Н. К.* — Журн. прикл. химии, 1959, т. 32, с. 2184—2189.
20. А. с. 421621 (СССР)/Б. В. Емельянов, А. Ф. Шишкина; Оpubл. в Б. И., 1974, № 12.
21. Пат. 2533660 (США)/Н. Young.

22. Пат. 175368 (Япония)/Н. Kobayashi.
23. Луненок-Бурмакина В. А., Потемская А. П. — Укр. хим. журн., 1962, т. 28, с. 48—50.
24. Вольнов И. И. — Журн. неорг. химии, 1958, т. 3, с. 538—539.
25. Макаров С. З., Григорьева Н. К. — Изв. АН СССР. ОХН, 1954, с. 598—603.
26. Shineman R. S., King A. J. — Acta Crystallogr., 1951, vol. 4, p. 67—69.
27. Vannerberg N. G. The formation and structure of peroxy compounds of group IIa and IIb elements. Göteborg; Uppsala: Almqvist, 1959. 115 с.
- 27a. Wannerberg N. G. Peroxides, superoxides and ozonides of the metal group Ia, IIa and IIb. — In: Progress in inorganic chemistry. New York: Intersci. Publ., 1962, vol. 4, p. 172—182.
28. Eysel H. H., Thym S. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97—102.
29. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2563—2564.
30. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, с. 263—267; 1958, т. 3, с. 1098—1099; 1959, т. 4, с. 253—255.
31. Emons H. H. — Ztschr. Chem., 1965, Bd. 5, S. 230—231.
32. Пат. 7333096 (Япония)/М. Terashi.
33. Пат. 77139695 (Япония)/Т. Samokai.
- 33a. Пат. 40318 (Европейское патентное бюро).
34. Kirk R., Othmer D. Encyclopedia of chemical technology. N. Y.: The Intersci. Encyclopedia, 1953, vol. 10, p. 38—58.
35. Slater W. — Chem. and Ind., 1945, vol. 5, p. 45.
36. Епифанцева Е. А., Арянина Т. Г. — В кн.: Люминофорные материалы и особо чистые вещества. Ставрополь: ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1971, вып. 6, с. 112—118.
- 36a. Заявка 2918137 (ФРГ)/Dillenburg H.
- 36b. Пат. 54750 (Европейское патентное бюро)/D. P. Haydey.
- 36v. Пат. 43551 (Европейское патентное бюро)/W. Dotsch.
37. Мельников А. Х., Фирсова Т. П. — Журн. неорг. химии, 1963, т. 8, с. 560—562.
38. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2738—2740.
39. D'Ans J., Friedrich W. — Ztschr. anorg. Chem., 1912, Bd. 73, S. 325—359.
40. Hahn H. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1954, Bd. 275, S. 35—40.
41. Schechter D. L., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297—3300.
42. Foerpl H. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1957, Bd. 291, S. 46—56.
43. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорг. химии, 1967, т. 12, с. 2253—2254.
44. Bell A. T., Sadhukan P. — NASA Contract Report, 1964, NASA CR 143024. 13 p.; Пат. 4094758 (США). Chem. Abstr., 1975, vol. 83, N 201391.
45. Satterfield Ch., Stein J. — Ind. Engng Chem., 1954, vol. 46, p. 1734—1736.
46. Bergius F. — Ztschr. phys. Chem., 1912, Nernst Festschrift, S. 68—85.
47. Fischer F., Ploetze H. — Ztschr. anorg. Chem., 1912, Bd. 75, S. 30—40.
48. Azuma Y. Gypsum and Lime, 1979, N 162, p. 3—10.
49. Авербух Б. Д., Чуфаров Г. И. — Журн. общ. химии, 1951, т. 21, с. 629—633.
50. Авербух Б. Д. Кинетика диссоциации и восстановления легко диссоциирующих окислов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УФАН, 1948.
51. Рубинчик Я. С. Исследование кинетики разложения перекисей бария и кальция и их взаимодействия с водородом и углекислым газом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1953.
52. Павлюченко М. М., Рубинчик Я. С. — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, с. 848—855.
53. Blumenthal A. — J. chim. phys., 1937, vol. 34, p. 627—640.
54. Brosset C., Vannerberg N. G. — Nature (London), 1956, vol. 177, N 4501, p. 238.
55. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Журн. неорг. химии, 1958, т. 2, с. 1474—1478.
56. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: ГИТТЛ, 1952, с. 469.
57. D'Orazio J. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558—2561.
- 57a. Broughton J. Q. — J. Electron. Spectroscopy, 1980, vol. 20, p. 265.
58. Blunt F. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, p. 278—279, 683.
59. Coughlin G. P. — Bull. Bur. Mines (Washington), 1952, N 542, p. 14.
60. Веденев А. В., Казарновская Л. И. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, с. 1808—1813.
61. Brewer L. — Chem. Rev., 1952, vol. 52, N 1, p. 6.
62. Латимер В. Окислительное состояние элементов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
63. Нейдинг А. В., Казарновский И. А. — Докл. АН СССР, 1951, т. 78, с. 713—715.
64. Allamagny P. — Rev. chim. minér., 1965, t. 2, p. 676.
65. Font Altaba M. — Rev. real Acad. cienc. exact. fis. y mat., Madrid, 1951, t. 44, p. 271.
66. Kooijamann R. — Rec. trav. chim. pays-bas, 1947, vol. 66, p. 217—224.
67. Marino L. — Ztschr. anorg. Chem., 1908, Bd. 56, S. 233—245.
68. Emons H. H. — Ztschr. Chem., 1965, Bd. 5, S. 272—273.
69. Bertoglio-Riolo C. — Ann. chim., 1954, vol. 44, p. 815—820.
70. Мурач Н. Н., Кулифеев В. К. — Изв. вузов. Цв. металлургия, 1958, № 6, с. 64—66.
71. Пат. 334868 (Германия)/H. Bergmann.
72. Пат. 2288410 (США)/A. Lippman.
73. Пат. 2393891 (США)/L. H. Dawsey.
74. Пат. 7978856 (Япония)/Auterox.
75. Glasson D. R. — J. Appl. Chem., 1963, vol. 13, p. 111—114.
76. Satterfield Ch. — Ind. Engng Chem., 1954, vol. 46, p. 1007—1010.
77. Пат. 508635 (Канада); пат. 2416156, 2614497 (США)/G. Cook.
78. Пат. 1256598 (Франция)/Air Liquide.
79. Kooijmann R. — Rec. trav. chim. pays-bas, 1947, vol. 66, p. 5, 205, 217, 491; Пат. 2461988 (США).
80. Пат. 415510 (Канада); пат. 2376527 (США)/A. Lacomble.
81. Пат. 2443503, 2533581 (США)/C. R. Harris.
82. Kastening L. — Chem.-Ing.-Techn., 1977, vol. 49, p. 911.
83. Пат. 715979 (Канада)/Canad. Ind. Ltd.
84. Пат. 2695217 (США)/A. K. Dunlop, D. R. Douslin.
85. Пат. 7716864 (Япония)/I. Ueda, H. Ito, Y. Mariebu.
86. Пат. 7716863 (Япония)/I. Ueda, H. Ito, Y. Mariebu.
87. Пат. 7735460 (Япония)/I. Ueda, H. Ito, Y. Mariebu.
88. Пат. 7754260 (Япония)/S. Hiyama.
89. Пат. 7741447 (Япония)/H. Musezawa.
90. Пат. 76135175 (Япония)/J. Ueda.
91. Пат. 77114485 (Япония)/N. Muzumaki.
92. Yasuoka T., Mituzawa S. — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem.), 1978, p. 1032—1036.
93. Yasuoka T., Mituzawa S. — Ibid., p. 1718—1722.
- 93a. Takano J. — Kogai to Taisau, 1981, vol. 17, p. 1109—1112.
94. Пат. 3251780 (США)/J. Moyer.
95. Пат. 3259584 (США)/J. Moyer.
96. Пат. 3230171 (США)/J. Moyer.
97. Hundt W., Wieweg A. — Seife, Oele, Fette, Wachse, 1955, Bd. 81, S. 419, 444.
98. Barber J., Kennedy B. — Cereal Chem., 1958, vol. 35, p. 201.
99. Пат. 2970915, 2971845, 2978330, 2978331, 2978332 (США)/C. G. Ferrari.
100. Matz S. Bakery technology and engineering. Westport: Haynes, 1960, p. 228—230.
101. FMC Corporation. Alkaline earth metal peroxides, 1959, Bull. No. 7, p. 7.
102. Пат. 1370354 (США)/C. J. Petterson, R. W. Mitchell.
103. Пат. 1775037 (США)/A. Fiske.
104. Пат. 1056200 (Канада)/F. Vidal.
- 104a. Дятлов В. А. — Хлебопекар. и кондит. пром-сть, 1981, № 4, с. 30—31.
105. Козьмина Н. П., Потавина В. С. — ЦИНТИпищепром. Научно-техн. информ. Хлебопекарная пром-сть, 1965, вып. 16, с. 1—5.
106. Козьмина Н. П., Потавина В. С. — В кн.: Прикладные исследования в области

- химии неорганических перекисных соединений/Под ред. И. И. Вольнова, А. Я. Блума, Рига: РПИ, 1974, с. 123—130.
107. *Потавина В. С.* Исследование перекиси кальция как улучшителя качества хлеба: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1969.
  108. *Шваркина Т. И., Сенина В. Ф.* — Хлебопекар. и кондит. пром-сть, 1972, вып. 11, с. 4—6.
  109. *Козьмина Н. П., Ковалева Л. С.* — Там же, 1976, вып. 1, с. 11—12; вып. 12, с. 13—14.
  110. *Ковалева Л. С., Кветный Н. К.* — Там же, 1978, вып. 2, с. 38—40.
  111. *Касаткина Г. Д., Потавина Н. К.* — Изв. вузов. Пищ. технология, 1977, вып. 6, с. 82—84.
  112. *Енкина Л. С., Потавина В. С.* — Хлебопекар. и кондит. пром-сть, 1978, вып. 10, с. 28—29.
  113. *Малкина В. Д., Потавина В. С.* — Там же, 1979, вып. 3, с. 19—21.
  114. *Лошинская И. И., Потавина В. С.* — Там же, 1980, вып. 2, с. 26—27.
  - 114а. *Ковалева Л. С., Белянкина Н. Д.*, — Там же, 1981, вып. 2, с. 35—36.
  115. *Dubois D. K., Ash D. S.* — Baker Digest, 1974, vol. 48, p. 40, 41, 59.
  116. Пат. 3531294 (США)/Ch. Glabau.
  117. Пат. 3666486 (США)/W. Hodgson.
  118. *Meyer A.* — Cereal Chem., 1931, vol. 8, p. 482—495.
  119. *Spengler O.* — Ztschr. Wirtschafts-Zuckerindustrie, 1937, Bd. 87, S. 155; Пат. 2082656 (США).
  120. Пат. 99699, 124078 (СССР)/L. Zadovsky, M. Konecka.
  121. *Кузнецова Л. С.* — Хлебопекар. и кондит. пром-сть, 1968, вып. 12, с. 16—18.
  122. Пат. 7245507 (Япония)/N. Ishimoto.
  123. Пат. 76108688 (Япония)/J. Sakai.
  124. Заявка 2528870 (ФРГ)/J. Sakai.
  125. Пат. 75120513 (Япония)/Denki Kagaku Kogyo K. K.
  126. *Park S. H.* — Nongsa Sihom Yon'gia Pogo (Corea), 1971, vol. 14, p. 14—16.
  - 126а. *Ota Y.* — JAQR, 1982, vol. 15, p. 221—226.
  127. Пат. 7441157 (Япония)/J. Otha.
  - 127а. *Nakamura J.* — Ishikania Nogyo no Kenkui, 1980, vol. 9, p. 10—22.
  - 127б. Пат. 80164285 (Япония)/Nippon Peroxide Co, Ltd.
  - 127в. Пат. 17193 (Европ. пат. бюро)/I. Gago.
  - 127г. *Davies W.* — Grass forage Sci., 1981, vol. 36, p. 65—69.
  - 127д. *Lynch J.* — Curr. Microbiolog., 1981, vol. 5, p. 27—30.
  - 127е. Пат. 32409 (Европ. пат. бюро)/Interox.
  - 127ж. *Кривопишин И. П.* — В кн.: Вопросы охраны здоровья сельскохозяйственной птицы: Сб. Трудов Всесоюз. н.-и. и технол. ин-та птицеводства, 1980, т. 49, с. 18—22.
  - 127и. *Кривопишин И. П., Емельянов Б. В.* — В кн.: Химия и технология дезинфицирующих средств для медицины, пищевой промышленности и сельского хозяйства на основе перекиси водорода и ее производных: Тез. докл. Горький, 1982, с. 39.
  128. *Spath H. J.* — J. Catalys., 1972, vol. 26, p. 167—174.
  129. *Yasugoro T.* — Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.), 1959, vol. 62, p. 1555—1559.
  130. Пат. 643276 (Бельгия)/Thiokol Chem. Corp.
  131. *Ильченко Н. И.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 378—385.
  132. Пат. 2666753 (США)/R. L. Zapp.
  133. *Zapp R. L.* — J. Polymer Sci., 1952, vol. 9, p. 97—100.
  134. Chem. Engng News, 1959, vol. 37, N 26, p. 26.
  135. Пат. 7710345 (Япония)/USM Corp.
  136. Пат. 3991039 (США)/E. Gunter.
  137. Пат. 1021406 (Англия)/Intern. Latex Corp.
  138. Пат. 7393658 (Япония)/K. Ito.

139. *Зимин Е. В.* — Пром-сть синтетич. каучука, 1976, вып. 2, с. 8—18.
140. Заявка 2625969 (ФРГ)/O. Nakanishi.
141. Пат. 957594 (Англия)/Thiokol Chem. Corp.
142. Пат. 3349047 (США)/E. Sheard.
143. Заявка 2261300 (Франция)/S. A. Bostik.
144. Пат. 1035209 (Англия)/Evomastic Ltd.
145. Пат. 1719219 (ФРГ)/J. Panek.
146. Заявка 2145111 (ФРГ)/R. Meyer.
147. Пат. 6903234 (Южная Африка)/E. Millen.
148. Пат. 3654241 (США)/J. Doughty.
149. Пат. 3748314 (США)/E. Bertozzi.
150. Пат. 1060714 (Англия)/Minnesota Mining and Manufact. Co.
151. Пат. 7224924, 7241722 (Япония)/T. Onozawa.
- 151а. Пат. 8145991 (Япония)/Sh. Suzuki.
152. Пат. 7667288 (Япония)/Y. Niimi.
153. Пат. 7214622 (Япония)/M. Takashima.
154. *Арянина Т. Г.* — Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-т основной химии (НИОХИМ, Харьков), 1979, вып. 51, с. 32—36.
155. Пат. 3248281 (США)/D. Goodnough.
156. *Lange G.* — Deutsche Stomatologie, 1965, Bd. 15, S. 251—258.
157. А. с. 336017 (СССР)/И. И. Вольнов, О. И. Кругляков. Оpubл. в Б. И., 1972, т. 49, № 14.
158. А. с. 336018 (СССР)/И. И. Вольнов, О. И. Кругляков; Оpubл. в Б. И., 1972, т. 49, № 14.
159. Пат. 191210 (Германия)/A. Senbery.
160. Пат. 2436673 (США)/R. Selton.
161. Пат. 853664 (Франция)/E. E. Saissi.
162. Пат. 7920987 (Япония)/K. Monna.
163. Пат. 3382182 (США)/R. Moyer.
164. Рекламный проспект фирмы INTEROX. IX PER 60 C. Calcium peroxide 60%, 6 p.

## Глава 2

### ВЫСШИЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

#### Надперекись кальция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$

**Получение препаратов, содержащих  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .** В. Траубе и В. Шульце [1] при проведении многочисленных опытов по взаимодействию октагидрата перекиси кальция с 30%-ным водным раствором перекиси водорода при температуре, близкой к 100 °С, наблюдали образование перекисного препарата кальция, окрашенного в темно-кремовый цвет. После промывки спиртом и эфиром и осушки в вакууме при 130 °С препарат был проанализирован на содержание  $\text{Ca}^{2+}$ , перекисного кислорода,  $\text{CO}_3^{2-}$  и воды. При взаимодействии с 10%-ным водным раствором уксусной кислоты препарат выделял до 20 мл кислорода (при навеске около 1,5 г). Подводя баланс анализа, авторы [1] пришли к заключению, что выделяющийся кислород происходил не от разложения перекиси водорода, образующейся по реакции  $\text{CaO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ . Отнести выделение кислорода за счет маточной или кристаллизационной перекиси водорода не было основания, так как последняя в маточном растворе отсутствовала, содержание актив-

ного кислорода в препарате, определенное перманганатометрически, не превышало теоретического содержания для  $\text{CaCO}_3$ , и препарат был предварительно тщательно высушен.

Все эти данные говорили о том, что в препарате содержалось некоторое количество кислорода, по своей природе отличающегося от перекисного, так как он не титровался раствором перманганата калия, а выделялся в молекулярном виде. В. Траубе и В. Шульце полагали, что этот кислород отвечал примеси соединения  $\text{CaO}_4$ , которая в некоторых препаратах достигала примерно 8 мас. %.

Магнитные измерения, проведенные П. Эрлихом [2], показали, что препараты, полученные по методу [1], были парамагнитными и что это свойство было обусловлено наличием надперекисного иона  $\text{O}_2^-$ . П. Эрлих предложил для высшего окисла кальция формулу  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

Сомнения, высказанные в статье [2а] по поводу существования надперекиси кальция, не оправдались. В работе [3] были подтверждены данные [1] о наличии в перекисных препаратах кальция, полученных при взаимодействии октагидрата перекиси кальция с 30%-ным водным раствором перекиси водорода при температуре, близкой к  $100^\circ\text{C}$ , примеси  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

Так как существовало мнение, что кремовая окраска перекисных соединений кальция присуща соединению  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а последнее получается якобы при гидратации перекиси кальция [4], авторами [3] был проведен следующий опыт. Препарат, полученный по способу [1], был нагрет до  $350^\circ\text{C}$ , и при этом он стал бесцветным. При хранении в эксикаторе над водой в течение нескольких суток он не приобрел кремового цвета, а также остался бесцветным при смешении с жидкой водой. Также не изменила своего цвета при увлажнении белая перекись кальция, полученная при обезвоживании октагидрата перекиси кальция в эксикаторе над перхлоратом магния и гидроокисью калия [3].

Кривая нагревания темно-кремового препарата, полученного по методике [1], как было показано авторами [3], характеризуется наличием эндотермического эффекта при  $100^\circ\text{C}$ , отвечающего удалению маточной воды, экзотермического эффекта при  $280\text{—}300^\circ\text{C}$ , связанного с распадом  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  на  $\text{CaO}_2 + \text{O}_2$  и эндотермического эффекта при  $415^\circ\text{C}$ , отвечающего распаду  $\text{CaO}_2$  на  $\text{CaO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ .

Совокупность наблюдений над препаратом — изменение окраски в зависимости от температуры, анализы на перекисный и надперекисный кислород и изменение магнитной восприимчивости — подтвердили [3], что экзотермический эффект при  $\sim 300^\circ\text{C}$  связан с наличием примеси  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ . Это было доказано тем, что изменение окраски не сопровождалось изменением состава по  $\text{CaO}_2$ , а только убылью процентного содержания  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  и значения парамагнетизма. Нет, следовательно, основания допускать, что экзотермический эффект отвечает переходу  $\alpha\text{-CaO}_2$  в  $\beta\text{-CaO}_2$ , как это считали авторы [5], так как этот эффект сопровождается разложением примеси  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

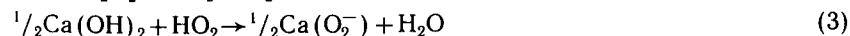
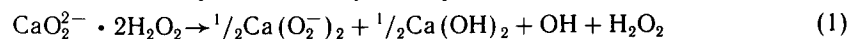
Как отмечалось выше, процентное содержание надперекиси кальция, достигнутое авторами [1], не превышало 8 мас. %. Некоторого увеличения (до 13 мас. %) добились авторы [6], обрабатывая в течение суток октагидрат перекиси кальция при комнатной температуре 90%-ным раствором перекиси водорода и подвергая осадок сушке над фосфорным ангидридом также при комнатной температуре.

Ч. Броссет и Н. Ваннерберг [7] сообщили о получении перекисных препаратов кальция, содержащих примесь надперекиси, путем сушки октагидрата перекиси кальция при  $100\text{—}250^\circ\text{C}$ . Изображая состав препаратов эмпирической формулой  $6(1-y)\text{CaO}_2 \cdot 2y\text{Ca}(\text{O}_2)_2 \cdot 2y\text{CaO} \cdot 2y\text{Ca}(\text{OH})_2$ , авторы отмечают, что коэффициент  $y$  в разных препаратах колеблется в пределах  $0,1\text{—}0,5$ . Следовательно, минимальное количество надперекиси кальция, содержащееся в препаратах при  $y=0,1$ , равнялось 4,8 мас. %, а максимальное при  $y=5$  равнялось 23,1 мас. %. Авторы [7] считают, что процесс дегидратации октагидрата перекиси кальция сопровождается диспропорционированием перекисного иона  $\text{O}_2^{2-}$  в надперекисный ион  $\text{O}_2^-$  и окисный ион  $\text{O}^{2-}$  по схеме  $\text{O}_2^{2-} = (1-y)\text{O}_2^{2-} + \frac{2}{3}y\text{O}_2^- + \frac{2}{3}y\text{O}^{2-}$ . В работе [8] было, однако, показано, что при распаде октагидрата перекиси кальция, не содержащего маточной перекиси водорода,  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  не образуется и что чем больше концентрация перекиси водорода, использованной при синтезе, тем выше содержание  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  в конечном продукте.

Как мы видели в предыдущей главе, в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  в широком интервале концентрации перекиси водорода и температур при равновесной концентрации перекиси водорода больше 20 мас. % твердой фазой является соединение  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Автором этой книги было предположено, что примесь  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  в препаратах, полученных предыдущими авторами, не образуется непосредственно при взаимодействии октагидрата перекиси кальция с концентрированной перекисью водорода или при распаде самого октагидрата, а образуется преимущественно в процессе распада соединения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это было доказано в работах [8—12]. Были определены оптимальные условия протекания реакции распада, позволяющие воспроизводимо получать перекисные препараты кальция, содержащие около 55 мас. %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ : температура  $40^\circ\text{C}$ , т. е. ниже температуры разложения кристаллизационной перекиси водорода в дипероксигидрате перекиси кальция; давление  $6 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. [12]; распределение образца дипероксигидрата на развитой поверхности из расчета  $1 \text{ г}/100 \text{ см}^2$  [10].

Наличие надперекиси было подтверждено измерением магнитной восприимчивости и методом ЭПР. Было установлено, что процесс превращения дипероксигидрата перекиси кальция в надперекись не зависит от характера иницирования (термическое разложение или УФ-облучение) [13], так как этот процесс непосредственно связан с радикально-цепным механизмом разложения кристаллизационной перекиси водорода. Изотопным методом было показано [13а], что при термическом распаде  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в выделяющемся кислороде перекисная связь частично разрывается, чем и обуславливается образование надперекиси.

Механизм образования  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  из  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  аналогичен механизму образования  $\text{KO}_2$  из  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , предложенному И. К. Казарновским и описанному в работе [14] и авторами [15] при изучении распада  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . При образовании  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  из соединения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  имеют, по-видимому, место следующие реакции:



Так как содержание надперекиси кальция в полученных препаратах не превышало 50 мол. %, следует признать, что превращение дипероксигидрата перекиси кальция в надперекись протекает преимущественно по реакции (1). Трудность получения чистой надперекиси по уравнению (4) обусловлена малой устойчивостью промежуточных радикалов  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  и сложностью в управлении реакциями (2) и (3) с их участием. Полученное значение процентного содержания  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  (55 мас. %) близко к теоретически возможному (58 мас. %), если допустить, что реакция распада  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  подчиняется уравнению  $2(\text{CaO}_2^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{Ca}(\text{O}_2^-)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2$ .

На рис. 21 показано, что с возрастанием процентного содержания  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  в твердом продукте термического распада  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  увеличивается процентное содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и убывает процентное содержание  $\text{CaO}_2$ . Эта зависимость может быть объяснена или вторичной реакцией  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  с водяным паром, или [14] участием в реакции гидроксильного радикала. В работе [15а] было показано, что разложение  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  проходит по типу топокхимической реакции с энергией активации 20 ккал/моль. Большая часть  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  образуется в период замедления процесса.

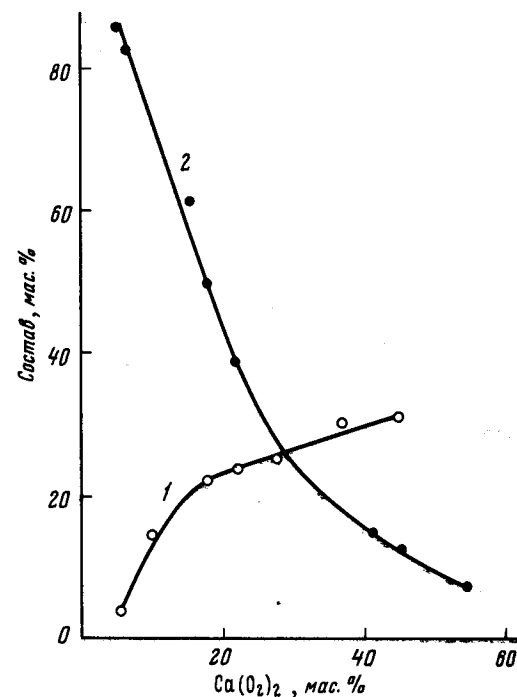
Данные, полученные советскими авторами, были полностью подтверждены работами исследователей США [15б, 16—19], которые пользовались более совершенной аппаратурой. Они утверждают, что получали препараты с большим процентным содержанием  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  (до 70 мас. %), нежели это предусматривает реакция (1). Возможно, однако, что эта цифра завышена, так как надежность определения перекисного кислорода в препаратах, как указывалось в первой части этой книги при описании методики анализа надперекиси бария, должна быть подтверждена не только определением его в аликвотной части раствора, остающегося после газометрического определения надперекисного кислорода, но и контрольным анализом из отдельной навески, что авторы [16—19] не делали. Они, однако, были знакомы с уточненной методикой анализа смесей, содержащих  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , и  $\text{CaCO}_3$ , приведенной в работах [3, 15б, 20].

Авторами [20а] были получены перекисные препараты кальция, содержащие 23 мас. %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  и 60 мас. %  $\text{CaO}_2$  при взаимодействии перекиси водорода в парообразном состоянии при 26 °С с твердой гидроокисью кальция.

Авторами [21] были получены перекисные препараты кальция, содержащие до 48 мас. %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  при взаимодействии гидроокиси кальция с растворами перекиси водорода концентрации 31—84,5 мас. % при 0 °С с последующей длительной сушкой осадков в лиофилизаторе. Ими же были проведены опыты по взаимодействию гидроокиси кальция с перекисью водорода под давлением кислорода 68 ат в стеклянном цилиндре, помещенном в никелевом реакторе, охлаждаемом жидким азотом.

Попытки получения перекисных препаратов кальция, содержащих надперекиси, другими методами, без участия перекиси водорода, привели к менее определенным результатам, чем при диспропорционировании дипероксигидрата перекиси кальция; например, в опытах, проведенных автором настоящей книги, в результате взаимодействия перекиси кальция с кислородом при давлении до 3900 ат был получен продукт, содержащий примесь надперекиси в пределах ошибки химического анализа. При окислении металличе-

Рис. 21. Состав твердых продуктов распада  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$   
1 —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 2 —  $\text{CaO}_2$



ского кальция и солей кальция, растворенных в жидком аммиаке, кислородом или озоном наблюдалось, что раствор принимает интенсивную окраску, характерную для высших окислов щелочных металлов. Однако окраска раствора быстро исчезала и выделить высший окисел после испарения аммиака не удавалось.

Образование перекиси кальция при взаимодействии нитрата кальция, растворенного в жидком аммиаке, с надперекисями калия или натрия было объяснено [22] как следствие разложения первично образующейся нестойкой надперекиси (до 43,1 мас. %).

Полученные авторами [23] количественные данные о том, что растворимость надперекиси тетраметиламмония в жидком аммиаке на порядок превышает растворимость надперекиси калия в том же растворителе, позволили осуществить в этой среде реакцию обмена ее с нитратом кальция [24] и выделить препараты, содержащие надперекись кальция. Для получения последней с хорошим выходом целесообразно при перемешивании медленно прибавлять охлажденный до —50 °С раствор надперекиси в жидком аммиаке (в избытке против стехиометрии по реакции обмена) к раствору нитрата кальция в жидком аммиаке. Однако процентное содержание  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  в этих препаратах ниже, нежели в продуктах диспропорционирования дипероксигидрата перекиси кальция.

В патенте [25] предлагается осуществить получение смеси  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  и галогенида щелочного металла или тетраалкиламмония с использованием реакции в твердом состоянии надперекисей щелочных металлов или тетраалкиламмония с галогенидами кальция, например реакции  $2\text{KO}_2 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{O}_2)_2 + 2\text{KCl}$ . Эти смеси могут найти применение для пассивации железных и стальных изделий. В патенте [26] указывается, что надперекись кальция может быть получена при озонировании окиси кальция. Например, 10 г сухой окиси кальция и 0,5 г КОН нагревают в атмосфере кислорода при 400—500 °С, т. е. выше температуры плавления гидроокиси калия (360 °С). Затем охлаждают смесь до 20 °С и вводят в реактор озон-кислородную смесь, содержащую 3% озона, повышая постепенно температуру до 100 °С. Выдерживают в атмосфере кислорода в течение часа.

Данные патента [26] весьма сомнительны. Как упоминалось в предыдущей главе (см. [47]), в указанных в патенте [26] условиях КОН частично превращается в  $\text{KO}_2$ , которая при действии на нее озона может переходить в озонид калия  $\text{KO}_3$  [26a]. Следовательно, определить, присоединился ли кислород к окиси кальция, не представляется возможным, так как невозможно отделить из смеси перекисные соединения калия от предполагаемой надперекиси кальция.

Наблюдалось, что выход окиси этилена при окислении кислородом этилена на серебряном катализаторе, модифицированном включениями  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , резко возрастает при облучении. Авторы [26б] приписывают этот эффект образованию на поверхности катализатора цепочек из  $\text{AgO}-\text{AgO}_2^-$  и  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

**Физико-химические свойства  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .** Перекисные препараты кальция, содержащие  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , устойчивы при хранении в герметически закрытой таре. При нагревании отдают надперекисный кислород при температуре около  $290^\circ\text{C}$ , что было установлено снятием дифференциальных кривых нагревания, изучением кинетики термического распада [26в] и методом ЭПР по убыли концентрации  $\text{O}_2^-$  с температурой. Перекисный кислород начинает выделяться при температуре около  $340^\circ\text{C}$  и полностью выделяется при  $415^\circ\text{C}$ .

Препараты бурно реагируют с водой при комнатной температуре с выделением кислорода, в отличие от перекиси кальция, которая инертна по отношению к воде при этой температуре. Твердые остатки взаимодействия с водой представляют собой смесь гидратированной формы перекиси кальция и гидроокиси кальция [27]. При растворении в разбавленных кислотах препараты, содержащие надперекись кальция, выделяют кислород и перекись водорода через промежуточное образование радикала  $\text{HO}_2$ .

Перекисные препараты кальция, содержащие значительную примесь  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , более реакционноспособны по отношению к увлажненной двуокиси углерода, нежели  $\text{CaO}_2$  или  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  [27].

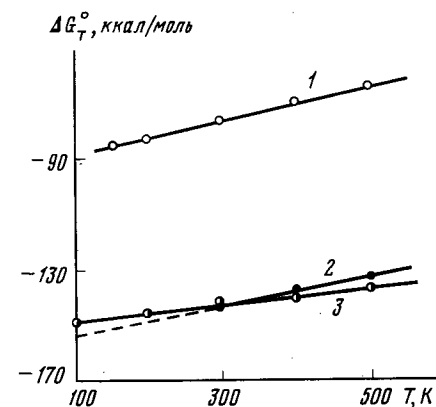
Термодинамические расчеты [28] показали, что  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  должна быть термодинамически нестойкой. Однако присутствие ее в препаратах с относительно большим количеством соединения кальция с анионом, находящимся в более низкой степени окисления —  $\text{CaO}_2$ , не должно вызывать удивления. Аналогичные случаи наблюдались при совместном присутствии  $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$  и  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{CaS}_4$  и  $\text{CaO}$  [29],  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  и  $\text{SrO}_2$  [30].

Авторами [31] оценены стандартные значения энтальпии, энтропии и свободной энергии образования надперекиси кальция. Найденные значения равняются соответственно —  $94,4$  ккал/моль, —  $58,37$  э. е. и —  $77$  ккал/моль. Однако несмотря на то что свободная энергия образования надперекиси кальция из простых тел имеет отрицательный знак во всем интервале температур от  $100$  до  $550^\circ\text{K}$ , соединение термодинамически неустойчиво по отношению к  $\text{CaO}$  и  $\text{CaO}_2$ . Из рис. 22, где приведены стандартные значения свободной энергии образования  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ ,  $\text{CaO}_2$  и  $\text{CaO}$  как функции температуры, видно, что фактор, способствующий превращению надперекиси в перекись и окись, очень велик. Если  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  не была бы кинетически сравнительно стойкой, то она должна была бы быстро разлагаться на  $\text{CaO}_2$  и  $\text{CaO}$ . Энтропия  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  оценена [31a] в  $28,2$  э. е.

Энергия решетки  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  оценена в  $532,2$  ккал/моль. Кристаллическая решетка, по-видимому, типа  $\text{TiO}_2$  [31]. Структура надперекисей щелочнозе-

Рис. 22. Стандартная свободная энергия образования  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  (1),  $\text{CaO}_2$  (2) и  $\text{CaO}$  (3) как функция температуры [31]

1 —  $\text{Ca}(\text{тв}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{Ca}(\text{O}_2)_2(\text{тв})$ ;  
2 —  $\text{Ca}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CaO}_2(\text{тв})$ ; 3 —  $\text{Ca}(\text{тв}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CaO}(\text{тв})$



мельных металлов, однако, неизвестна, так как пока не удалось выделить их из продуктов, где они присутствуют совместно с перекисями. Возможно, что они устойчивы лишь в виде твердых растворов с последними [32]. По мнению автора [32], в данном случае должны были бы образовываться соединения, подобные вольфрамовым бронзам. Когда часть поверхностных групп перекисей окисляется до надперекисных групп, в их решетке образуется соответствующее число катионных вакансий. По данным [7], дебаеграмма этих препаратов со сравнительно низким содержанием  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  показывает лишь наличие перекисной фазы, а, по данным [33], для препаратов, содержащих 35 мас. %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , методом рентгенофазного анализа, а также оптическими наблюдениями показано, что препараты неоднородны: кристаллическая фаза состоит в основном из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , рентгеноаморфная содержит  $\text{CaO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

В статье [33a] утверждается, что  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  красного цвета. По наблюдениям автора настоящей книги, цвет препаратов, содержащих до 55 мас. %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , кремового цвета.

Эффективный магнитный момент  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  равен  $2,83 \mu_B$  [19], что свидетельствует о наличии двух неспаренных электронов у кислорода. Значения g-фактора:  $g_{\perp} = 2,003$ ;  $g_{\parallel} = 2,066$ .

Полученные данные по синтезу препаратов, содержащих надперекись кальция, через дипероксигидрат перекиси кальция и данные по их свойствам могут служить основой для разработки более эффективного способа их получения в более чистом виде. Активность надперекиси кальция по отношению к влаге и углекислому газу и сравнительно высокая термическая стойкость указывают на целесообразность расширения исследований в этом направлении. По мнению авторов [21], надперекись кальция, которая способна к выделению  $323$  л/кг кислорода и поглощению  $215$  л/кг  $\text{CO}_2$ , в системах регенерации состава воздуха в замкнутом цикле могла бы успешно заменить надперекись калия, которая выделяет  $236$  л/кг кислорода и поглощает  $157$  л/кг  $\text{CO}_2$ . Преимущество ее состоит не только в большем содержании кислорода и в большей способности к поглощению углекислого газа, а в том, что при эксплуатации  $\text{KO}_2$  активный кислород этого соединения используется не полностью. Это зависит от того, что при реакции с увлажненным углекислым газом поверхность  $\text{KO}_2$  покрывается вязким слоем КОН, препятствующим дальнейшему проникновению водяного пара в глубь зерен над-



перекиси. Поэтому было бы желательно заменить надперекись калия надперекисью кальция, так как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  обладает более высокой точкой плавления ( $580^\circ\text{C}$ ), чем гидроокись калия ( $360^\circ\text{C}$ ). 75%-ная  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  могла бы вполне заменить 100%-ную  $\text{KO}_2$ .

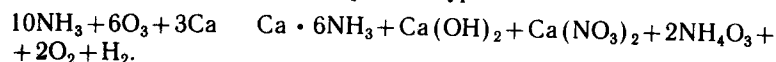
В работе [336] сообщается о возможности существования молекул  $\text{Ca}^+\text{O}_2^-$  с  $\nu_2 = 498 \text{ см}^{-1}$ , образующихся при действии кислорода на атомы кальция в аргоновой или азотной матрице.

### Озонид кальция $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$

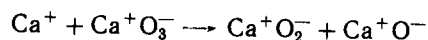
Э. Маншо и Б. Кампшульте [34] наблюдали, что при взаимодействии окиси кальция с озono-кислородной смесью, содержащей 8% озона, при комнатной температуре озон очень быстро разлагается, а при  $-80^\circ\text{C}$  смесь окрашивается в слабый желтый цвет. Эти авторы полагали, что окиси придает окраску озонид кальция. В опытах по озонированию окиси кальция при  $-70^\circ\text{C}$ , гидроокиси и перекиси кальция в интервале температур  $+20 \div -70^\circ\text{C}$  не наблюдалось [35] заметного образования каких-либо соединений, отличающихся от исходных. Лишь при  $-100^\circ\text{C}$  гидроокись окрашивалась в желтый цвет. Методом ЭПР было показано [35], что окрашенный продукт является озонидом  $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$ , включающим пармагнитный ион  $\text{O}_3^-$ .

Попытки синтеза озонида кальция были предприняты также путем окисления озонem растворов металлического кальция. Авторы [36] наблюдали, что кальций плохо растворяется в жидком аммиаке при  $-78^\circ\text{C}$ , но хорошо при  $-33^\circ\text{C}$ . При окислении синего раствора кислородом выпадал осадок серого цвета, который не был проанализирован. Авторы [37] окисляли растворы кальция в жидком аммиаке озонированным кислородом и получали осадок коричневого цвета, который полностью разложился при испарении аммиака.

Опыты, проведенные в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР по озонированию растворов металлического кальция в жидком аммиаке, показали, что растворы принимают ярко-оранжевую окраску, постепенно исчезающую при испарении аммиака. Осадок состоит преимущественно из аммиаката металла. Открытие озонида аммония [38] позволяет высказать следующие предположения относительно поведения растворов щелочноземельных металлов в жидком аммиаке при озонировании. Окраска раствора обусловлена образованием неустойчивого озонида аммония. Суммарная реакция может быть выражена уравнением



В работах [39—41] методами ИК-, КР- и адсорбционной спектроскопии были идентифицированы молекулы  $\text{Ca}^+\text{O}_3^-$  с  $\nu_3 = 804 \text{ см}^{-1}$ , образующиеся при конденсации атомов кальция и молекул озона в аргоновой и азотной матрицах. При избытке атомов кальция протекает реакция



Молекулы  $\text{Ca}^+\text{O}_3^-$  менее устойчивы, чем молекулы  $\text{Ba}^+\text{O}_3^-$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Traube W., Schultze W. — Chem. Ber., 1921, Bd. 54, S. 1626—1630.
2. Erlich P. — Ztschr. anorg. Chem., 1944, Bd. 252, S. 370—375.
- 2a. Макаров С. З., Григорьева Н. К. — Журн. неорг. химии, 1956, т. 1, с. 1607—1610.
3. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Там же, 1956, т. 1, с. 1937—1942.
4. Forreger R. von, Philipp H. — J. Soc. Chem. Ind., 1906, vol. 25, p. 298—301.
5. Centnerzwer M., Blumenthal M. — Bull. Int. Acad. Pol. Sci., Ser. A, 1935, p. 540—550.
6. Bauman I. D. — Iowa State College J. Sci., 1954, vol. 28, p. 280—281.
7. Brosset C., Vannerberg N. G. — Nature (London), 1956, vol. 177, N 501, p. 238—239.
8. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорг. химии, 1960, т. 5, с. 522—523.
9. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Там же, 1957, т. 2, с. 263—267.
10. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Там же, 1958, т. 3, с. 1098—1099.
11. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Там же, 1959, т. 4, с. 253—255.
12. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2032—2033.
13. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорг. химии, 1958, т. 3, с. 1095—1097.
- 13a. Куприй В. З., Луценко-Бурмакина В. А. — Журн. физ. химии, 1971, т. 45, с. 179—180.
14. Казарновский И. А., Нейдинг Б. А. — Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 717—721.
15. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Журн. неорг. химии, 1959, т. 4, с. 1491—1493.
- 15a. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1437—1443.
- 15b. Johnston R. S. — Analyt. Chem., 1958, vol. 30, p. 511—519.
16. Ballou E. V., Wood P. C., Spitze L. A., Wydeven T. — Amer. Soc. Mech. Eng., 1976, Paper N-Enas-1, p. 1—9.
17. Ballou E. V., Spitze L. A., Wydeven T. — Ibid., 1977, Paper N-Enas-55, p. 1—3.
18. Ballou E. V. et al. — Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1977, vol. 16, p. 180—186.
19. Petrocelli A. W. — Aerospace Medicine, 1964, vol. 35, p. 440.
20. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, с. 242—244.
- 20a. Ценципер А. Б., Васильева Р. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2565—2566.
21. Wydeven T., Michaels J. — Draft of final report N H 0242047 NASA, Moffet Field, 1974.
22. Schechter D. L., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297—3310.
23. Черкасов Э. Н., Токарева С. А., Вольнов И. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2074—2075.
24. Вольнов И. И., Токарева С. А., Черкасов Э. Н. — Там же, 1969, с. 416.
25. Пат. 3119665 (США)/J. S. Hashman.
26. Пат. 3291567 (США)/C. B. Jackson.
- 26a. Вольнов И. И., Соковнин Е. И., Матвеев В. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1962, с. 1127.
- 26b. Casberry S., Kacinsvi G. — Chem. Techn., 1973, p. 237—241.
27. Вольнов И. И., Шатунина А. Н. — Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, с. 1474—1476.
- 27a. Астахов К. В., Гецов А. Г. — Докл. АН СССР, 1956, т. 81, с. 43—44.
28. Margrave J. — Chem. Engng News, 1953, vol. 31, N 39, p. 4012.
29. Шёне Э. Б. Опытные исследования над перекисью водорода. М.: 1875, с. 112.
30. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, с. 259—261.
31. Sathukhan P., Bell A. T. — J. Solid State Chem., 1979, vol. 29, p. 97—100.
- 31a. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980, с. 79.
32. Vannerberg N. G. — In: Progress in inorganic chemistry. N. Y.: Intersci. Publ., 1962, p. 128.
33. Бакулина В. М., Зимица А. Н., Ценципер А. Б. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, с. 666—667.
- 33a. Mausteller J. W. Oxygen-generation systems. — In: Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. 2d Ed. New York: Wiley, 1971, Supplement volume, p. 658—667; 3d Ed. New York: Wiley, 1982, vol. 16, p. 673—683.

336. Ault B., Andrews L. J. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 2312—2319.
34. Manchot E., Kampschulte B. — Chem. Ber., 1907, Bd. 40, S. 4987—4990.
35. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, с. 416—417.
36. Thomson J., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 1244—1246.
37. Stecker W., Tienemans H. — Chem. Ber., 1907, Bd. 40, S. 3038—3040.
38. Solomon I. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 34.
39. Thomas D., Andrews L. J. — J. Mol. Spectrosc., 1974, vol. 50, p. 220—234.
40. Ault B., Andrews L. J. — Ibid., 1977, vol. 65, p. 437—445.
41. Andrews L., Ault B. — Ibid., 1977, vol. 68, p. 114—121.

#### ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ

#### Открытие перекиси магния

Перекись магния была открыта, по-видимому, в 1866 г. К. Велтцином [1]. К. Велтцин задался целью сравнить действие металлического магния на воду и на слабый раствор перекиси водорода. Результаты его наблюдений были следующие. Металлический магний разлагает воду при кипячении по реакции  $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . Хорошо очищенная магниевая стружка заметно разлагает воду даже на холоду. Металлический магний полностью растворяется в 3%-ном по весу водном растворе перекиси водорода, и раствор приобретает щелочную реакцию. При упаривании этого раствора досуха на водяной бане остается осадок, которому присущи характерные реакции перекиси.

В литературе до сих пор нет окончательных и достоверных данных о получении соединения  $\text{MgO}_2$ , близкого по составу к 100%. Препараты, содержащие перекись магния, получены в основном тремя способами: 1) при действии водных растворов перекиси водорода на окись или гидроокись магния; 2) при действии водных растворов перекиси водорода на водные растворы магниевых солей в присутствии щелочей — гидратов окисей аммония или натрия; 3) электролизом растворов хлористого магния в перекиси водорода.

В основе первых двух способов лежит одна и та же реакция между гидроокисью магния и перекисью водорода, с той разницей, что по второму способу гидроокись магния образуется *in situ* при взаимодействии магниевых солей со щелочами. Оба способа применяются промышленностью, третий не вышел из рамок лабораторных опытов.

#### Способы получения перекисных препаратов магния, основанные на действии водных растворов перекиси водорода на окись или гидроокись магния

В 1889 г. В. В. Курилов [2], будучи еще студентом Казанского университета, исследовал взаимодействие 3%-ного водного раствора перекиси водорода с гидроокисями кадмия, цинка и магния при 16, 40 и 80 °С. Он не обнаружил заметного взаимодействия гидроокиси магния и пришел к выводу, что гидроокиси кадмия и цинка более способны к присоединению кислорода, нежели гидроокись магния. Поскольку гидроокись магния различного происхождения отличается по активности в зависимости от способа приготовления и от ряда других факторов (степени дисперсности, старения и др.) и поскольку последующие исследователи все же получили перекисные препараты магния при действии гидроокиси или окиси магния на водные растворы перекиси водорода, ясно, что В. В. Курилов пришел к неправильному выводу.

В том же году [3] был запатентован способ получения продукта, содержащего перекись магния, который сводится к следующему. Порошкообразный гидрат окиси или основной карбонат магния смешивается с сухой перекисью натрия в соотношении 5 : 1 по весу. К этой смеси добавляют воду в количестве, необходимом для разложения перекиси натрия на щелочь и перекись водорода и при перемешивании добавляют еще порошкообразную гидроокись магния. Полученную пасту сушат при 80 °С. В пересчете на  $\text{MgO}_2$  содержание перекиси в продукте составляет 20,49 мас. %. Продукт примерно того же содержания был получен [4] при взаимодействии 3%-ного водного раствора перекиси водорода с окисью магния при комнатной температуре с последующей сушкой при 100—105 °С. Этот продукт полностью терял свой активный кислород при нагревании выше 300 °С.

Ряд препаратов, содержащих перекись магния, был получен О. Карраско [5] при взаимодействии эфирного раствора перекиси водорода при 0 °С со свежeproкаленной окисью магния с последующей отгонкой этилового эфира и сушкой при 30 °С. Этим препаратам автор приписал эмпирическую формулу  $x \text{MgO} \cdot y \text{MgO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ . Он считал, что полученные продукты являются не определенными химическими соединениями, а смесями. Но поскольку в этих смесях группа  $2\text{MgO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  содержалась постоянно, он приписал полученным смесям валовый состав  $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{НОМgOOH}$ . Это утверждение малообоснованно, так как автор судил о наличии воды в препаратах только на основании разности к 100% от данных анализа на активный кислород и окись магния. О. Карраско, несмотря на то что пользовался безводной перекисью водорода и прокаленной окисью магния, не сумел получить препараты, содержащие больше перекиси магния, чем в продукте эмпирического состава  $2\text{MgO} \cdot 2\text{MgO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , т. е. 45,7 мас. %.

Такое же примерно содержание  $\text{MgO}_2$  достигается [6], если проводить взаимодействие прокаленной окиси магния с избытком водного раствора перекиси водорода при температуре ниже комнатной, а не при комнатной температуре, как рекомендует автор [4]. Взаимодействие должно протекать в течение суток, а затем следует сушить осадок при умеренной температуре. Авторы [7] отмечают, что при действии водных растворов перекиси водорода на гидроокись магния не образуются продукты молекулярного присоединения с перекисью водорода, а лишь препараты неопределенного состава. При взаимодействии эфирного раствора концентрированной перекиси водорода

с окисью магния ими был получен препарат, близкий по составу к формуле  $\text{MgO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ . Препарат был гигроскопичен и переходил в присутствии влаги к составу с формулой, близкой к  $\text{MgO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Последний неустойчив и продукты его распада могут быть выражены эмпирической формулой  $\text{MgO} \cdot \text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgO} \cdot 4 \text{MgO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Ученик М. Центнершвера М. Блюменталь [8, 9] при многократной обработке гидроокиси магния 30%-ным водным раствором перекиси водорода при комнатной температуре с последующей многодневной осушкой отфильтрованного осадка над фосфорным ангидридом также при комнатной температуре получил препарат, который содержал еще 26,83 мас. % воды, что отвечает эмпирическому составу  $\text{MgO}_2 \cdot 1,14 \text{H}_2\text{O}$ . После повторной обработки этого осадка перекисью водорода и дальнейшей осушки в вакууме над фосфорным ангидридом при 35 °С автор сделал вывод о том, что им была получена перекись магния, содержавшая лишь 0,70 мас. % воды, что отвечает эмпирическому составу  $\text{MgO}_2 \cdot 0,002 \text{aq}$ . Эти данные не внушают большого доверия, так как по опыту, приобретенному в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР при исследовании перекисных соединений кальция, стронция и бария, получаемых из соответствующих гидроокисей и перекиси водорода, можно утверждать, что нелегко освободиться от маточного раствора, содержащего перекись водорода в условиях сушки, рекомендованных Блюменталем при 35 °С. Исследователи [3], как мы видели, сушку вели при 60—80 °С и получали низкопроцентные продукты. Наличие небольшой примеси маточной перекиси водорода в «осушенной» перекиси магния могло привести к искажению результатов анализа: так можно было приписать перекиси магния также ту долю активного кислорода, которая по существу отвечает перекиси водорода. Перманганатометрическое определение активного кислорода, проводимое Блюменталем, не позволяет отличать одну долю кислорода от другой. Это можно было бы сделать только газометрически при количественном исследовании кинетики выделения кислорода этими препаратами при нагревании.

М. Рико [10] при обработке окиси магния 30%-ной перекисью водорода и при последующей осушке отфильтрованного осадка также при 35 °С и остаточном давлении 1 мм рт. ст. получил препарат, содержащий лишь 60,4 мас. %  $\text{MgO}_2$ , а при обработке 99,5%-ным раствором перекиси водорода — продукт эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . Н. Ваннербергом [11] при многократной обработке при 20 °С в течение нескольких суток окиси магния 85%-ным раствором перекиси водорода был получен препарат состава  $\text{MgO}_2 \cdot 0,12 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$ , который был использован для определения параметров решетки  $\text{MgO}_2$ .

Автором этой книги с сотрудниками также не удалось воспроизвести данные М. Блюменталья. При повторной обработке препарата, содержащего 67,5 мас. %  $\text{MgO}_2$ , 70%-ным раствором перекиси водорода с последующим высушиванием в вакууме было достигнуто постоянство состава при содержании в конечном продукте 72 мас. %  $\text{MgO}_2$  и 28 мас. %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Применение вакуум-выпарки суспензий гидроокиси магния в перекиси водорода при 65 °С и остаточном давлении 25 мм рт. ст. привело к получению препарата такого же примерно содержания.

Сомнительность данных Блюменталья вытекает также из его утверждения [8, 9], что при измерении упругости диссоциации полученной им перекиси магния с содержанием основного вещества 99,30 мас. % равновесное давле-

ние кислорода в 1 ат достигается при 88 °С, в то время как известно [4] и позже было подтверждено [12—176], что перекисные препараты магния теряют полностью свой активный кислород при атмосферном давлении при температуре выше 300 °С.

Авторы [18, 19] высказали предположение, что при реакции гидроокиси магния с перекисью водорода, особенно в сильнощелочной среде, образуется гидроперекись магния, чистая или в смеси с гидроокисью, как и предполагал ранее О. Карраско [5]. Однако никаких доказательств в пользу того, что эмпирическую формулу  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следует изображать структурной формулой  $\text{OH}-\text{Mg}-\text{OON}$ , они не приводят.

Поскольку о составе «псевдогидратов» авторы судили лишь по данным химического анализа на магний и активный кислород, предположение об образовании каких-либо гидратов перекиси магния или двойных соединений с окисью и гидроокисью магния, а также гидроперекиси магния совершенно необоснованно. Автор [20], наоборот, показал, что инфракрасный спектр этих «псевдогидратов», и в частности  $\text{MgO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , не позволяет утверждать, что они гидраты и тем более гидроперекиси.

Вообще исследования, о которых упоминалось выше, выполнены не на очень высоком уровне и без учета существенных факторов, влияющих как на протекание реакции окиси или гидроокиси магния с перекисью водорода, так и на состав образующихся соединений. В частности, не учитывалось влияние природы исходной окиси магния или гидроокиси магния и условий гашения окиси магния. Не учитывалась возможность образования сорбционных комплексов перекиси водорода и воды на окиси или гидроокиси магния. Не учитывались каталитические явления, которые, как явствует из нижеприводимых данных, несомненно, имеют место при контакте окиси или гидроокиси магния с перекисью водорода.

По последнему вопросу известно немного. Исследованию разложения водных растворов перекиси водорода на окиси магния была посвящена диссертация [21]. Автор, однако, исследовала лишь 2%-ные растворы и изучила кинетику их разложения на окиси магния в интервале температур 5—90 °С. Было установлено, что реакция разложения перекиси водорода на воду и кислород в приведенных выше условиях следует уравнению первого порядка с линейной зависимостью  $\lg(x-a)$  от времени. Это типичный пример гетерогенного катализа. Авторы [19, 22] установили, что гидроокись магния является стабилизатором щелочных растворов перекиси водорода, и ее стабилизирующее действие основано, по [19], на образовании перекисного соединения, а по [22] — на способности полностью связать следы тяжелых металлов, содержащихся в растворе перекиси водорода, и особенно ионов двухвалентной меди. Авторы [23] установили, что скорость разложения перекиси водорода на поверхности окиси магния может быть изменена в ту или другую сторону при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. При этом наибольшая скорость разложения должна наступать при том значении pH, при котором достигается изоэлектрическая точка поверхности.

Наилучшим решением вопроса о составе возможных соединений, получаемых при взаимодействии окиси или гидроокиси магния с растворами перекиси водорода, могло бы быть систематическое изучение равновесий в тройной системе  $\text{Mg}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  методами физико-химического анализа. В таком направлении было проведено автором этой книги с сотрудниками [24, 25] изучение растворимости в этой системе при 0 и 20 °С.

С учетом справедливого замечания К. Е. Миронова о том, что указанное в работе [24] время для достижения равновесия в системе (3 ч) не было достаточно обоснованно, данные [24] были пересмотрены и на основании данных [13] время достижения равновесия при 20 °С было принято равным 24 ч.

Предварительные опыты по изучению системы показали целесообразность использования не твердой окиси или гидроокиси магния, а разбавленной суспензии гидроокиси магния. При исследовании системы были использованы растворы перекиси водорода без стабилизатора концентрации до 97 мас. % и гидроокись магния, полученная по Фейхнхту [26] гидратацией окиси магния. Оказалось целесообразным исходить из окиси магния марки «люминофорная»; получаемая из нее гидроокись при прочих равных условиях является более активной по отношению к растворам перекиси водорода. Это было установлено при изучении реакционной способности гидроокиси магния различного происхождения по отношению к 30%-ному водному раствору перекиси водорода при найденном ранее [13] оптимальном избытке перекиси водорода к стехиометрическому соотношению  $\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:29$ .

По методу «остатков» Скрейнемакерса было показано [25], что только при достижении равновесной концентрации при 20 °С перекиси водорода в жидкой фазе >30 мас. %, что осуществимо лишь исходя из перекиси водорода 50–60%-ной концентрации, состав твердой фазы отвечает формуле  $\text{MgO}_2$ . При равновесной концентрации перекиси водорода в жидкой фазе <30 мас. % донная фаза состоит из твердых растворов гидроокиси и перекиси магния. Этим объясняется, почему промышленный способ получения перекиси магния, основанный на применении 30%-ного раствора перекиси водорода, не позволяет получать продукты с содержанием  $\text{MgO}_2$  выше 50 мас. %. Но и при применении более концентрированных растворов перекиси водорода в водной среде получить чистую  $\text{MgO}_2$  невозможно, несмотря на то что, по данным изотермы [25], в этих условиях твердой фазой системы является  $\text{MgO}_2$ . Трудность заключается в том, что ее не удается освободить полностью от маточного раствора ни фильтрованием с применением вакуума, ни центрифугированием, ни прессованием, ни промыванием спиртом и эфиром вследствие весьма малого размера частиц перекиси магния, который, по данным [20], колеблется в пределах 20–200 Å.

В процессе сушки (см. раздел, посвященный поведению перекисных препаратов магния при нагревании) сохранившийся маточный раствор разлагается и, в свою очередь, гидролитически разлагает перекись магния. Лишь при проведении реакции в среде этилового спирта с последующей длительной (до 45 суток) сушкой осадка над фосфорным ангидридом при комнатной температуре состав приближается к эмпирической формуле псевдополугидрата  $\text{MgO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  с содержанием 86,4 мас. % основного вещества. Как будет показано в специальном разделе, посвященном рентгеновскому исследованию перекисных препаратов магния, мы вправе пользоваться термином «псевдогидрат», так как препараты любого эмпирического состава характеризуются одними и теми же интенсивностями линий и межплоскостными расстояниями. Этот псевдополугидрат при дальнейшем хранении при комнатной температуре продолжает медленно разлагаться. При удалении остаточной воды нагреванием в вакууме (остаточное давление 10 мм рт. ст., 60–70 °С) происходит более глубокое

разложение перекиси магния. Оно прекращается при достижении содержания перекиси магния 66,5 мас. % и окиси магния 33,5 мас. %, что отвечает эмпирической формуле  $\text{MgO} \cdot 1,5 \text{MgO}_2$ . Этот продукт устойчив при длительном хранении.

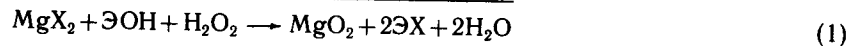
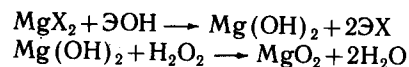
На основании данных изучения системы  $\text{Mg}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  и термической устойчивости перекисных препаратов магния автором этой книги с сотрудниками [27] был разработан и проверен в заводских условиях способ получения препарата, содержащего около 60 мас. %  $\text{MgO}_2$ , устойчивого при хранении более двух лет. Способ включает четыре операции: 1) приготовление магниального молока, содержащего 7 мас. %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , кипячением водной суспензии окиси магния; 2) взаимодействие 1 объема магниального молока с 1 объемом 30%-ного водного раствора перекиси водорода при 15 °С в течение суток (при этом концентрация перекиси водорода в смеси должна равняться 11 мас. %); 3) фильтрация с помощью вакуума; 4) вакуум-сушка при 70 °С и остаточном давлении 80 мм рт. ст. при высоте слоя 10 мм.

Таким образом, резюмируя все сказанное в этом разделе, можно утверждать, что при взаимодействии окиси или гидроокиси магния с водными растворами перекиси водорода с последующей сушкой осадков в вакууме (если считать недостоверными данные [9] М. Блюменталю) в лабораторных и промышленных условиях удалось получить устойчивые при хранении перекисные препараты магния, содержащие около 60 мас. %  $\text{MgO}_2$ .

В процессе получения перекиси магния по методике [27] при отделении ее от раствора фильтрацией с помощью вакуума в фильтрате содержится еще 7 мас. % перекиси водорода, и содержание перекиси магния в нем очень мало, 0,005 мас. %. Фильтрат может быть поэтому возвращен в цикл и доведен до необходимой концентрации перекиси водорода для получения следующей партии перекиси магния. Учитывая, однако, что другие перекиси щелочноземельных металлов (кальция, стронция, бария) выпадают в виде октагидратов из растворов перекиси водорода концентрации значительно ниже 7 мас. %, авторы [27а] предложили использовать маточный раствор, остающийся после получения перекиси магния не только для получения следующей партии перекиси магния, но и для последовательного получения единым циклом перекисей кальция, стронция и бария, используя одну и ту же аппаратуру. Эта возможность подтверждается данными [27б, 27в, 27г], которые показывают, что октагидрат перекиси кальция выпадает из раствора, содержащего меньше 7 мас. % перекиси водорода, а именно 5,4 мас. %. При этом содержание  $\text{CaO}_2$  в растворе порядка 0,06 мас. % [27б]. Фильтрат после отделения октагидрата перекиси кальция может быть использован для получения перекиси стронция, выпадающей также в виде октагидрата при содержании перекиси водорода в растворе 1,44 мас. %. При этом содержание перекиси стронция в растворе такого же порядка, как и перекиси кальция, 0,06 мас. % [27в]. И, наконец, из фильтрата, полученного после отделения октагидрата перекиси стронция, можно получить перекись бария, так как последняя выпадает в виде октагидрата из раствора, содержащего 0,6 мас. % перекиси водорода [27г].

**Способы получения перекисных препаратов магния, основанные на взаимодействии водных растворов перекиси водорода с водными растворами солей магния в присутствии щелочей**

Солевой способ был предложен Р. Гаасом [28] в 1884 г., т. е. до того, как стали получать перекисные препараты магния при непосредственной реакции окиси или гидроокиси магния с водными растворами перекиси водорода. Солевой способ основан на реакциях



(где  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ , а  $\text{Э} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ) и сводится к взаимодействию гидроокиси магния с перекисью водорода с той разницей, что гидроокись магния образуется непосредственно в реакционной среде и должна, по-видимому, более активно взаимодействовать с перекисью водорода. Есть случай, когда в качестве исходной соли применялась основная соль, например основной карбонат магния [29].

Р. Гаас [28] получил перекисный препарат магния эмпирического состава  $\text{Mg}_5\text{O}_6$  (по-видимому, смесь  $\text{MgO}$  и  $\text{MgO}_2$  в мольном соотношении 4:1) при взаимодействии водных растворов различных солей магния с 3%-ным водным раствором перекиси водорода в присутствии аммиака. Этот способ был позже запатентован [30] применительно к хлористому магнию. Был получен продукт, содержащий 27 мас. %  $\text{MgO}_2$ . Вместо перекиси водорода и щелочи некоторые авторы [31—33] добавляли к растворам солей магния перекись натрия или бария. Полученные продукты содержали также около 30 мас. %  $\text{MgO}_2$ . Более подробное исследование по синтезу и определению стабильности при хранении продуктов, получаемых по солевому способу, было проведено исходя из сернокислого магния авторами [34], которые также подтвердили, что эти продукты достигают постоянного состава при содержании около 30 мас. %  $\text{MgO}_2$ .

П. В. Казанецкий и И. И. Ломидзе [29] наблюдали, что если к свежеосажденному основному карбонату магния добавлять 30%-ный водный раствор перекиси водорода, то растворимость карбоната увеличивается в 40 раз по сравнению с водой. Точнее, карбонат заметно разлагается с выделением углекислого газа. После кратковременного нагревания на водяной бане нерастворимый осадок был отфильтрован, фильтрат доведен почти досуха. Осадок после промывания этиловым спиртом и этиловым эфиром и сушки показал состав, близкий к формуле  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,2\text{MgCO}_3$ , т. е. содержал 69 мас. %  $\text{MgO}_2$ . Пятьдесят лет спустя английская фирма «Лапорт» [35, 36] запатентовала этот способ получения перекисных препаратов магния. При действии 4—6-кратного избытка водных растворов перекиси водорода концентрации от 12 до 86 мас. % на основной карбонат магния с насыпным весом 0,15—0,3 г/см<sup>3</sup> при нагревании и с последующей сушкой при 90—135 °С можно получить продукты, содержащие от 20 до 60 мас. %  $\text{MgO}_2$ . Содержание перекиси магния в конечном продукте находится в прямой зависимости от концентрации исходной перекиси водорода.

Автором [14] при взаимодействии 30%-ного водного раствора перекиси водорода с раствором азотнокислого магния концентрации 2 г/100 мл в при-

сутствии 0,16N раствора натриевой щелочи и выдерживании раствора в течение 15 суток был получен осадок, который после промывания 30%-ным раствором перекиси водорода и этиловым эфиром и осушки в эксикаторе над фосфорным ангидридом при комнатной температуре отвечал эмпирическому составу  $\text{MgO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Автор [14] утверждает, что ему удалось удалить воду из этого препарата при нагревании в интервале температур 60—200 °С и получить препарат, содержащий 98,4 мас. %  $\text{MgO}_2$ , что нами не было подтверждено. Оба препарата кубической сингонии, полученные автором [14], подвергались им рентгеновскому анализу и якобы отличались по размеру параметра  $a$ , но, как будет изложено в соответствующем разделе о рентгеновском исследовании различных препаратов перекиси магния, и это не подтвердилось.

Сравнительно недавно авторы [17], также исходя из растворов нитрата магния и перекиси водорода, но в присутствии гидрата окиси аммония, а не натриевой щелочи провели синтез перекисного препарата магния. Данные химического анализа они не приводят, но, по-видимому, препарат был достаточно чистым для проведения рентгеновского анализа в целях проверки ранее опубликованных данных [11, 14]. Способ синтеза отличается от применяемого автором [14] тем, что смешивание исходных веществ проводили при определенном рН раствора, равном 6,5. Раствор выдерживали в контакте с осадком не две, а три недели, осадок сушили в токе кислорода при 300 °С или при 110—120 °С в течение 2 суток.

Если судить по составу конечного продукта, полученного авторами [28—36], солевой способ не представляет особых преимуществ по сравнению со способом, основанном на прямом взаимодействии гидроокиси магния с перекисью водорода. Однако в работах [14, 17] утверждается, что исходя из нитрата магния получены почти чистые препараты  $\text{MgO}_2$ . Однако в работах [37, 38] было установлено, что солевой способ в случае синтеза перекисей кальция, стронция и бария приводит к образованию более чистых продуктов, нежели при реакции соответствующих гидроокисей с растворами перекиси водорода. Поэтому авторами [39] была более подробно изучена возможность разработки солевого способа синтеза перекиси магния.

При выборе исходной соли следует учитывать, что в случае взаимодействия с гидроокисью аммония образующиеся по реакции (1) аммонийные соли довольно трудно удалимы путем промывания осадка перекиси магния водой, и, следовательно, желательно исходить из азотнокислого магния, так как при 20 °С растворимость азотнокислого аммония больше растворимости сульфата или хлорида аммония, соответственно 65,8; 42,8 [40, с. 217, 219] и 27,1 мас. % [41]. В случае взаимодействия с гидратом окиси натрия (так как растворимость при 20 °С солей, образующихся по реакции (1) — нитрата, хлорида и сульфата натрия — соответственно равна 46,7; 26,4 и 16,3 мас. % [40, с. 109, 118, 127]) также желательно было бы исходить из азотнокислого магния.

Применение азотнокислого магния выгодно и тем, что получающиеся при реакции со щелочами осадки гидроокиси содержат меньше неструктурной воды, нежели при использовании других солей [42-43]. Однако для окончательного выбора исходной соли авторы [39] посчитали целесообразным исследовать предварительно, как ведут себя исходные хлористый, сернокислый и азотнокислый магний по отношению к водным растворам перекиси водорода, что не было сделано предыдущими авторами, а также

исследовать, как ведет себя по отношению к растворам перекиси водорода хлористый аммоний, образующийся по реакции (1), о чем в литературе не было данных. Относительно сульфата аммония [44, 45] и сульфата натрия [46] известно, что при растворении в 30%-ном водном растворе перекиси водорода образуются пероксигидраты состава  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$ , а относительно  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [47],  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  [48] — что они не образуют солятов с перекисью водорода.

Исследование взаимодействия хлорида, сульфата и нитрата магния с перекисью водорода было тем более необходимо, что предварительные препаративные опыты синтеза перекиси магния по солевому способу показали, что получаемые осадки трудно фильтруются и при стоянии на воздухе превращаются в сметанообразную массу. Это могло быть вызвано образованием неустойчивых соединений исходных солей и солей, образующихся по реакции (1) с перекисью водорода.

В системе  $\text{MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  при 20 °C [39] с увеличением концентрации перекиси водорода растворимость хлористого магния несколько падает по сравнению с водой. В области концентрации 0—31 мас. % перекиси водорода твердой фазой является  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Исследовать эту систему при концентрации перекиси водорода >31 мас. % оказалось невозможным. При действии частично обезвоженной соли на перекись водорода наблюдалось разложение последней с выделением хлора. Например, исходя из раствора перекиси водорода концентрации 97 мас. % по истечении 2 ч в жидкой фазе оставалось лишь 9 мас. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом было установлено, что твердая фаза имела эмпирический состав  $\text{MgO}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{aq}$ . Возможно, что этот состав отвечает определенному химическому соединению — пероксихлориду магния. Подобное соединение было получено при действии эфирного раствора перекиси водорода на галогенэтилмагний (см. [56]), а соединение состава  $2\text{MgO}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{aq}$  было получено автором [5] при действии 15%-ного эфирного раствора перекиси водорода на оксихлорид магния состава  $2\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{aq}$ .

Хлористый аммоний, образующийся по реакции (1), не вступает во взаимодействие с растворами перекиси водорода. Твердой фазой системы  $\text{NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  при 20 °C [39] в интервале концентраций перекиси водорода 0—57 мас. % является хлористый аммоний, растворимость которого в смешанном растворителе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  несколько больше, чем в воде.

В системе  $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  [39] в области концентрации 0—29,52 мас. % перекиси водорода твердой фазой системы является  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Выше этой концентрации образуются твердые растворы семиводного и одноводного сернокислого магния. С возрастанием концентрации перекиси водорода растворимость сернокислого магния значительно понижается и при достижении концентрации 90,80 мас. % составляет лишь 0,55 мас.%. В области концентрации перекиси водорода 90,80—95,05 мас. % твердой фазой системы является  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , наличие которого было подтверждено рентгенографически.

В системе  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  [39] в области концентраций 0—38,55 мас. % перекиси водорода твердой фазой системы является шестиводный азотнокислый магний, а в области концентрации 41,08—53,15 мас. % — одноводный азотнокислый магний. При этом в первом из указанных интервалов концентрации перекиси водорода растворимость понижается по сравнению с растворимостью в воде, а во втором — снова увеличивается и несколько превышает значение растворимости в воде.

Основные выводы, которые вытекают из проведенного авторами [39] исследования в свете изыскания возможности использования солей магния в качестве исходных веществ для получения перекиси магния при взаимодействии их с растворами перекиси водорода в щелочной среде, следующие. Поскольку на основании системы  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$  [25] только при достижении равновесной концентрации перекиси водорода >30 мас. % состав твердой фазы отвечает формуле  $\text{MgO}_2$  и поскольку растворы хлористого магния и перекиси водорода могут сосуществовать при комнатной температуре только при концентрации перекиси водорода <30 мас. %, использовать хлористый магний для получения высокопроцентной перекиси магния по солевому способу невозможно. Поскольку сернокислый магний не оказывает значительного каталитического действия на разложение растворов перекиси водорода и не образует с ней неустойчивых солятов, при разработке солевого способа получения перекиси магния его следует предпочесть хлористому магнию. Единственной возможной помехой к получению устойчивых осадков является образование пероксигидратов сернокислого аммония или натрия, возникающих при реакции обмена сернокислого магния с гидроокисью аммония или натрия в среде перекиси водорода.

Азотнокислый магний также не оказывает значительного каталитического действия на разложение растворов перекиси водорода и не образует с ней неустойчивых солятов, но, в отличие от сернокислого магния, продукты его обмена с гидроокисью аммония или натрия, т. е. нитраты этих катионов, в среде перекиси водорода также не образуют с ней неустойчивых солятов. Поэтому для разработки синтеза перекиси магния через соли предпочтено должно быть отдано азотнокислому магнию. Однако многочисленными опытами синтеза с применением как сернокислого, так и азотнокислого магния авторами [39] были получены препараты, содержащие не более 60 мас. % основного вещества.

Из указанного выше следует, что применение солевого способа для получения препаратов с высоким содержанием перекиси магния нецелесообразно. Основная причина, препятствующая применению этого способа, заключается в том, что перекись магния, в отличие от перекисей кальция, стронция и бария [37, 38], не образует кристаллогидратов, а из растворов, содержащих соли магния, щелочи и перекиси водорода, она выпадает в виде мелкодисперсного осадка, способного увлекать большие количества трудноудаляемого маточного раствора. Если при получении перекиси магния из гидроокиси и перекиси водорода [25] осадок тоже увлекает маточный раствор, последний состоит только из воды и перекиси водорода, и трудность получения перекиси магния заключается в том, что, как было показано в работе [13], она разлагается при сушке под действием образующегося из маточного раствора водяного пара. В случае солевого способа разлагающими агентами перекиси магния при сушке являются не только водяной пар, но также непрореагировавшие до конца исходные соли, особенно хлористый магний, и все соли, образующиеся по реакции обмена, главным образом аммонийные соли.

#### Другие способы получения перекисных препаратов магния

Предложено получать перекисные препараты магния электролизом растворов магниевых солей. По данным патента [49], используется электролизер с диафрагмой. Анодное пространство заполняется 20%-ным водным раство-



ром хлористого магния. Анод угольный. Катодное пространство заполняется 20%-ным раствором хлористого магния в перекиси водорода. Катод платиновый. Напряжение на ячейке 6—7 В. Перекись магния образуется в катодном пространстве. Осадок после сушки содержит в среднем 40 мас. %  $\text{MgO}_2$ . По данным [50], предложено заполнять электролизер только водным раствором хлористого магния, а перекись водорода получать в катодном пространстве насыщением этого раствора кислородом при плотности тока на катоде 30 А/дм<sup>2</sup>. Электролитический способ, на наш взгляд, не представляет практической ценности, хотя заявитель патента [49] пишет, что, поскольку перекись магния употребляется в основном в медицине, предложенный способ обеспечивает получение препарата, лишенного вредных примесей. Электролитический способ, несомненно, связан с большими затратами, чем способ, основанный на взаимодействии перекиси водорода и окиси или гидроокиси магния, которые, как правило, вредных для здоровья примесей не содержат.

Я. Клейнберг [51] подверг электролизу раствор бромистого магния в жидком аммиаке в электролизере с платиновым катодом и магниевым анодом. Авторы пишут, что, по-видимому, образовавшийся синий раствор содержал перекись магния, но никаких конкретных данных не приводят. Авторы [52] получили препарат, содержащий 25 мас. %  $\text{MgO}_2$  в жидком аммиаке при  $-30^\circ\text{C}$  при реакции обмена аммиаката нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$  с надперекисью натрия или калия в соотношении 1 : 2 и 1 : 4 соответственно. Они считали, что в первой стадии реакции образовалась неустойчивая надперекись магния  $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ , а полученный препарат был результатом ее распада.

Теоретический интерес представляют работы авторов [53—55], исследовавших поведение растворов перекиси водорода по отношению к капельному ртутному электроду в присутствии некоторых катионов, и в частности  $\text{Mg}^{2+}$ . Было заявлено, что в определенном интервале pH могли бы протекать реакции:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OOH})_2$  или  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$  и последующая реакция  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{HO}-\text{Mg}-\text{OOH} + \text{OH}^-$ .

В статье [56] сообщалось, что перекись магния можно получить и при взаимодействии диэтилмагния с эфирным раствором перекиси водорода по уравнению реакции  $2\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{MgO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Если действовать эфирным раствором перекиси водорода на галогенэтилмагний, то реакция протекает по уравнению  $2\text{Hal}-\text{Mg}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Hal}-\text{Mg}-\text{O}-\text{O}-\text{Mg}-\text{Hal}$ .

О прямом присоединении кислорода к окиси магния с образованием перекиси известно следующее. Диссоциация  $\text{MgO}_2$  на окись и кислород при комнатной температуре является необратимой реакцией [8, 9]. Сообщалось [57], что перекись магния якобы должна образовываться при нагревании окиси магния в кварцевом сосуде в токе кислорода. Однако если учитывать значения термодинамических функций реакции  $\text{MgO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}_2$ , осуществление ее является весьма трудной задачей, и никто этим не занимался. Действительно, по [58], стандартная энтальпия образования перекиси магния из простых веществ равна  $-148 \pm 2$  ккал/моль, а значение свободной энергии равно  $-135,7 \pm 2,4$  ккал/моль. Стандартная энтальпия образования окиси магния из простых веществ равна  $-143,8 \pm 0,9$  ккал/моль, а значение свободной энергии  $-136,08 \pm 0,15$  ккал/моль. Следовательно, стандартная энтальпия реакции образования перекиси маг-

ния прямым присоединением кислорода к окиси магния равна  $-5,1$  ккал/моль, а свободная энергия 0,38 ккал/моль.

О некоторых явлениях, наблюдаемых при действии кислорода на окись магния в безэлектродном разряде, вызываемых, по-видимому, атомным кислородом, сообщено в работах [59—61]. Авторы [59] наблюдали следующее. При определенном давлении кислорода окись магния фосфоресцирует. Через минуту или две давление кислорода падает до 0,01 мм рт. ст. и разряд прекращается. Тогда в разрядную трубку вводили новую порцию кислорода и снова включали разряд. Оказалось, что окись магния способна адсорбировать объем кислорода, в несколько раз превышающий объем навески. Полученный продукт был белого цвета и отличался от исходной окиси магния отсутствием фосфоресценции. Авторы [60] наблюдали, что продукт взаимодействия окиси магния с кислородом в безэлектродном разряде вытесняет иод из раствора иодистого калия, а, согласно исследованию [61], смесь металлического магния и сернокислого свинца, подвергнутая действию безэлектродного разряда, реагирует по схеме  $\text{PbSO}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{PbS} + 2\text{MgO}_2$ . Авторы [62] при действии атомного кислорода, генерируемого в тлеющем разряде при давлении 0,5 мм рт. ст., на гидроокись магния получили препарат, содержащий  $\sim 4$  мас. %  $\text{MgO}_2$ .

Была предпринята попытка получить перекись магния при действии озона на окись магния. По этому вопросу авторы [63, 63а, 64] высказали неодинаковые взгляды. По данным [63], параллельно протекают две реакции. Первая состоит в образовании перекиси из озона и окиси, другой же, преобладающей, реакцией является каталитическое разложение озона на поверхности окиси. Последнего мнения придерживаются и авторы [63а], которые при изучении каталитического распада озона на поверхности окиси магния при 20—150 °C не обнаружили никакого изменения в ее химическом составе. Авторы [64] полагали, что образуется не перекись, а промежуточное соединение с иными свойствами — озонид, легче разлагающийся, чем перекись.

По данным [8, 9], при комнатной температуре при действии озона на окись магния наблюдается значительный прирост в весе навески, увеличивающийся с понижением температуры от комнатной до  $-80^\circ\text{C}$ . Получаемые препараты не реагировали с перманганатом калия в кислой среде, и, следовательно, в них перекись не содержалась. Они давали иодокрахмальную реакцию, однако не было выяснено, содержали ли они озонид магния или сорбированный озон. Лишь сравнительно недавно авторами [64а] было показано, что одним из продуктов конденсации атомов магния с озоном в азотной матрице при  $-259^\circ\text{C}$  являются молекулы  $\text{Mg}^+\text{O}_3^-$ , названные ими озонидом магния. В статье [64а] приведены данные ИК-спектра этих молекул, а в статье [65] — данные спектра комбинационного рассеяния и абсорбционного спектра в видимой области. Ранее в работе [66] продукту конденсации атомов магния с озоном в азотной матрице была ошибочно приписана формула  $\text{Mg}_3\text{O}_3$ . В более поздней работе [67] те же авторы впервые высказали предположение об образовании молекул  $\text{Mg}^+\text{O}_3^-$ .

#### Методика анализа перекисных препаратов магния

Препараты, получаемые при взаимодействии гидроокиси магния с перекисью водорода или через соли магния и растворы перекиси водорода и оснований, содержат активный кислород, связанный в виде перекиси



магния и перекиси водорода, окись магния, связанную в виде перекиси магния и гидроокиси магния, свободную воду и воду, связанную в виде гидроокиси магния. Кроме того, они могут содержать карбонат магния, если исходная окись не была достаточно тщательно прокалена и синтез и отбор проб для анализа не были проведены в инертной атмосфере. Перекись магния всегда содержит следы тяжелых металлов, сопутствующих исходным веществам, используемым для ее получения.

Анализ на содержание перекисными препаратами магния активного кислорода не представляет трудности, если придерживаться принятой методики определения его в кислой среде перманганатометрически [68]. Также не представляет трудности определение магния в виде пирофосфата по методике, описанной в любом руководстве по количественному анализу, или комплексометрически по [69]. Однако в последнем случае навеску препарата, содержащего  $MgO_2$ , необходимо растворять в водном растворе серной кислоты (1 : 4) и нагревать этот раствор для разложения перекиси водорода, образующейся при растворении перекиси магния. После добавления аммиака для нейтрализации кислоты и аммонийной буферной смеси титруют 0,2 N раствором трилона Б в присутствии индикатора черного эриохрома.

Для определения примеси карбоната использовать газометрическое определение нецелесообразно, так как при действии кислот углекислый газ выделяется совместно с кислородом перекиси магния. Ацидометрическое определение карбоната при совместном присутствии его с гидроокисью в перекиси магния дает заниженные результаты. В статье [70] описана методика определения карбоната в перекисях, основанная на гравиметрическом определении  $CO_2$  путем поглощения ее аскаритом после разложения навески 4 N раствором серной кислоты. Точность определения, по данным [70], колеблется в пределах 1—2%. Предложенная автором [70] методика в принципе не отличается от применяемой ранее методики, описанной в [71, 72] и более детально для перекисных препаратов магния — в [73].

Более сложным и малоразработанным является вопрос о прямом количественном определении воды в неорганических перекисных соединениях, и в частности в перекиси магния. В настоящее время общепринятого метода нет. Обычно при анализе перекисных соединений воду вычисляют по разности, подразумевая, что остальные составные части анализируемого вещества определены с достаточной точностью. В Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР на основании предположения, высказанного Дж. Митчелом [74], были предприняты попытки использовать для этой цели метод Фишера. Однако оказалось, что реактив Фишера обычного состава непригоден для определения воды в перекисях. Количество  $SO_2$ , рекомендованное Фишером, не обеспечивает полного связывания воды по уравнению реакции  $H_2O + J_2 + SO_2 + CH_3OH \rightarrow 2HJ + HSO_4CH_3$ .

Пиролитический метод прямого определения воды сопряжен с тем неудобством, что, как правило, при нагревании перекисного препарата до постоянного веса наряду с потерей воды наблюдается потеря активного кислорода. Пиролитический метод применим лишь в тех случаях, когда перекисное соединение, содержащее воду, трудно поддается гидролизу. Например, как упоминалось в предыдущих главах, пиролитическим методом Э. Б. Шёне [75] впервые с достаточной точностью определил содержание кристаллизационной воды в октагидратах перекисей кальция, стронция и бария.

Для прямого определения свободной воды или воды, связанной в виде

гидроокиси магния в перекисных препаратах магния, был разработан [73] вариант пиролитического метода, где учитывается изменение состава самой перекиси в процессе удаления воды. При этом основывались на данных дифференциально-термического анализа, приведенных в следующем параграфе.

#### Поведение перекиси магния эмпирического состава $MgO_2 \cdot aq$ при нагревании

Автором этой книги с сотрудниками изучалось поведение перекисных препаратов магния состава  $MgO_2 \cdot aq$  ( $aq = 0,45 \div 1$  моль  $H_2O$ ) при нагревании методом ДТА [16]. Как отмечалось в предыдущих разделах, речь идет о псевдогидратах. Характерная кривая нагревания препарата, например, состава  $MgO_2 \cdot 0,45H_2O$  приведена на рис. 23. Она характеризуется наличием эндотермического эффекта, начинающегося при 100 °С, который проходит через максимум при 140 °С, и экзотермического эффекта, начинающегося при 340 °С, который проходит через максимум при 375 °С. Первый эффект отвечает удалению воды, адсорбированной с маточным раствором. Но как видно из кривой выделения кислорода при обезвоживании, в пределах этого эффекта наблюдается и небольшое выделение кислорода. Это свидетельствует о том, что невозможно удалять сорбированную воду без частичного разложения перекиси магния.

Экзотермический эффект на кривой нагревания вряд ли отвечает распаду чистой перекиси магния, так как это не согласуется с энтальпией реакции  $MgO_2 \rightarrow MgO + \frac{1}{2} O_2 + 5,1$  ккал/моль из данных [58], приведенных в предыдущем разделе. Как мы видели при рассмотрении термического распада перекиси кальция, энтальпия реакции  $CaO_2 \rightarrow CaO + \frac{1}{2} O_2$  равна +5,85 ккал/моль [76], т. е. примерно такая, что у перекиси магния, однако эффект распада при 380 °С эндотермический, как и должно быть.

Для расшифровки экзотермического эффекта был синтезирован образец, содержащий 74,47 мас. %  $MgO_2$ , отвечающий эмпирической формуле  $MgO_2 \cdot H_2O$ . Его кривая нагревания подобна той, что изображена на рис. 23. Отдельные его навески выдерживались в сушильном шкафу, снабженном терморегулятором, при 115 °С (в пределах первого эффекта), при 200 и 250 °С и в печи, снабженной автотрансформатором, при 320, 360 и 375 °С (в пределах второго эффекта). Время выдержки 30 мин. После остывания в эксикаторе навески анализировались. Данные приведены в табл. 7 и на рис. 24, из которых можно заключить, что убыль активного кислорода идет плавно до 320 °С и претерпевает резкий скачок в интервале температур 320—360 °С, т. е. как раз в пределах экзотермического эффекта на кривой нагревания.

Таблица 7

Термическое разложение препарата состава  $MgO_2 \cdot H_2O$

$t, ^\circ C$	$MgO_2$ , мас. %	$t, ^\circ C$	$MgO_2$ , мас. %
20	74,47	320	57,60
115	70,93	360	2,10
200	66,90	375	0,0
250	61,70		

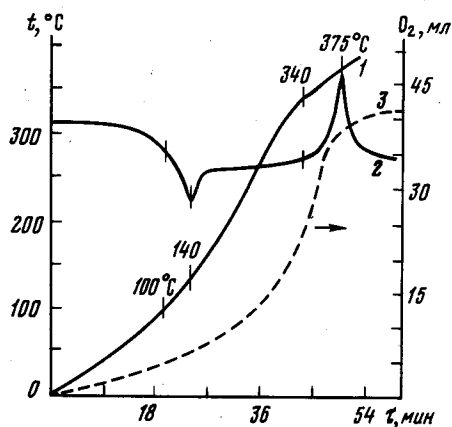


Рис. 23. Кривые нагревания препарата эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot 0,45 \text{H}_2\text{O}$   
1 — простая запись; 2 — дифференциальная запись; 3 — кривая выделения кислорода

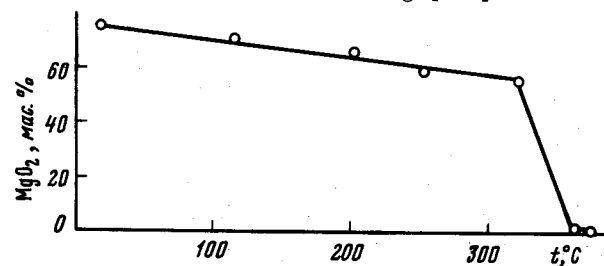


Рис. 24. Политерма разложения препарата эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При снятии политермы выделения кислорода (рис. 25) из этого же образца оказалось, что кислород начинает выделяться при 92 °С, а максимальное выделение его наблюдается выше 315 °С. Прямое определение воды в препарате при 110, 160, 360 и 450 °С показало, что не вся адсорбированная вода удаляется при 110 °С, как казалось бы по виду кривой нагревания. Она фактически удаляется при 260 °С. При 360 °С удаляется дополнительно 9,06 мас. % воды, что свидетельствует о том, что при этой температуре наряду с распадом перекиси магния имеет, по-видимому, место термическая диссоциация гидроокиси магния.

Все изложенное выше позволяет сделать следующий вывод. Эндотермический эффект на кривой нагревания (см. рис. 23) обусловлен частичным удалением адсорбированной маточной воды. При этом наблюдается некоторое разложение перекиси магния, обусловленное гидролизом ее водяным паром с образованием  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Удаление воды и образование  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  продолжает иметь место до 260 °С. Чистая  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  разлагается на  $\text{MgO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 410 °С [77], но в смеси с  $\text{MgO}_2$  разлагается при более низкой температуре. Следовательно, при нагревании препарата  $\text{MgO}_2 \cdot \text{aq}$  в пределах 360—375 °С протекают, по-видимому, следующие реакции:

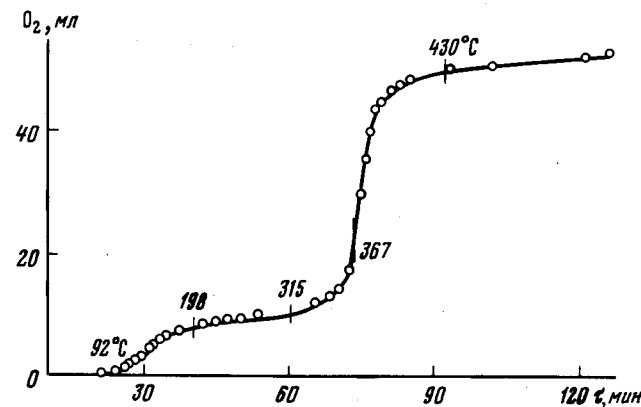
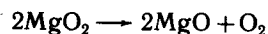
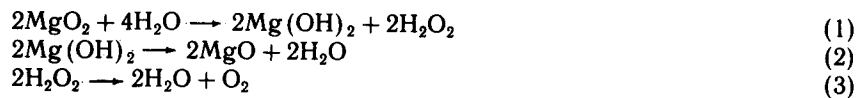


Рис. 25. Политерма разложения препарата эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

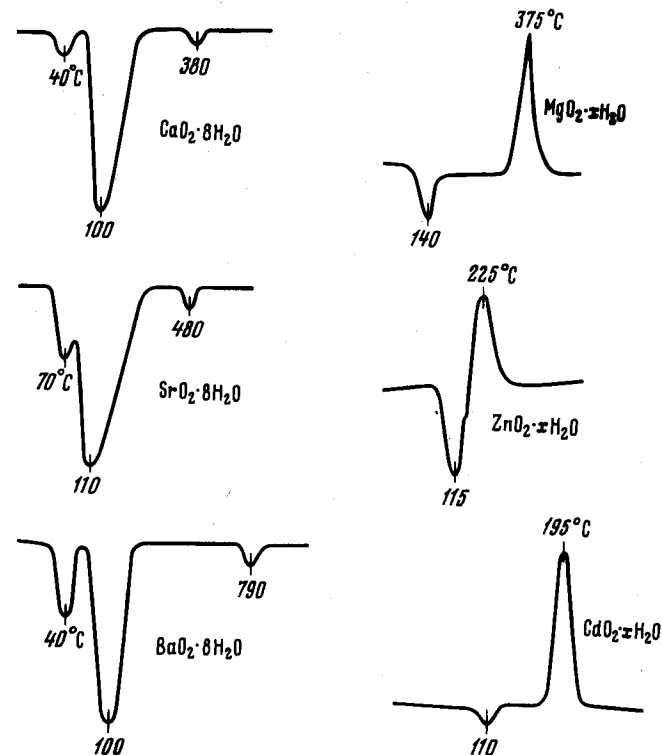


Рис. 26. Дифференциальные кривые нагревания октагидратов перекисей кальция, стронция, бария и препаратов эмпирического состава  $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )

Реакция (3) ответственна за экзотермичность эффекта. Другим возможным объяснением экзотермичности эффекта на кривой нагревания препаратов эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot \text{aq}$  является предположение о том [18, 19], что они построены по типу  $\text{HO}-\text{Mg}-\text{OOH}$ . Аналогичные кривые нагревания характеризуют перекисные соединения цинка и кадмия (рис. 26), для кото-

рых было предложено строение основной гидроперекиси. Этот вопрос будет рассмотрен в главе, посвященной этим соединениям. Здесь отметим, что при изучении термического разложения меченных по кислороду перекисных соединений магния, цинка и кадмия авторами [17а, 78] было показано, что препарат магния эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  разлагается при  $380^\circ\text{C}$  с разрывом перекисной связи в выделяющемся кислороде. Это заставляет предполагать, что химическое строение  $\text{MgO}_2$  сходно со строением перекисей подгруппы кальция, т. е. что их кристаллическая решетка состоит из ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{O}_2^{2-}$ . Спектр ПМР перекисного препарата магния при  $293^\circ\text{K}$  представляет собой две линии. Узкая интенсивная линия в центре спектра обусловлена протонами адсорбированной воды, так как при сушке образца интенсивность ее уменьшается. Форма второй линии в спектре при сушке или замораживании образца не изменяется. Эта линия, по-видимому, обусловлена сравнительно изолированными протонами, очевидно, в группах  $\text{OH}$ , а не в группах  $\text{OON}$ . Следовательно, препарат содержит примесь гидроокиси магния, а не соединение  $\text{OH—Mg—OON}$ .

Для перекисного препарата магния эмпирического состава  $\text{MgO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  была снята и термогравиметрическая кривая [14]. Потеря воды имеет место в интервале температур  $60\text{—}200^\circ\text{C}$ , активного кислорода — выше  $300$  и до  $450^\circ\text{C}$ .

#### Рентгеновское исследование перекисных препаратов магния

Первые рентгеновские исследования перекисных препаратов магния были выполнены в 1953 г. в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР автором этой книги с сотрудниками. В табл. 8 приведены значения интенсивностей и межплоскостных расстояний четырех препаратов, содержащих 65,8; 76,04; 86,4 и 86,6 мас. %  $\text{MgO}_2$ , и для сравнения — значения,

Таблица 8

Рентгеновские данные для препаратов перекиси магния

Номер образца	65,8% $\text{MgO}_2^{*1}$		76,04% $\text{MgO}_2^{*1}$		86,4% $\text{MgO}_2^{*1}$		86,6% $\text{MgO}_2^{*1}$	
	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	о. с.	2,42	о. с.	2,42	о. с.	2,41	о. с.	2,41
2	с.	2,10			с.	2,09	с.	2,10
3	ср.	1,98	ср.	1,99	ср.	1,99	ср.	
4	с.	1,70	с.	1,713	с.	1,70	с.	1,70
5	с.	1,46	с.	1,474	с.	1,48	с.	1,44
6	сл.	1,42			о. сл.	1,42	сл.	1,39
7			о. о. сл.	1,373				
8			о. сл.	1,345				
9			о. сл.	1,333			сл.	1,32
10	сл.	1,25			о. сл.	1,25	сл.	1,28
11	сл.	1,21			сл.	1,20		
12	о. о. сл.	1,10	о. сл.	1,11				
13	сл.	1,05			сл.	1,05		
14	ср.	0,942			ср.	0,945		
15	ср.	0,858			ср.	0,858		

\*<sup>1</sup> Данные автора монографии. \*<sup>2</sup> Данные Ваннерберга [11]. \*<sup>3</sup> Данные Алламаны [14].

полученные Н. Г. Ваннербергом [11] в 1959 г. для препарата валового состава  $\text{MgO}_2 \cdot 0,12\text{H}_2\text{O} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 61,75 мас. %  $\text{MgO}_2$ , а также значения, полученные в 1965 г. П. Алламаны [14] для препаратов, содержащих 86,4 мас. %  $\text{MgO}_2$  (что отвечает составу  $\text{MgO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) и 98,4 мас. %  $\text{MgO}_2$ . Второй, третий и четвертый препараты, изученные нами, можно было бы представить формулами  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}_2 \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ .

Для съемки рентгенограмм порошковые образцы помещали в капилляры из стекла пирекс, которые затем запаивали. Съемку производили в камере РКУ-86 на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  с никелевым фильтром. Таким же излучением пользовались авторы [11, 14]. Межплоскостные расстояния определяли по формуле Вульфа—Брегга, а для данных [11] — пересчетом значений  $10^4 \cdot \sin^2 \nu$ , приведенных в оригинале. Как видно из табл. 8, данные, полученные нами и автором [11], полностью совпадают. На основании этих данных было показано, что кристаллическая решетка перекиси магния относится к кубической сингонии с элементарной ячейкой типа пирита, для которой автор [11] дал уточненное значение параметра  $a = 4,839 \pm 0,007 \text{ \AA}$ , близкое к ранее найденному нами;  $Z = 4$ .

У Алламаны [14], в отличие от наших данных и данных [11], самая сильная линия не первая, а вторая. Кроме того, в оригинале работы [14] приведена одна линия ( $d = 1,499$  и  $hkl$  310), которая отсутствует у нас и у автора [11]. Эту линию мы опустили в табл. 8 как явно ошибочную. При  $hkl$  0, для законов погасания в пространственной группе пирита  $T_h^6\text{—Pa } 3$ , величина  $h$  должна равняться четному числу, а не трем.

П. Алламаны [14] подтвердил принадлежность  $\text{MgO}_2$  к кубической сингонии, но дал разные значения параметра  $a$  для препарата, содержащего 86,4 и 98,4 мас. % перекиси магния, что противоречит данным табл. 8, где значения интенсивностей, межплоскостных расстояний и  $hkl$  одинаковы для

61,75% $\text{MgO}_2^{*2}$			86,4% $\text{MgO}_2^{*3}$			98,4% $\text{MgO}_2^{*3}$		
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
о. с.	2,41	200	с.	2,44	200	с.	2,42	200
с.	2,15	210	о. с.	2,18	210	о. с.	2,115	210
ср.	1,97	211	ср.	1,985	211	ср.	1,985	211
с.	1,71	220	ср.	1,71	220	ср.	1,70	220
с.	1,46	311	ср.	1,467	311	о. с.	1,455	311
сл.	1,40	222						
сл.	1,34	230, 320						
о. о. сл.	1,21	400						
сл.	1,11	331						
о. сл.	1,05	421, 124						
ср.	0,948	431, 134						

препаратов, содержащих от 61,75 до 98,4%  $\text{MgO}_2$ . Приведенные в работе [14] значения параметра  $a$  (приближенные) равны для  $\text{MgO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  4,88 Å, а для  $\text{MgO}_2$  4,80 Å. Оба значения отличаются от значения, приведенного в работе [11], которое мы считаем более точным. Как отмечено выше, мы не могли воспроизвести синтез высокопроцентной перекиси магния по методике [14]. Разногласия в значениях параметра  $a$ , по-видимому, вынудили авторов [17] снова определить его; было найдено, в согласии с данными [11],  $a = 4,844$  [6].

Полученные рентгеновские данные ставят под сомнение предположение о том, что исследованные препараты с содержанием 76,04 и 86,4 мас. %  $\text{MgO}_2$ , которые формально можно было бы принять соответственно за моногидрат и полугидрат перекиси магния, действительно гидраты, а также заставляют усомниться в том, что первый из них, который формально можно было бы принять за основную гидроперекись магния  $\text{OH}-\text{Mg}-\text{OOH}$ , действительно является таковой.

### Физико-химические свойства перекиси магния

Препараты, содержащие перекись магния, белого цвета. Они диамагнитны. Но иногда при осушке на воздухе приобретают небольшой парамагнетизм, обусловленный наличием примеси надперекиси, образующейся по реакции  $3\text{MgO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{O}_2)_2$  [17]. Значение параметра  $a$  кубической кристаллической решетки  $\text{MgO}_2$  приведено в предыдущем параграфе. Рентгеновская плотность  $3,18 \text{ г/см}^3$  [17]. Расстояние  $\text{O}-\text{O}$  в  $\text{MgO}_2$ , по данным [11], равно 1,498 Å, а с учетом 1%-ной примеси надперекиси магния 1,494 Å, что находится в хорошем согласии со значением 1,487(5), приведенным в [17]. Значение энергии кристаллической решетки  $\text{MgO}_2$  875,7 ккал/моль, приведенное в [79], завышено. Более достоверно значение 802,2 [80]. Частота валентных колебаний связи  $\text{O}-\text{O}$  в  $\text{MgO}_2$  равна  $864 \text{ см}^{-1}$  [81].

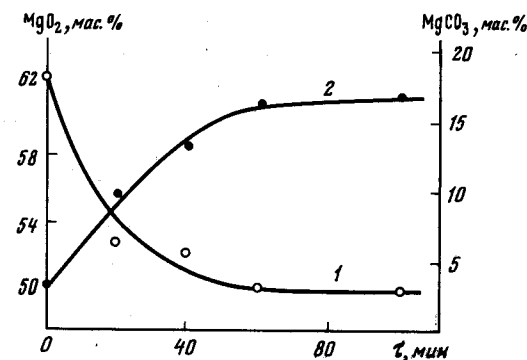
Из данных криоскопии перекисных препаратов магния [14] в эвтектической смеси  $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$  установлено, что в этой среде  $\text{MgO}_2$  диссоциирует на ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{O}_2^{2-}$ .

Из данных упругости диссоциации [8, 9], точность которых сомнительна, были рассчитаны значения  $\Delta H_{298} = -148,9 \pm 2 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta F_{298} = -135,7 \pm \pm 2,4 \text{ ккал/моль}$ .

### Реакционная способность перекисных препаратов магния

Реакционная способность перекисных препаратов магния по отношению к неорганическим, а также к органическим веществам изучена весьма поверхностно. Наблюдалось [82], что они разлагаются под действием влаги воздуха и на воздухе частично превращаются в карбонат. При  $37^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха 80% препарат, содержащий 50 мас. % перекиси магния, поглощает в течение недели 4,26% влаги и выделяет 1,2 мас. % кислорода [176]. Этот препарат практически нерастворим в воде, но со временем его суспензии гидролизуются. Например, 5%-ная суспензия препарата теряет через 5 ч 40% активного кислорода [176]. Пары аммиака также его разлагают. Перекись магния способна поглощать окись азота, но в меньшей степени, чем перекись бария, стронция и кальция [83].

Рис. 27. Убыль содержания  $\text{MgO}_2$  (1) и увеличение содержания  $\text{MgCO}_3$  (2) при взаимодействии перекиси магния с увлажненным  $\text{CO}_2$  при  $23^\circ\text{C}$



Для увеличения срока хранения препаратов перекиси магния рекомендованы некоторые стабилизаторы: люминал, уротропин, лимонная кислота, бруцин, персульфат калия и борная кислота [84, 85]. Выбор этих стабилизаторов имел чисто эмпирический характер.

Некоторые перекисные соединения щелочных металлов, в первую очередь надперекиси натрия и калия, используются [86] для регенерации состава воздуха, выдыхаемого человеком, вынужденным находиться и работать в изолированном от внешней среды помещении. Для улучшения эксплуатационных свойств надперекисей иногда к основной массе регенеративного средства добавляют небольшой процент других перекисей или гидроокисей. Чтобы судить о возможности использования перекисных препаратов магния в качестве такой добавки автором этой книги с сотрудниками была изучена кинетика поглощения увлажненного углекислого газа и выделения кислорода препаратом, содержащим 62,13 мас. %  $\text{MgO}_2$ , 23,85 мас. %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 3,30 мас. %  $\text{MgCO}_3$  и 10,72 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ . Опыты, проведенные при полном насыщении газо-воздушной смеси водяным паром, при  $23^\circ\text{C}$  и при скорости подачи  $\text{CO}_2$  около 2 л/ч, показали (рис. 27), что перекисный препарат магния плохо отдавал кислород и поглощал углекислый газ, по-видимому, за счет значительной примеси гидроокиси, содержащейся в нем.

В предыдущем параграфе, посвященном физико-химическим свойствам перекиси магния, упоминалось, что перекисные препараты магния при осушке приобретают небольшой парамагнетизм, обусловленный образованием примеси надперекиси магния  $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ , характеризующейся наличием молекулярного иона  $\text{O}_2^-$ , ответственного за парамагнетизм. Автор [11] сообщил, что эта примесь порядка 1 мас. %.

В Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР была впервые показана возможность образования надперекиси магния при действии озона, растворенного во фреоне-12, на суспензию перекисного препарата магния в той же среде при  $-85$  до  $-65^\circ\text{C}$  [87, 88]. Полученные препараты содержали до 54,4 мас. %  $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ , что позволило установить [89] предел ее термической устойчивости, равный  $-35^\circ\text{C}$ , и параметры ее ромбической (в гексагональных осях) кристаллической решетки:  $a_{\text{гекс}} = 11,44 \text{ Å}$ ;  $a_{\text{ромбоздр}} = 7,88 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 93^\circ\text{C}$ . Для  $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$   $g_{\perp} = 2,001$ ;  $g_{\parallel} = 2,057$ .

Авторы [64а] показали возможность существования молекул  $\text{Mg}^+\text{O}_2^-$  с характеристическими частотами  $681$  и  $426 \text{ см}^{-1}$ . Они образуются при конденсации атомов магния и молекул озона в азотной матрице при  $-259^\circ\text{C}$ .

## Применение перекисных препаратов магния

Химической промышленностью ряда стран выпускаются продукты, известные под названием «тяжелой», «полутяжелой» и «легкой» перекиси магния, содержащие от 12 до 50 мас. %  $MgO_2$ . Препараты, содержащие от 1 до 25 мас. %  $MgO_2$ , находят в основном применение в медицине и известны под названием «гопоган» и «озовит».

Химическая промышленность СССР выпускает в небольших количествах (порядка 300—400 кг в год) продукт, содержащий в среднем 25 мас. %  $MgO_2$ , что удовлетворяет требованиям советской фармакопеи, согласно которой содержание  $MgO_2$  не должно быть ниже 15 мас. %.

В медицине препараты, содержащие перекись магния, применяются для дезинфекции желудочно-кишечного тракта, при повышенной кислотности, для лечения ряда болезней обмена и кетонурии, для регулирования пищеварения [90—98]. Целебное действие этих препаратов основано на том, что перекись водорода, образующаяся при реакции перекиси магния с соляной кислотой, содержащейся в желудочном соке, препятствует брожению. Они также успешно могут применяться в случае отравления светильным газом [99].

Перекись магния входит также в состав ряда антисептических мазей, присыпок и зубных паст [100—102].

Исследования, относящиеся к началу настоящего столетия [82], показали, что перекись магния является прекрасным бактерицидным средством и могла бы найти применение для обеззараживания воды в полевых условиях. Бактерицидные свойства являются вообще характерными для всех перекисных соединений, но перекись магния, обладающая свойствами слабого основания, представляет в этом отношении больший интерес. Для обеззараживания в полевых условиях применяются таблетки, состоящие из смеси перекиси магния и лимонной кислоты или виннокислой соли. Например, при введении такой таблетки, содержащей около 0,1 г перекиси магния, в 150 мл воды, зараженной тифозными бактериями, по истечении получаса погибало 2,25 млн. бактерий. Такое же количество бактерий погибало в течение 1 мин при введении двух таблеток. Введение полтаблетки приводило к гибели бактерий через 24 ч. Тифозная культура, содержащая 4380 бактерий в 1 мл, обеззараживалась в течение 5 мин при введении 2 г препарата, содержащего 28 мас. %  $MgO_2$ .

Для очистки воды также рекомендовано использовать [103] перекись магния, предпочтительно нанесенную на силикагель и окись алюминия.

Препараты, содержащие перекись магния, применяют в резиновой промышленности в качестве активаторов процесса вулканизации каучука  $C-R-S$  ортохлорбензотрихлоридом [104], вулканизации эластомеров, содержащих свободные карбоксильные группы [105], вулканизации этилхлоридинового каучука [106]. Перекись магния используется также для увеличения стабильности ненасыщенных полиэфирных смол [107, 108] и иницирования процесса их отвердевания [109]. Добавки перекиси магния способствуют процессу полимеризации стирола [110] и сополимеризации акрилата каля и акриламида [111]. Перекись магния является ускорителем ртутной эмульсификации ланолина [112].

Добавки перекиси магния оказывают положительное действие на ряд процессов органического синтеза, например для ингибирования образования нежелательных примесей при получении гидроперекиси кумила при окисле-

нии кумола кислородом воздуха [113], для увеличения выхода гамма-гексана при хлорировании бензола, а также для получения 1-гексен-3-ин-5-она при окислении 1-гексен-3-ин-5-она в хлористом этилене [114].

Добавки 25%-ной перекиси магния к раствору растворимых силикатов из расчета 1 г на 10 г раствора способствуют освобождению этих растворов от примесей железа [115].

Обработка металлических поверхностей, особенно котлов, водным раствором, содержащим фосфат натрия и перекись магния, с pH 6—8 приводит к образованию пленки, препятствующей коррозии [116].

Перекись магния может быть использована для формирования оксидного катода люминесцентных ламп [117].

Очистка газовых смесей от окислов азота [83] и формальдегида [118] может быть успешно осуществлена препаратами, содержащими перекись магния.

Продукты, содержащие перекись магния, применяются за рубежом также и как белящее вещество, например для хлопка. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с растворами перекиси водорода.

Добавки перекиси магния в почву способствуют прорастанию семян [119].

Перекись магния может быть использована в качестве источника кислорода в металлургии и пиротехнике [119].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Weltzien C. — Jahresber. Chem., 1866, S. 107; Bull. Soc. chim. France, 1866, t. 5, p. 322—324; Compt. rend., 1866, t. 62, p. 640—642.
2. Курилов В. В. — В кн.: 8-й съезд естествоиспытателей и врачей. СПб., 1890, отд. 3. Химия, с. 100—105.
3. Пат. 107231 (Германия)/R. Wagnitz.
4. Prudhomme B. — Compt. rend., 1891, t. 112, p. 1374.
5. Carrasco O. — Gazz. chim. ital., 1909, vol. 39, p. 47—58.
6. Пат. 171372 (Германия)/F. Merk.
7. Křepelka H., Cervinka J. — Časopis Českosl. Lekarniastva, 1926, vol. 6, p. 153—169.
8. Blumenthal M. — Roczn. Chem., 1933, vol. 13, p. 5—15.
9. Centnerszwer M., Blumenthal M. — Bull. Intern. Acad. Pol. Sci. Série A, 1935, p. 540—550.
10. Rico M. — An. Real Acad. Farm. Madrid; цит. по: С. А., 1948, N 9083.
11. Vannerberg N. G. — Ark. Kemi, 1959, vol. 14, p. 99—105.
12. Вольнов И. И. — Докл. АН СССР, 1954, т. 94, с. 477—479.
13. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. прикл. химии, 1958, т. 31, с. 1597—1599.
14. Allamagny P. — Rev. chim. minérale, 1965, t. 2, p. 648.
15. Латышева Е. И. Синтез и определение физико-химических свойств перекисных соединений магния: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1969.
16. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 13—18.
17. Kjekshus A., Rakke T. — Acta Chem. Scand., 1979, vol. A33, p. 617—620.
- 17а. Луненок-Бурмакина В. А., Куприй В. З. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2331—2334.
- 17б. FMC Corp. Bull., 1959, N 7, p. 2.
18. Moles E. — Rev. Iby, Madrid, 1946, p. 1—10; цит. по: С. А., 1947, N 6670.
19. Pierron P. — Bull. Soc. chim. France, 1949, p. 754; 1950, p. 291.
20. Vannerberg N. G. — Ark. Kemi, 1956, vol. 10, p. 455.
21. Фокина Е. А. Каталитическое разложение водных растворов перекиси водорода на окиси магния: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1952.

22. D'Ans J., Mattner A. — Angew. Chem., 1952, Bd. 64, S. 448—452.
23. Wright M., Rideal K. — Trans. Faraday Soc., 1933, vol. 29, p. 530.
24. Макаров С. З., Вольнов И. И. — Изв. АН СССР, ОХН, 1954, с. 765—769.
25. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорг. химии, 1966, т. 11, с. 2836—2839.
26. Feitknecht W. — Helv. chim. acta, 1959, vol. 42, p. 107—110.
27. А. с. 465378 (СССР)/И. И. Вольнов, Е. И. Латышева; Оpubл. в Б. И., 1975, № 12.
- 27а. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — В кн.: Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений/Под ред. И. И. Вольнова, А. Я. Блума. Рига: РПИ, 1974, с. 14—15.
- 27б. Макаров С. З., Григорьева Н. К. — Изв. АН СССР, ОХН, 1958, с. 1289—1291.
- 27в. Макаров С. З., Арнольд Т. И. — Там же, с. 1407—1410.
- 27г. Макаров С. З., Григорьева Н. К. — Там же, 1959, с. 9—14.
28. Haass R. — Chem. Ber., 1884, Bd. 17, S. 2254—2256.
29. Казанецкий П. В., Ломидзе И. И. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1914, т. 46, с. 1115—1119.
30. Пат. 168271, 179781 (Германия)/A. Krause.
31. Пат. 222401 (Германия)/Chemische Werke Kirchoff.
32. Пат. 310193 (Германия)/H. Trump.
33. Hommeier K. — Apoth. Ztg., 1902, Bd. 17, S. 697—698.
34. Ruff O., Geisel E. — Berichte, 1904, Bd. 35, S. 3683—3690.
35. Пат. 1524638 (Франция)/Laporte Chemicals Ltd.
36. Пат. 1287024 (Англия)/A. Hilden, J. Harris.
37. Макаров С. З., Григорьева Н. К. — Журн. прикл. химии, 1959, т. 32, с. 2184—2187.
38. Григорьева Н. К., Арнольд Т. И., Макаров С. З. — В кн.: Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 94—99.
39. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. прикл. химии, 1970, т. 15, с. 552—558.
40. Справочник растворимости. Бинарные системы/Под ред. В. В. Кафарова. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, кн. 1, с. 217, 219.
41. Seidell A. Solubility of inorganic compounds. N. Y.: Van Nostrand, 1940, p. 1078.
- 42-43. Чалый В. П., Зоря В. Г., Макарова З. Я. — Журн. неорг. химии, 1965, т. 10, с. 265—270.
44. Willstaeter R. — Chem. Ber., 1903, Bd. 36, S. 1828.
45. Pani S., Terrey H. — J. Chem. Soc., 1955, p. 3056.
46. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорг. химии, 1959, т. 4, с. 2143—2147.
47. Блюм Р. — Вопросы ракетной техники, 1951, вып. 1, с. 127.
48. Floyd J. D., Gross P. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 1435—1440.
49. Пат. 151159 (Германия)/F. Hinz.
50. Пат. 2091129 (США)/F. Hinz.
51. Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 1243—1245.
52. Schechter D. L., Kleinberg J. — Ibid., 1954, vol. 76, p. 3296—3299.
53. Hausswizth J., Bregeon B. — Electrochim. acta, 1966, vol. 11, p. 267—275.
54. Bregeon B., Bernard M. — J. chim. phys., 1970, vol. 67, p. 715—721.
55. Bregeon B., Carrecu J. — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 2843—2848.
56. Ebler E., Krause R. — Ztschr. anorg. Chem., 1911, Bd. 71, S. 150.
57. Keghel M. de. — Rev. chim. pure et appl., 1912, t. 15, p. 363.
58. Coughlin J. P. — Bull. Bur. Mines (Washington), 1954, N 542, p. 28—29.
59. Thomson J. — Proc. Phys. Chem., 1927, 1928, vol. 40, p. 88—96.
60. Schumb W., Hunt H. — J. Phys. Chem., 1930, vol. 34, p. 1922—1925.
61. Bhatnagar K. — J. Indian Chem. Soc., 1927, vol. 5, p. 379—382.
62. Вольнов И. И., Чамова В. Н. — Журн. неорг. химии, 1962, т. 12, с. 2253—2254.
63. Bayer A., Villiger V. — Chem. Ber., 1902, Bd. 35, S. 3038—3042; 1912, Bd. 45, S. 220—225.
- 63а. Schwab G. M., Hartmann G. — Ztschr. phys. Chem., Neue Folge, 1956, Bd. 6, S. 60—70.
64. Manchot E., Kampschulte W. — Berichte, 1907, Bd. 40, S. 4987—4990.
- 64а. Andrews L., Prochaska E. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, p. 556—563.
65. Ault B., Andrews L. — J. Mol. Spectrosc., 1977, vol. 65, p. 437—445.
66. Spoliti M., Nunziante Cesaro S. — J. Mol. Struct., 1973, vol. 19, p. 563.
67. Spoliti M., Nunziante Cesaro S. — Ibid., 1975, vol. 26, p. 442.
68. Mattner J., Mattner R. — Fresenius Ztschr. analyt. Chem., 1951, Bd. 134, S. 524—527.
69. Пришбл Р. Комплексоны в химическом анализе: Пер. с чешск. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 269.
70. Villange M. — Chim. analyt., 1960, t. 46, p. 608—612.
71. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. неорг. химии, 1956, т. 1, с. 1937—1940.
72. Вольнов И. И., Латышева Е. И. — Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, с. 242—244.
73. Латышева Е. И. Синтез и определение физико-химических свойств перекисных соединений магния: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1969.
74. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия/Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 257.
75. Schoene E. Ueber die Dioxyde des Bariums, Strontiums und Calciums. Moskau: Buchdruckerei der Kaiserlichen Universität, 1866. 12 S.
76. Coughlin J. P. — Bull. Bur. Mines (Washington), 1954, N 542, p. 14.
77. Курников Н. С., Черных А. А. — Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1926, с. 485—487.
78. Куприй В. З. Исследование механизма реакций разложения перекисей металлов, пероксосолей серы и бора и некоторых пероксигидратов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1970.
79. Ashcroft J., Berch G. Inorganic thermodynamic. N. Y.: Van Nostrand, 1973, p. 40.
80. D'Orazio A. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 2558—2560.
81. Eysel H. H., Thym E. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97—102.
82. Forreger R. von. — J. Chem. Soc. Industries, 1906, vol. 25, p. 298.
83. Yasuoka T., Mitsuzawa S. — Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industrial Chemistry), 1978, p. 1032—1036; Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, vol. 52, p. 2287—2289.
84. А. с. 93081. (СССР)/С. А. Булгач; Оpubл. в Б. И., 1951, № 12.
85. Катц А. М. — Укр. хим. журн., 1930, т. 5, с. 225—226.
86. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 159 с.
87. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н., Латышева Е. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 513—516.
88. Вольнов И. И., Токарева С. А., Белевский В. Н., Латышева Е. И. — В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: Наука, 1975, с. 110—117.
89. Бакулина В. М., Токарева С. А., Латышева Е. И., Вольнов И. И. — Журн. структур. химии, 1970, т. 11, с. 158—159.
90. Dienst F. — Arch. Verdaunugs, 1926, Bd. 38, S. 325; цит. по: Chem. Zbl, 1927, Bd. 2, S. 102.
91. Sagtetter C. — Chem. Ztg., 1934, Bd. 58, S. 939—940.
92. Medvesek L. — Farm. Vestnik, 1961, vol. 12, p. 97.
93. Пат. 293025 (Голландия)/Centromit Co.
94. Berka M. — Casopis Ceskeho Lekarnestva, 1949, vol. 62, p. 91—93.
95. Dobos-Konyo Z. — Gyogyszereszet, 1976, vol. 20, p. 292—295.
96. Заявка 2029403 (Франция)/J. Breive.
97. Pastia A. — Rev. med.-chir. (Romania), 1978, vol. 82, p. 123—125.
98. Kassem A. — Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ., 1971, vol. 10, p. 167—185.
99. Kottek H. — München Med. Wiss., 1921, Bd. 9, S. 1396.
100. Пат. 1677430 (ФРГ)/K. Scheller.
101. Пат. 2643410, 2643411 (Франция)/J. J. Goupil.
102. Пат. 7842446 (Япония)/K. Sato.
103. Заявка 2201880 (Франция)/F. Lino.
104. Sturgis J. — Ind. Engng Chem., 1947, vol. 39, p. 64—67.

105. Пат. 1021406 (Англия)/Int. Latex Corp.
106. А. с. 395405 (СССР)/О. П. Галанов; Опубл. в Б. И., 1973, № 35.
107. Пат. 117870 (ФРГ)/Phoenix Gummiwerke A. G.
108. Пат. 1713600 (СССР)/М. Stepita.
109. Пат. 66956 (ПНР).
110. *Nokata T.* — *Kogyo Kagaku Zasshi* (J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.), 1964, vol. 68, p. 858—861; Пат. 1379226 (Франция).
111. *Каргин В. А., Плате Н. А.* — *Высокомолек. соед.*, 1964, т. 6, с. 2040—2045.
112. *Комиссарчук А. А.* — *Фармацевт. журн.*, 1967, т. 22, с. 51—56.
113. *Tsuoda J.* — *Kogyo Kagaku Zasshi* (J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.), 1959, vol. 62, p. 1555—1557.
114. *Саркисян Ш. О.* — *Арм. хим. журн.*, 1973, т. 23, с. 817—821.
115. Пат. 840039 (Англия)/Unliver Ltd.
116. Пат. 7413145 (Япония)/K. Hisamoto.
117. А. с. 319972 (СССР)/Т. Г. Арянина; Опубл. в Б. И., 1971, № 33.
118. *Yasuoka T., Mitsuizawa S.* — *Nippon Kagaku Kaishi* (J. Chem. Soc. Japan. Chemistry and Industrial Chemistry), 1978, p. 1718—1722.
119. Рекламный проспект фирмы INTEROX. IX PER 25 M. Magnesium peroxide 25%. 4р.

## ЧАСТЬ ПЯТАЯ

### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ IВ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### Глава I

#### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

##### Способы получения перекисных соединений цинка

В 1818 г. Л. Тенар [1] впервые получил перекисное соединение цинка при растворении окиси цинка в так называемой «окисленной кислоте», смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода, с последующей обработкой раствора едкой щелочью. Весь процесс проводился при охлаждении. Перекисное соединение цинка осаждалось в виде гидрата студнеобразного вида. После высушивания оно имело желтоватый цвет и при комнатной температуре выделяло небольшое количество кислорода.

В работе [2] Л. Тенар предложил новый способ приготовления перекисного соединения цинка, заключающийся в обработке гидроокиси цинка водными растворами перекиси водорода. Полученному таким способом продукту он придал состав  $Zn_2O_3$ .

С того времени и по сей день были проведены многочисленные исследования по получению перекиси цинка, но, как мы увидим, никому не удалось получить ее в чистом и безводном состоянии и всесторонне охарактеризовать ее.

Перекисные соединения цинка получали следующими четырьмя способами: 1) при взаимодействии окиси цинка с водными растворами перекиси водорода по уравнению реакции  $ZnO + H_2O_2 \rightarrow ZnO_2 + H_2O$ ; 2) при взаимо-

действии гидроокиси цинка с теми же растворами по уравнению реакции  $Zn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow ZnO_2 + 2H_2O$ ; 3) при взаимодействии растворов солей цинка, перекиси водорода и щелочей по уравнениям реакций  $ZnSO_4 + 4NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$ ,  $[Zn(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O + H_2O_2 \rightarrow ZnO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O + 2NH_4OH$ ; 4) при взаимодействии цинк-этила с растворами перекиси водорода по уравнению реакции  $2Zn(C_2H_5)_2 + 3H_2O_2 \rightarrow 2ZnO_2 \cdot 0,5H_2O + 4C_2H_6 + \frac{1}{2}O_2$ .

Обстоятельный обзор всех работ, опубликованных по 1950 г., был составлен Л. В. Ладейновой [3]. На основании этого обзора в табл. 9 приведена сводка авторов, работавших с перекисными соединениями цинка, способов, которыми они пользовались для их получения, и формул, которые они приписали полученным ими продуктам. Под номером 15 в таблице приведены составы перекисных соединений цинка, по данным Л. В. Ладейновой [3, 4], полученным графической экстраполяцией при исследовании растворимости в системе  $Zn(OH)_2-H_2O_2-H_2O$  методом «костатков» Скрейнемакенса. Таблица весьма наглядно показывает, насколько противоречивы и разнобразны литературные данные по перекисным соединениям цинка, опубликованные со дня их открытия и до 1959 г., т. е. за период примерно 140 лет.

Что касается правомерности метода, использованного автором [3, 4], то ее можно оспаривать, так как применение метода «костатков» Скрейнемакенса для определения состава твердых фаз в данном случае не могло привести к надежным результатам. Образующиеся в системе студнеобразные осадки, как видно из треугольных диаграмм состояния по Розебому, приведенных в работе [4], были плохо отжаты, и фигуративные точки «костатков» удалены поэтому от фигуративных точек предполагаемых автором [4] соединений. Это ставит под сомнение достоверность их состава.

В более поздней работе при изучении систем  $NaOH-H_2O_2-ZnCl_2$  [18] и  $NH_3-H_2O_2-ZnCl_2$  [19] методом «индифферентного компонента» была показана возможность образования фаз состава  $ZnO_2 \cdot ZnO$  и  $6ZnO_2 \cdot 3ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ .

Авторы [20] утверждают, что при реакции окиси цинка с перекисью водорода примерно 60% окиси переходит в перекись. В большей степени реакция проходит на поверхности окиси. Этот способ описан в ряде патентов [21—32].

Одна из прописей для получения перекисного препарата цинка из растворов солей, перекиси водорода и аммиака приведена в работе [33].

К 5 г сульфата цинка добавляют от 5 до 80 мл 15 N водного раствора аммиака. Затем при комнатной температуре добавляют 60 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода. В результате реакции температура самопроизвольно повышается до 80 °С. Подогревают раствор до 100 °С и выдерживают при этой температуре в течение 15 ч. После отделения осадка фильтрованием его сушат при 52 °С в течение 2 ч при остаточном давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст. Состав осушенного продукта  $ZnO_{1,65}$ .

Несколько прописей для получения препарата, близкого к псевдополугидрату перекиси цинка, приведено в статье [34]. В работе [35] предлагают проводить осаждение перекиси цинка из растворов нитрата, перекиси водорода и аммиака при pH, равном 6,5, и сушить осадок двое суток при 160 °С в токе кислорода.

В патенте [36] рекомендуют получать перекисные препараты цинка при взаимодействии 100 мл 10%-ного раствора перекиси водорода при 40 °С



Таблица 9

Составы перекисных препаратов цинка, полученных с 1818 по 1959 г.

Номер п/п	Формула	Способ получения *	Автор	Год	Литература
1	$Zn_2O_3$	2,3	Л. Тенар	1818	[1, 2]
2	$Zn_5O_8 \cdot Zn_3O_5$	2,3	Р. Гасс	1884	[5]
3	$ZnO_2 \cdot Zn_3(OH)_2$	2	В. В. Курилов	1889	[6]
4	$Zn_4O_4 \cdot H_2O \cdot 3H_2O_2$	2	Р. Форкран	1902	[7]
	$ZnO \cdot H_2O \cdot H_2O_2$	2	»	1902	[7]
	$Zn_3O_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O$	2	»	1902	[7]
	$Zn_3O_3 \cdot 2H_2O$	2	»	1902	[7]
5	$3ZnO_2 \cdot Zn(OH)_2$	3	А. Эйкман	1905	[8]
6	$ZnO_2 \cdot H_2O$	3	П. В. Казанецкий	1910	[9]
7	$10ZnO_2 \cdot 4ZnO \cdot 5H_2O$	3	И. С. Телетов	1911	[10]
8	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$	4	Е. Еблер, А. Краузе	1911	[11]
9	$Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$		О. Карраско	1911	[12]
10	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$	3	Е. Ризенфельд	1914	[13]
11	$Zn_2O \cdot (OH) \cdot Zn(OOH)$	3	Ф. Сейстром	1917	[14]
	$Zn_2O \cdot (OOH) \cdot Zn(OOH)$	3	»	»	[14]
12	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$	2	Ж. Гонье	1938	[15]
13	$ZnO_2 \cdot H_2O$ или $Zn(HOO) \cdot Zn(OH)$	2	Е. Молес	1946	[16]
14	$Zn(HOO)Zn(OH)$	2	П. Пиеррон	1950	[17]
15	$ZnO_2 \cdot 2H_2O$ ; $ZnO_2 \cdot 1,5H_2O$ ; $ZnO_2 \cdot H_2O$ ; $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ ; $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O_2 \cdot H_2O$ ; $ZnO_2 \cdot H_2O_2$ ; $ZnO_2 \cdot 2H_2O_2$ ; $ZnO_2$	2	Л. В. Ладейнова	1957	[4]

\* Описание см. в тексте.

в течение 6 ч с 10 г основного карбоната цинка. Конечный продукт содержит около 70 мас. %  $ZnO_2$ .

В статье [37] и диссертации [38] утверждается о возможности получения безводной перекиси цинка по реакции  $ZnF_2 \cdot 4H_2O + H_2O_2 \rightarrow ZnO_2 + 2HF + 4H_2O$ , но никаких данных в поддержку этого утверждения в этих работах не приводится. Несмотря на это, сам факт получения перекисного соединения из солей без участия щелочи или аммиака, т. е. минуя стадию образования гидроокиси, представляет известный интерес.

Предложено получать перекисные препараты цинка электролизом [39, 40]. Электролитом в анодном пространстве служит раствор хлористого цинка, а в катодном пространстве — тот же раствор с добавкой перекиси водорода. Электроды платиновые.

Препараты, содержащие до 70 мас. % перекиси цинка, образуются также при взаимодействии нитрата цинка, растворенного в жидком аммиаке, с надперекисью натрия или калия [40а].

Впервые в Советском Союзе перекись цинка в промышленном масштабе была получена в годы Великой Отечественной войны [41]. Окись цинка растворяли в соляной кислоте и аммиаком осаждали гидроокись цинка.

После тщательной отмывки ионов хлора осадок обрабатывали 28%-ным раствором перекиси водорода, отделяли от маточника фильтрованием и высушивали при 60—70 °С. Конечный продукт содержал 63—65 мас. %  $ZnO_2$ .

Позже авторы [42] разработали способ получения перекисных препаратов цинка, заключающийся в следующем. Порошкообразную или тестообразную гидроокись цинка, свободную от карбонатов, вводили в воду для получения суспензии. При перемешивании тонкой струей вливали 30%-ный раствор перекиси водорода в количестве, необходимом для создания концентрации перекиси водорода, равной 5 мас. %. После двухчасового перемешивания массу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в вакууме при 80—90 °С. Продукт, полученный как в лабораторных, так и в укрупненных заводских условиях, содержал около 76 мас. %  $ZnO_2$ .

В патенте [42а] рекомендуют получать перекись цинка и перекиси щелочноземельных металлов из безводных гидроокисей или их гидратов и 30—70%-ных растворов перекиси водорода. Суспензию энергично перемешивают при охлаждении в емкости с ротационным насосом или в скребковом смесителе и через 0,5—5 мин направляют в распылительную сушилку.

### Физико-химические свойства перекиси цинка

Из табл. 10 видно, что многие авторы [4, 11, 13, 15—17] считали возможным существование соединений состава  $ZnO_2 \cdot x H_2O$  ( $x = 0,5 \div 1$ ), т. е. таких же псевдогидратов, как мы видели в случае перекиси магния.

Н. Г. Ваннерберг, который исследовал перекисные препараты цинка, близкие по составу к формуле  $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ , полученные как из растворов нитрата, перекиси водорода и аммиака, так и из окиси, гидроокиси цинка и растворов перекиси водорода, методом ИК-спектроскопии показал [43], что найденные значения частот валентных колебаний связи  $O—H$  250 и 500  $cm^{-1}$  указывают на наличие слабых водородных связей. Если бы имелся в наличии настоящий гидрат, значения частот, как, например, для соединения  $SrO_2 \cdot 8H_2O$ , должны были бы быть примерно равными 3330 и 2730  $cm^{-1}$ . Такое же доказательство было дано и для псевдополугидрата перекиси магния. Значение частоты валентных колебаний  $O—O$  в  $ZnO_2$  равно 847  $cm^{-1}$  [44].

Что структура гидратированной перекиси цинка отличается, например, от структуры октагидратов перекисей щелочноземельных металлов, было показано также изотопным методом. При термическом разложении при 250 °С препарата эмпирического состава  $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ , меченного по кислороду, доля сохранения перекисной связи в выделяющемся кислороде составляла 50%, тогда как в гидратах перекисей щелочноземельных металлов она полностью разрывается [45, 46].

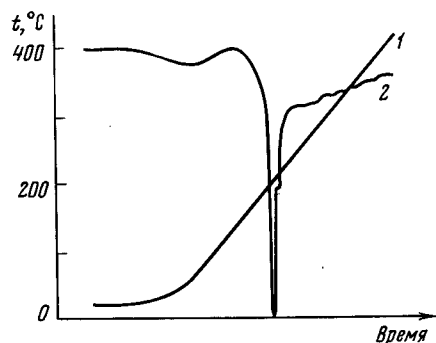
Методом рентгеноструктурного анализа автором [47] было показано, что в перекисных соединениях магния, цинка и кадмия вода связана на поверхности очень мелких кристаллитов.

Перекись цинка, как и перекиси магния и кадмия, кристаллизуется в кубической системе; ее решетка типа пирита с  $a = 4,871 \pm 0,006$  Å;  $Z = 4$ . Рентгеновская плотность равна 5,6 г/см<sup>3</sup> [47]. По данным [35],  $a = 4,868$  [5].

Кривая нагревания гидратированной перекиси цинка (рис. 26) [48] характеризуется наличием эндотермического эффекта при 115 °С, отвечаю-

Рис. 28. Термограмма перекиси цинка

1 — простая запись; 2 — дифференциальная запись



щего отщеплению адсорбированной воды, и экзотермического эффекта при 205—225 °C, отвечающего выделению активного кислорода и воды. Авторы [49] сумели, по-видимому, получить перекисный препарат цинка, содержащий очень небольшое количество адсорбированной воды. Как видно из рис. 28, кривая нагревания этого препарата характеризуется наличием небольшого эндотермического эффекта при температуре около 100 °C, отвечающего удалению адсорбированной воды, и эндотермического эффекта при 200 °C, отвечающего распаду  $\text{ZnO}_2$  на  $\text{ZnO}$  и  $\frac{1}{2} \text{O}_2$ , что находится в согласии со значением энтальпии образования  $\text{ZnO}_2$  из простых веществ, оцененном в  $-83 \pm 15$  ккал/моль [50].

Большинство авторов, получивших перекисные соединения цинка, отмечают, что они окрашены в желтый или кремовый цвет. Поскольку перекись цинка следует рассматривать как вещество, в котором молекулярный анион  $\text{O}_2^{2-}$  связан с ионами цинка ионно-ковалентной связью, и ее электронное строение свидетельствует о том, что она должна быть диамагнитной, большой интерес представляют исследования авторов [51], которые показали, что перекисные препараты цинка, полученные как через растворы солей цинка, перекиси водорода и щелочей или аммиака, так и через окись цинка и растворы перекиси водорода, обладают парамагнетизмом. Парамагнетизм в данном случае обусловлен адсорбцией на частицах перекиси цинка ионов  $\text{O}_2^-$  и  $\text{OOH}^-$ , а также образованием ионов  $\text{O}_2^-$  на поверхности перекиси цинка в процессе ее сушки вследствие реакции ионов  $\text{O}_2^{2-}$  с водяным паром по уравнению  $3\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{O}_2^- + 4\text{OH}^-$ . Наличие примеси надперекиси цинка  $\text{Zn}(\text{O}_2)_2$  и адсорбированных ионов  $\text{O}_2^-$  и  $\text{OOH}^-$  ответственно за окраску перекисных соединений цинка. Это, конечно, в том случае, если исходные вещества, из которых они были синтезированы, не содержали примесей тяжелых металлов.

Методом ЭПР авторами [33] было доказано, что до и после термической обработки перекисных препаратов цинка при 100—180 °C на их поверхности имеются парамагнитные центры  $\text{O}_2^-$  и  $\text{HO}_2$ . При 180 °C последние два вида центров исчезают.

По наблюдениям автора [51а], перекисные препараты цинка обладают «псевдорadioактивностью», т. е. оставляют след на фоточувствительной бумаге.

При конденсации атомов цинка и молекул озона в азотной или аргоновой матрице обнаружены ионные пары  $\text{Zn}^+\text{O}_3^-$  [52].

Синтезирован ряд пероксоорганических соединений цинка [53, 53а] при быстром окислении, например, диэтил- и ди-*n*-бутилцинка по реакциям  $\text{R}_2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RZnOOR}$ ,  $\text{RZnOOR} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OOR})_2$ . Это белые твердые диамагнитные вещества, быстро гидролизующиеся во влажном воздухе и разлагающиеся со взрывом при нагревании.

## Применение перекиси цинка

Перекись цинка находит в основном применение в медицине и входит в состав мазей для лечения ран и ожогов [54]. Перекись цинка, помещенная на раны, воспаленные кожные покровы, выделяющие жидкость, распадается на окись и кислород. К прижигающему действию окиси цинка присоединяется дезинфицирующее действие выделяющегося активного кислорода.

Как показали многочисленные исследования [55—59], перекись цинка, помещенная на раны, проявляет определенное отрицательное влияние на развитие газовой гангрены. В СССР [41] перекись цинка была применена впервые для лечения газовой гангрены в конце 1930-х годов. На бактерицидное действие перекиси цинка указывают многие работы [60—66].

Предложено использовать перекисные препараты цинка для лечения некоторых разновидностей опухолей и для приема внутрь в случае отравления [67].

В косметике перекись цинка применяется как дезодоратор и в виде антисептического порошка [68].

Для лечения язв, ран перекись цинка применяется в виде паст [69], суспензий на основе растительных масел [70] или в виде порошков [71, 72].

В одонтологии предложено [73, 74] использовать перекись цинка в смеси с перекисью кальция для пломбирования корневых каналов зубов.

По данным [75], при добавлении перекиси кальция к перекиси цинка в соотношении 1 : 10 кислорода выделяется больше, чем при использовании одной перекиси цинка. Добавление соединений тяжелых металлов оказывает ускоряющее действие на выделение кислорода из перекиси цинка [76].

В резиновой промышленности перекись цинка используется в процессе вулканизации различных видов каучука и служит одновременно в качестве наполнителя и пигмента [68, 77—84], в том числе и для силоксановых эластомеров [85]. При вулканизации полисульфидных каучуков она применяется в количестве 5—6 мас. % от веса каучука, и вулканизацию ведут при температуре выше 140 °C [85а]. При вулканизации карбоксилированных нитрильных каучуков она применяется в количестве 5—10 мас. % от веса каучука с целью предотвращения пригорания. Вулканизацию в этом случае ведут при температуре выше 160 °C [85а]. Применение перекиси цинка для предотвращения преждевременной вулканизации смесей на основе карбоксилатного бутадиеннитрильного каучука дало положительные результаты [85б, 85в]. Она регенерирует серные мостики в вулканизированном каучуке, в котором произошла реверсия при действии высокой температуры [85г].

Перекись цинка употребляется в процессе полимеризации стирола [86], эписульфидов [87—92], стереоспецифической полимеризации этилена [93] и наряду с перекисью кадмия входит в состав ряда полисульфидных композиций [94]. Перекись цинка можно использовать для получения губчатых полимеров [94а].

При термической обработке перекиси цинка получена окись, используемая в качестве катализатора в реакции конденсации ацетальдегида [33].

Запатентован [95] катализатор на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 мас. %) с добавкой 4 мас. %  $\text{ZnO}_2$  для получения пропионового альдегида при изомеризации аллилового спирта.

Для очистки растворов цинковых солей от железа советуют [96] фильтровать их через слой перекиси цинка.

По данным [97], перекись цинка может заменить перекиси бария и стронция в смесях, употребляемых в пиротехнике. Она меньше корродирует внутреннюю поверхность снарядов. Один из рекомендованных составов состоит на 50% из  $ZnO_2$  и на 50% из  $Ca_2Si$  с добавкой порошкообразного циркония.

Перекись цинка малоядовита,  $LD_{50}$  для мышей больше 5000 мг/кг [98].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Thénard L. — Ann. chim. phys., 1818, Sér. 2, t. 9, p. 55.
2. Thénard L. Traité de chimie minérale. Paris: Déterville, 1834, t. 2, p. 292.
3. Ладейнова Л. В. Физико-химическое исследование равновесий и твердых фаз в тройной системе  $Zn(OH)_2-H_2O_2-H_2O$ : Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1954.
4. Макаров С. З., Ладейнова Л. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, с. 1—17.
5. Hass R. — Chem. Ber., 1884, Bd. 17, S. 2249.
6. Курилов В. В. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1890, т. 22, с. 180—190.
7. Forcrand R. de. — Ann. chim. phys., 1902, t. 27, p. 63—65; Compt. rend., 1904, t. 138, p. 129—139.
8. Eijkman D. — Chem. Weekblad, 1905, Bd. 2, S. 295.
9. Казанецкий П. В. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1910, т. 42, с. 1452—1462.
10. Телетов И. С. — Там же, 1911, т. 43, с. 131—137.
11. Ebler E., Krause A. — Ztschr. anorg. Chem., 1911, Bd. 71, S. 150—157.
12. Carrasco O. — Gazz. chim. ital., 1911, vol. 41, p. 1—16.
13. Riesenfeld E., Nottebom W. — Ztschr. anorg. Chem., 1914, Bd. 90, S. 150—155.
14. Sjoström F. W. — Ibid., 1917, Bd. 99, S. 237—241.
15. Gogné M. G. — Compt. rend., 1938, t. 206, p. 1119—1121.
16. Moles E. — Rev. Iby, 1946, vol. 4, p. 1—10; цит. по: С. А., 1947, № 6670.
17. Pierron P. — Bull. Soc. chim. France, 1949, p. 754—757; 1950, p. 291—293.
18. Бойко В. Ф. — Науч. докл. высшей школы. Химия и хим. технол., 1959, т. 1, с. 57—60.
19. Бойко В. Ф. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1962, т. 5, с. 351—354.
20. Nara Y., Osada H. — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1971, vol. 74, p. 2227—2230.
21. Пат. 171372 (Германия)/ E. Merek.
22. Пат. 2563442 (США)/ W. Wood.
23. Пат. 386515 (Германия)/ K. Klein.
24. Macris C. — Arch. Pharm., 1947, Bd. 4, S. 6—7.
25. Пат. 141821 (Германия)/ R. Wolfenstein.
26. Пат. 22240 (Германия)/ A. G. Kirchoff-Neurat.
27. Пат. 861826 (США)/ F. Fuhrman.
28. Пат. 607445 (Англия)/ W. Wood, J. Clennet.
29. Пат. 740832 (США)/ F. Elias.
30. Пат. 2304104 (США)/ J. Smith.
31. Пат. 2304098 (США)/ K. Johnson.
32. Пат. 43321 (Австрия)/ F. Hinz.
33. Inoue Y. — Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.), 1971, vol. 92, p. 491—498.
34. Ладейнова Л. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 195—201.
35. Kjekshus S., Rakke I. — Acta Chem. Scand., 1979, vol. A33, p. 617—620.
36. Пат. 1187024 (Англия)/ A. Hildon.
37. Герасимова С. О., Полищук С. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 263—265.

38. Герасимова С. О. Пероксиды и пероксофториды металлов II—IV групп периодической системы элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1981.
39. Пат. 177297 (Германия)/ K. Meyer.
40. Пат. 151129 (Германия)/ F. Hinz.
- 40a. Schechter D., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3297—3300.
41. Волова Е. Н., Бычаткина Т. Ф. — Журн. прикл. химии, 1945, т. 18, с. 172—178.
42. Макаров С. З., Ладейнова Л. В. — Журн. неорган. химии, 1956, т. 1, с. 2708—2711.
- 42a. Пат. 43551 (Европ. пат. бюро.)/ W. Dotsch.
43. Vannerberg N. G. — Ark. Kemi, 1959, Bd. 14, p. 107—113.
44. Eysel H. H., Thym S. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, p. 97—102.
45. Куприй В. З. Исследование механизма реакций разложения перекисей металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1970.
46. Луненок-Бурмакина В. А., Куприй В. З. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2331—2334.
47. Vannerberg N. G. — Ark. Kemi, 1959, Bd. 14, p. 119—123.
48. Макаров С. З., Ладейнова Л. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, с. 139—142.
49. Ropp R. C., Aia M. A. — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 1290.
50. Wilcox D. E. — Ind. Engng Chem., 1963, vol. 26, p. 37.
51. Iyengar R. D., Subba Rao V. V. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 3089—3092.
- 51a. Ebler E. — Ztschr. angew. Chem., 1909, Bd. 22, S. 1633—1635.
52. Prochaska E., Andrews L. J. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 6782—6793.
53. Hock H., Knopf H. — Angew. Chem., 1959, Bd. 71, S. 541—544.
- 53a. Abraham M. H. — Chem. and Ind., 1959, vol. 25, p. 750—755; J. Chem. Soc., 1960, p. 4130—4133.
54. Bayart M. — Prakt. Med., 1969, S. 6759.
55. Meintosch J. — Lancet, 1942, vol. 2, p. 750—755.
56. Reed G. — War Medicine, 1942, vol. 2, p. 79—81.
57. Caldwell G. — Southern Med. J., 1941, vol. 1, p. 789—792.
58. Caldwell G. — Tri-Atate Med. J., 1942, vol. 15, p. 2803—2805.
59. Bliss E. — War Medicine, 1941, vol. 1, p. 799—803.
60. Johnson B. — Ann. Surgery, 1939, vol. 109, p. 881—884.
61. Meleney F. — Ibid., 1935, vol. 100, p. 933—938.
62. Kingston R. — Dental Res., 1940, vol. 19, p. 429.
63. Toal J. — Quart. J. Pharm., 1943, vol. 16, p. 179—182.
64. Roads J. — Surgery, 1937, vol. 2, p. 937.
65. Meleney F. — Intern. J. Orthodont., 1937, vol. 23, p. 933—935.
66. Sunderland M. — Radiology, 1940, vol. 30, p. 179—182.
67. Бургер О. М. — Фармакология и токсикология, 1944, т. 7, вып. 3, с. 17—18.
68. FMC Corp. Bull., 1950, N 7, p. 4.
69. Cochran J. — Quart. Bull. Northern Med. School, 1944, vol. 18, p. 41—42.
70. Hoyle C. — Lancet, 1942, vol. 1, p. 7—9.
71. Osol A. — Amer. J. Pharm., 1941, vol. 113, p. 263.
72. Toal J. — Pharm. J., 1949, vol. 162, p. 474.
73. А. с. 336017 (СССР)/ И. И. Вольнов, О. И. Кругляков; Оpubл. в Б. И., 1972, № 14.
74. А. с. 336018 (СССР)/ И. И. Вольнов, О. И. Кругляков; Оpubл. в Б. И., 1972, № 14.
75. Пат. 2436673 (США)/ R. S. Shelton.
76. Пат. 2287847 (США)/ T. Webb.
77. Sturgis B. — Ind. Engng Chem., 1947, vol. 39, p. 64—68.
78. Пат. 2760949 (США). B. Smith.
79. Пат. 659211 (Бельгия)/ Esso Co.
80. Пат. 3406121 (США)/ R. Hauley.
81. Пат. 832303 (Англия)/ J. Korpen.
82. Пат. 102408 (Англия)/ Int. Latex Corp.

83. Пат. 2102102 (США)/ Ch. Weidner.
84. Пат. 2582829 (США)/ L. Harbisson.
85. Пат. 2718512 (США); 937256 (ФРГ)/ L. Warrick.
- 85а. Рекламный проспект фирмы Interlox. IX PER 55z. Zinc peroxide. 4 p.
- 85б. Гусев Ю. К. — Каучук и резина, 1981, № 11, с. 19—21.
- 85в. Гусев Ю. К. — Каучук и резина, 1982, № 6, с. 22—24.
- 85г. Chatirabarty S. — J. Appl. Polym. Sci., 1981, vol. 26, p. 4011—4020.
86. Tadashi N. — Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.), 1965, vol. 68, p. 858—864.
87. Пат. 1446791, 1459812 (Франция)/Dunlop. Co.
88. Пат. 1059491 (Англия)/Thiokol Corp.
89. Пат. 3402155 (США)/ E. Katch.
90. Пат. 3359248 (США)/ J. Osborn.
91. Пат. 6903239 (ЮАР)/ E. Millen.
92. Пат. 1060714 (Англия)/ Minnesota Mining Co.
93. Пат. 1379226 (Франция)/ Shionogi and Co.
94. Заявка 2062259 (ФРГ)/ K. Fuchs.
- 94а. Пат. 4247412 (США); Заявка 2914058 (ФРГ)/ S. Оно.
95. А. с. 717033 (СССР)/ А. В. Мушетян; Оpubл. в Б. И., 1980, № 7.
96. А. с. 220972 (СССР)/ Г. Д. Сироткин; Оpubл. в Б. И., 1968, № 21.
97. Заявка 2952069 (ФРГ)/ R. Nagel.

## Глава 2

### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАДМИЯ

#### Способы получения перекисных соединений кадмия

Перекисные соединения кадмия получают теми же четырьмя способами, что и перекисные соединения цинка.

В 1884 г. К. Крюсс [1] установил, что осадки, полученные автором [2] при взаимодействии растворов кадмиевых солей, перекиси водорода и аммиака или растворов перекиси водорода с гидроокисью кадмия, которым были приписаны формулы  $Cd_3O_5$ ,  $Cd_4O_7$ ,  $Cd_5O_8$ , являются смесями перекиси кадмия  $CdO_2$  и окиси  $CdO$  в различных соотношениях.

В. В. Курилов [3] при упаривании на водяной бане суспензий гидроокиси кадмия в слабых растворах перекиси водорода (1, 2 г/100 г воды) получил осадок перекиси кадмия желтого цвета состава  $CdO_2 \cdot Cd(OH)_2$ , устойчивый при нагревании до 180 °С и нерастворимый в аммиаке.

Автор [4] получил осадок состава  $Cd(OH)_2 \cdot 4CdO_2$  при обработке гидроокиси кадмия при нагревании 30%-ным водным раствором перекиси водорода.

И. С. Телетов [5] получил осадки состава  $5CdO_2 \cdot CdO \cdot 3H_2O$  и  $5CdO_2 \cdot 3CdO \cdot 5H_2O$  при добавлении на холоду избытка 30%-ного водного раствора перекиси водорода к аммиачному раствору сульфата кадмия.

По данным [6], перекисное соединение кадмия кремового цвета эмпирического состава  $Cd_3O_5 \cdot 2H_2O$ , рассматриваемое как  $3CdO \cdot 2H_2O_2$ , можно получить двумя способами: при растворении гидроокиси кадмия в концентрированном водном растворе нитрата аммония с последующим добавлением 30%-ного раствора перекиси водорода или из эфирных растворов

диметилкадмия и перекиси водорода. Соединение разлагается со взрывом при 128 °С. Соединение валового состава  $CdO_{1,62}$  можно получить [6] из спиртовых растворов бромистого кадмия, гидроокиси калия и перекиси водорода.

Для получения окиси кадмия высокой чистоты из перекиси кадмия авторы [7] разработали пропись синтеза перекиси кадмия. Кадмиевую соль (ацетат, нитрат или сульфат) растворяли в большом избытке аммиака для обеспечения образования ионов  $Cd(NH_3)_4^{2+}$ . Авторы не рекомендуют исходить из хлористого кадмия, так как образование основных солей хлористого кадмия не способствует выпадению чистой перекиси кадмия, а также не советуют заменять гидроокись аммония щелочью ввиду возможности образования кадмиатов, что нежелательно по той же причине. К раствору соли кадмия добавляли 30%-ный водный раствор перекиси водорода. При достижении pH 5,5 выпадал аморфный осадок кремового цвета.

При стоянии в маточном растворе через несколько часов частицы осадка становились более крупными и кристаллическими. При этом температура раствора повышалась до 80 °С и более и даже достигала точки кипения. После естественного охлаждения осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали и высушивали при 120 °С. Полученный продукт был близок по составу к формуле  $CdO_2$  и содержал около 2 мас. % воды. Авторы [8] пользовались той же методикой, но вели осаждение при pH 6,5 и сушили осадок при 160 °С в токе кислорода. Авторы [9] также пользовались той же методикой для получения перекиси кадмия. Из нее путем термической обработки при  $t > 160$  °С получали чистую окись, используемую в качестве катализатора в реакции конденсации ацетальдегида. Они, в отличие от авторов [7,8], сушили осадок перекиси кадмия при 52 °С и остаточном давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст.

В работе [10] приведены данные изучения растворимости в системе  $Cd(OH)_2-H_2O_2-H_2O$  при 0 и 20 °С с определением состава твердых фаз по методу «остатков» Скрейнемакерса. Авторы [10] утверждают, что возможно существование четырех гидратных форм перекиси кадмия:  $Cd_2O \cdot 2H_2O$ ,  $CdO_2 \cdot 1,5H_2O$  и  $CdO_2 \cdot 0,5H_2O$ . Однако существование этих «гидратов» не было подтверждено другими методами исследования, и поэтому достоверность данных [10] остается спорной. Наоборот, в работах [12, 13] методом ПМР было показано, что в псевдогидратах перекисей цинка и кадмия отсутствуют протоны кристаллизационной воды. Также остается недоказанным предположение о строении псевдогидрата перекиси кадмия в виде  $HOOCdOH$  [11].

В четвертой системе из щелочи, перекиси водорода, воды и соли кадмия методом «индифферентного компонента» установлено существование твердой фазы состава  $CdO_2 \cdot CdO$  [14].

Образование перекиси кадмия наблюдалось [15] и при взаимодействии нитрата кадмия, растворенного в жидком аммиаке, с надперекисями калия.

При конденсации атомов кадмия с озоном в аргоновой или азотной матрице наблюдалось [16] образование ионных пар  $Cd^+O_3^-$ .

При взаимодействии диэтилкадмия или дибутилкадмия с гидроперекисью алкила или при окислении их кислородом по реакциям  $CdR_2 + 2R'OOH \rightarrow 2RH + Cd(OOR')_2$  и  $CdR_2 + O_2 \rightarrow Cd(OOR)_2$  получены кадмийпероксо-

органические соединения в виде белых порошков, устойчивых до 50 °С. Диметилкадмий образует  $\text{H}_3\text{CCdOOCH}_3$  [17]. При взаимодействии диарилкадмия с 98%-ной перекисью водорода в эквимольных соотношениях при -20 °С образуется весьма неустойчивый продукт, содержащий 74,2 мас. % Cd и 16 мас. % активного кислорода. Для чистой перекиси кадмия должно было быть Cd 77,8 мас. %,  $\text{O}_{\text{акт}}$  22,16 мас. %. При мольном соотношении 2:1 получено соединение состава  $\text{H}_3\text{CCdOOH}$  [18, 19].

### Физико-химические свойства перекиси кадмия

Как и перекись цинка, перекись кадмия окрашена в кремовый цвет, тогда как по их электронному строению они должны были бы быть бесцветными. Методом ЭПР авторы [9] показали, что до и после термообработки перекисных препаратов кадмия в интервале температур 100—160 °С на их поверхности имеются парамагнитные центры  $\text{O}_2^-$  и  $\text{HO}_2$ , которые, очевидно, наряду с примесью  $\text{Cd}(\text{O}_2)_2$  ответственны за их окраску. При 160 °С и выше эти парамагнитные центры исчезают.

На кривых нагревания псевдогидрата перекиси кадмия [20, 21] (рис. 26), а также препарата, содержащего лишь 2 мас. % воды [22], наблюдается эндотермический эффект, отвечающий удалению адсорбированной воды при 110 °С, и экзотермический эффект, отвечающий распаду  $\text{CdO}_2$  на  $\text{CdO}$  и  $1/2\text{O}_2$  при 195 °С.

Рентгеноструктурные исследования твердых фаз, образующихся в системе  $\text{Cd}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$  при взаимодействии растворов нитрата кадмия с растворами перекиси водорода и гидрата окиси натрия при 20 и 80 °С, показали [23], что образуется лишь одна твердая фаза переменного состава с пределами  $\text{Cd}(\text{O}_2)_{0,74}(\text{OH})_{0,52}(\text{H}_2\text{O})_{2,46}-\text{Cd}(\text{O}_2)_{0,88}(\text{OH})_{0,24}$ . Последняя обладает кубическим строением и изоморфна с пиритом. Ее параметр  $a=5,273 \pm \pm 0,003$  Å. Плотность 5,45 г/см<sup>3</sup>. Авторы [7] получили из растворов солей кадмия, перекиси водорода и аммиака продукт, более близкий по составу к  $\text{CdO}_2$ , и при определении его структуры оказалось, что параметр его кубической решетки  $a=5,313 \pm 0,003$  Å, а рентгеновская плотность 6,36 г/см<sup>3</sup>. В более поздней работе [8] были подтверждены данные [7]:  $a=5,311(6)$ . Расстояние О—О в  $\text{CdO}_2$  составляет  $1,49 \pm 0,04$  Å [7]. Частота валентных колебаний связи О—О в  $\text{CdO}_2$  932 см<sup>-1</sup> [24]. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии определена энергия связи  $\text{O}_{1s}$  в  $\text{CdO}_2$ , приготовленной по методике [7], в 530,3 эВ [25]. Методами электронной дифракции, оптической и электронной спектроскопии установлено [26], что на поверхности металлического кадмия при стоянии на воздухе образуется слой монокристаллов кубической  $\text{CdO}_2$  с параметром  $a=5,23$  Å.

Энтальпия образования  $\text{CdO}_2$  из простых веществ оценена в  $-60 \pm \pm 15$  ккал/моль [27].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kruess K. — Chem. Ber., 1884, Bd. 17, S. 2595—2597.
2. Haas F. — Ibid., S. 2253—2255.
3. Kurilov V. V. — Ann. chim. phys., 1891, Sér. 6, t. 23, p. 429—432; Compt. rend., 1903, t. 137, p. 618—621.
4. Eijkman E. — Chem. Weekblad, 1905, Bd. 2, S. 255—261.
5. Телегов И. С. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1911, т. 42, с. 131—134.
6. Perkins T. R. — J. Chem. Soc., 1929, p. 1687—1691.

7. Hoffman C. W., Ropp R. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3830—3834.
8. Kjekshus A., Rakke T. — Acta Chem. Scand., 1979, vol. A33, p. 617—620.
9. Inine Y., Sadao Y. — Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.), 1971, vol. 92, p. 491—497.
10. Ладейнова Л. В., Ложкина Л. Г. — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 12—16.
11. Moles E. — Rev. Ibyss, 1946, vol. 4, p. 1—20; 1947, vol. 5, p. 1—19.
12. Луненок-Бурмакина В. А., Куприй В. З. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2331—2333.
13. Куприй В. З. Исследование механизма реакций перекисей металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1970.
14. Бойко В. Ф. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1961, т. 4, вып. 2, с. 171—174.
15. Schechter D., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 76, p. 3797—3800.
16. Prochaska E., Andrews L. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 6782—6793.
17. Davies A. G. — Chem. and Ind., 1958, p. 1177—1179.
18. Davies A. G. — J. Chem. Soc., 1959, p. 3164—3167.
19. Karnojitskii V. — Chim. et Ind., 1961, t. 85, p. 160—163.
20. Вольнов И. И. — Докл. АН СССР, 1954, т. 94, с. 477—478.
21. Вольнов И. И. — Журн. неорган. химии, 1958, т. 3, с. 538—540.
22. Ropp R. C., Aia M. H. — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 1288—1291.
23. Vannerberg N. G. — Ark. Kemi, 1957, Bd. 10, p. 455—459.
24. Eysel H. H., Thym S. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1975, Bd. 411, S. 97—102.
25. Hammond J. S. — Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 2193—2199.
26. Mitchell D. — Phys. Status Solidi, 1961, vol. 27, p. 291—300.
27. Wilcox D. E. — Ind. Engng Chem., 1963, vol. 55, p. 37.

## Глава 3

### ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

В статьях [1, 2] сообщалось о возможности образования перекиси одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{O}_2$  при пульсирующем катализе перекиси водорода металлической ртутью. Однако это не было подтверждено дальнейшими исследованиями.

Вообще трудно выделить перекисные соединения металлов, которые, как ртуть, легко меняют свое окислительное состояние.

По данным [3, 4], перекись двухвалентной ртути была получена при обработке окиси ртути или основного нитрата ртути 30%-ным водным раствором перекиси водорода. Автор [5] получил ее из спиртовых растворов хлорной ртути, перекиси водорода и едкого кали при 0 °С.

Для получения перекиси ртути из растворов концентрация ионов двухвалентной ртути и гидроксильных ионов должна быть минимальной, иначе при добавлении перекиси водорода ионы ртути окислят гидропероксильные ионы до кислорода и выпадет металлическая ртуть. Поэтому с хорошим выходом нельзя осадить перекись ртути из растворов нитрата, щелочи и перекиси водорода, т. е. по способу, использованному для получения перекисных соединений магния, цинка и кадмия. Для получения перекиси ртути исходят из малорастворимой окиси и предпочтительно из желтой окиси ртути и растворов перекиси водорода концентрации  $\geq 20$  мас. %.

В настоящее время установлено, что при взаимодействии желтой окиси ртути с растворами перекиси водорода при отрицательной температуре образуются две модификации  $\text{HgO}_2$  —  $\alpha$  и  $\beta$  — с содержанием активного

кислорода 13,3 мас. % [6].  $\alpha$ -HgO<sub>2</sub> желтого цвета, весьма неустойчивая, взрывается при нагревании, ударе или трении. Она образуется при взаимодействии желтой окиси ртути с 20%-ным водным раствором перекиси водорода при  $-15^{\circ}\text{C}$ . По предварительным данным, ее кристаллическая решетка ромбоэдрическая с параметром  $a=4,74 \text{ \AA}$  и углом  $\alpha=90^{\circ}$ .  $\beta$ -HgO<sub>2</sub> красно-желтого цвета, несколько более устойчива, чем  $\alpha$ -модификация, образуется при взаимодействии желтой окиси ртути с 30%-ными растворами перекиси водорода и при температуре ниже  $-15^{\circ}\text{C}$ .  $\beta$ -HgO<sub>2</sub> ромбическая с параметрами  $a=6,080\pm0,010 \text{ \AA}$ ;  $b=6,010\pm0,010 \text{ \AA}$  и  $c=4,800\pm0,010 \text{ \AA}$ . Пространственная группа *Pbca* № 61. В  $\beta$ -HgO<sub>2</sub> доминирует ковалентная связь. В ее решетке атомы ртути и пероксогруппы образуют бесконечные цепи вдоль оси  $c$  [6].

Перекись ртути на воздухе превращается в красную окись ртути. В воде уже при комнатной температуре происходит интенсивное выделение кислорода, образование желтой окиси ртути и перекиси водорода. Энтальпия образования перекиси ртути оценена в  $-15\pm15 \text{ ккал/моль}$  [7].

При конденсации атомов ртути и молекул озона в аргоновой матрице при  $-263^{\circ}\text{C}$  и облучении ртутной лампой обнаружены молекулы  $\text{Hg}^+\text{O}_2^-$  [8].

Синтезированы [9] и пероксоорганические соединения ртути: кумилпероксифенилртуть и кумилпероксибензилртуть по уравнению реакции  $\text{RHgCl} + \text{R}'\text{OONa} \rightarrow \text{RHgOOR}' + \text{NaCl}$ , где  $\text{R}=\text{PhPhCH}_2$  и  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ . Реакция протекает в толуоле, без доступа воздуха. Эти соединения инициируют процесс полимеризации метилакрилата при  $50-70^{\circ}\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brunk O. — Ztschr. anorg. Chem., 1895, Bd. 10, S. 243.
2. Antropoff A. von. — J. prakt. Chem., 1908, Ser. 2, Bd. 77, S. 273—320.
3. Antropoff A. von. — Ztschr. Elektrochem., 1906, Bd. 12, S. 585—587.
4. Antropoff A. von. — Ztschr. phys. Chem., 1908, Bd. 62, S. 513—516.
5. Pellini G. — Gazz. chim. ital., 1908, vol. 28; Ser. 1, p. 71—74.
6. Vannerberg N. G. — Ark. Kemi, 1959, Bd. 13, p. 515—521.
7. Wilcox D. E. — Ind. Engng Chem., 1963, vol. 55, p. 37.
8. Butler R., Katz S. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 2578—2580.
9. Разуваев Г. А., Федотова Е. И. — Докл. АН СССР, 1966, т. 169, с. 355—356.

#### ЧАСТЬ ШЕСТАЯ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

Перекись меди  $\text{CuO}_2$  не выделена в безводном чистом состоянии. При действии растворов перекиси водорода на твердую двухвалентную гидроокись меди или при взаимодействии растворов перекиси водорода, гидроокиси калия и солей меди при комнатной температуре перекись водорода разлагается и раствор принимает неустойчивую во времени красноватую окраску [1].

Л. Тенар [2] впервые упоминает о получении перекисного препарата меди при взаимодействии водного раствора перекиси водорода в избытке с разбавленным щелочным раствором сернистой меди при охлаждении. Автор [3] получил его при встряхивании гидрата окиси меди с избытком водного раствора перекиси водорода при  $0^{\circ}\text{C}$ .

В обоих случаях препарат был оливково-зеленого цвета. Только при отрицательных температурах и при использовании 15—30%-ных растворов перекиси водорода и в нейтральной среде [4, 5] осадок принимает характерную для перекиси меди темно-коричневую окраску.

Например, такой осадок образуется при взаимодействии 30%-ного водного раствора перекиси водорода со спиртовым раствором соли меди при  $-40 \div -50^{\circ}\text{C}$  с последующим добавлением спиртового раствора едкого кали или при взаимодействии такого же раствора перекиси водорода со спиртовой суспензией гидроокиси меди при  $-40^{\circ}\text{C}$  или при взаимодействии эфирных растворов перекиси водорода с мелкодисперсной гидроокисью меди в нейтральной среде при температуре около  $0^{\circ}\text{C}$  [6]. Осадку автор [6] приписал формулу  $\text{HO}-\text{Cu}-\text{O}-\text{O}-\text{Cu}-\text{OH}$ . Перекисный препарат меди был получен также автором [7] при добавлении 10 мл 10%-ного спиртового раствора гидрата хлорной меди при  $-79^{\circ}\text{C}$  к 20 мл предварительно охлажденной смеси раствора перекиси водорода и спиртового раствора эквивалентного количества гидрата окиси калия. Перекисное соединение меди по методикам [8, 9] можно получить при взаимодействии избытка охлажденного раствора перекиси водорода с охлажденной суспензией гидрата окиси меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , осажденного из раствора сернистой меди с небольшим избытком аммиака.

Наблюдающийся факт, что гидроокись или окись меди, а также аммиакат меди более активно разлагают водные растворы перекиси водорода, чем соли меди, дал возможность заключить авторам [10, 11], что при этом процессе перекисное соединение меди образуется как промежуточное, нестойкое соединение. Образование кислородного соединения меди, близкого по составу к перекиси меди, происходит главным образом при действии 30%-ного раствора перекиси водорода на аммиакат меди [10]. Образовавшаяся первоначально перекись меди под влиянием влаги разлагается и дает смесь перекиси и окиси меди с различным содержанием воды.

Из раствора азотнокислой меди в метиловом спирте при действии эфирной вытяжки перекиси водорода авторами [11] был получен продукт, состоящий из перекиси меди и окиси меди, так что исключение воды при получении перекиси меди не привело к образованию стойкого продукта.



Таблица 10

Области существования твердых фаз в системе  $\text{Cu}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 

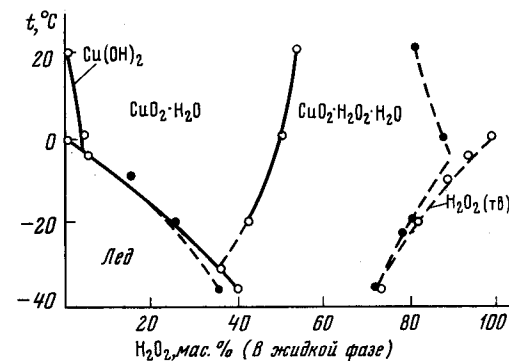
Твердая фаза	Содержание $\text{H}_2\text{O}_2$ в жидкой фазе (мас.%) при $t, ^\circ\text{C}$			
	20	0	-20	-36
Лед	—	—	0,0—24,45	0,0—40,75
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,0—0,51	0,0—4,33	—	—
$\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,57—54,61	4,33—50,51	24,45—43,05	—
$\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	54,61—82,96	50,51—88,57	43,05—81,39	40,75—73,20
$\text{H}_2\text{O}_2$ (тв.)	—	—	81,39—87,80	73,20—75,00

По данным автора [12], гидроокись меди в щелочном растворе перекиси водорода образует соединение эмпирического состава  $\text{CuO}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Но, резюмируя наблюдения предыдущих авторов [3—11], можно заключить, что при отрицательных температурах (до  $-79^\circ\text{C}$ ) из растворов соли меди и щелочного раствора перекиси водорода образуется осадок темно-коричневого цвета, в котором в большинстве случаев молярное соотношение меди, перекисного кислорода и воды равно 1 : 1 : 1. Следовательно, состав этого соединения мог бы быть выражен формулой  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или формулой  $\text{HO}-\text{Cu}-\text{OOH}$ . В пользу этой формулы говорит факт, что при вакуум-сушке вода неудаима без разложения перекиси. Как соединение  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , так и соединение  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые, как показали авторы [13], образуются в системе  $\text{Cu}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  при отрицательной температуре (табл. 10 и рис. 29), по-видимому, могут существовать только в присутствии раствора перекиси водорода.

Авторами [14] при сушке в эксикаторе над фосфорным ангидридом «остатка», отвечающего твердой фазе  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  была получена смесь  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}_2$ , содержащая около 12 мас.% активного кислорода. Для чистой перекиси меди содержание его должно было бы равняться 17,5 мас.%. Эта смесь сравнительно устойчива при хранении. Потеря активного кислорода по истечении трех месяцев составляла около 0,2%. При нагревании смесь разлагалась с потерей всего активного кислорода при  $110-120^\circ\text{C}$ .

По данным авторов [14], обязательным условием для получения устойчивого продукта является применение голубого гидрата окиси меди, получаемого растворением 25 г «х. ч.»  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 375 мл воды, в которые после добавления 1 мл глицерина вносят малыми порциями 800 мл 1,74%-ного раствора гидрата окиси натрия, свободного от карбонатов. Получаемая обычно без добавления глицерина гидроокись имеет зеленоватый оттенок и обладает высокой каталитической активностью по отношению к водным растворам перекиси водорода. Она менее пригодна для получения устойчивого препарата, содержащего перекись меди. Осадок голубой гидроокиси меди длительно промывается декантацией дистиллированной водой до полного отсутствия следов  $\text{SO}_4^{2-}$ , отделяется от маточного раствора фильтрованием, дополнительно промывается дистиллированной водой и хранится в закрытом сосуде на холоде и без доступа света.

Рис. 29. Концентрационные и температурные пределы существования твердых фаз в системе  $\text{Cu}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 

Из этой гидроокиси «остаток», отвечающий твердой фазе  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получали при обработке ее при  $0-5^\circ\text{C}$  перекисью водорода при соотношении  $\text{Cu}(\text{OH})_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 12$ .

Весьма активную  $\alpha\text{-Cu}(\text{OH})_2$  можно получить из обычной  $\beta\text{-Cu}(\text{OH})_2$  по циклу:  $\beta\text{-Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{перекисный продукт} \xrightarrow{\text{разложение}} \alpha\text{-Cu}(\text{OH})_2$  [15].

Соединения эмпирического состава  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  были также получены при взаимодействии гидрата окиси меди с перекисью водорода при  $0^\circ\text{C}$  В. Фрейем [16], который рассматривал их как продукты замещения ионов  $\text{OH}^-$  ионами  $\text{O}_2^{2-}$ . Препараты валового состава  $\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$ , получаемые тем же автором [17] при взаимодействии окиси меди с перекисью водорода, рассматриваются как продукты сорбции молекул перекиси водорода на окиси меди. Последний вывод, возможно, относится и к некоторым из приведенных в литературе продуктов взаимодействия гидроокиси меди с перекисью водорода.

Фотометрическим методом установлено [18] образование в растворе соединения  $\text{CuOOH} \cdot \text{aq}$  при действии раствора перекиси водорода на раствор соли двухвалентной меди и гидрата окиси натрия в присутствии лимоннокислого натрия. Последний с перекисью водорода образует промежуточный перекисный комплекс. Двухядерный пероксоацетат меди был выделен авторами [19, 20].

Связь между структурой различных комплексных соединений двухвалентной меди и их каталитической активностью по отношению к растворам перекиси водорода рассматривается в статье [19]. В работе [20] отмечается, что оксигемоглобин содержит двухядерную группировку  $\text{Cu}^{(II)}-\text{O}_2^{2-}-\text{Cu}^{(II)}$  и что синтезированный двухядерный  $\mu$ -комплекс пероксоацетата меди мог бы служить моделью медных протеннов.

Весьма примечательный перекисный комплекс одновалентной меди с формулой  $(\text{Py})_n\text{CuOOCu}(\text{Py})_n$  (где  $n \geq 1$ ) был синтезирован авторами [21] при окислении кислородом хлористой меди, растворенной в пиридине. Это один из редких случаев образования переходным элементом перекисного соединения, в котором элемент находится в более низком из возможных состояний валентности.

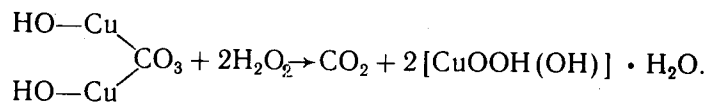
Каталитическое разложение растворов перекиси водорода на металлической меди, закиси и окиси меди и на соединении, рассматриваемом как  $\text{CuOOH}$ , изучалось авторами [22]. Способ синтеза последнего соединения авторами не указан.

При изучении кинетики разложения раствора перекиси водорода 0,1 М раствором  $\text{CuCl}_2$ , по данным [23], наблюдалось образование соединения эмпирического состава  $\text{HOOCuOOCuOONH}$ , а по данным [24], ряда соединений эмпирического состава  $x\text{CuO} \cdot y\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $x=1,3$ ;  $y=1 \div 3$ , а  $n$  равняется неопределенному числу.

При изучении кинетики растворения окиси меди в серной кислоте было найдено [25, 25а], что ускорение в процессе растворения связано с образованием на поверхности окиси слоев с более высокой, чем у основной массы, степенью окисления, по-видимому, перекисного типа.

При анодном окислении металлической меди в концентрированном растворе гидрата окиси натрия возможно образование неустойчивой перекиси меди по схеме  $\text{CuO} + \text{O}^- \rightarrow \text{CuO}_2$ ;  $\text{CuO}_2 + e \rightarrow \text{CuO} + \text{O}$  [26].

Перекисное соединение меди состава  $2\text{CuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $2[\text{CuOON}(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащее 12,4 мас.% активного кислорода, 66,20 мас.%  $\text{CuO}$  и 21,40 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ , получено [27] по уравнению реакции



По данным [28], при действии перекиси водорода на водный раствор соли двухвалентной меди в интервале pH 4—6 образуется нерастворимое в воде, ацетонитриле и диоксане устойчивое в сухом виде желто-коричневое соединение, состав которого может быть выражен соотношениями  $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HO}_2^- : \text{H}_2\text{O} : \text{анион} = 1 : 0,85 : 0,8 : 0,45 : 0,15$ , где анион —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Это соединение парамагнитно со значением  $\mu = 1,7\mu_B$  при 25 °С.

Исследование продуктов реакции гидрата окиси меди с перекисью водорода методом ЭПР проведено автором [29, 30].

Высшее кислородное соединение меди  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  является окислом трехвалентной меди [31], а не перекисным соединением.

Сообщалось [32] об образовании молекул  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  и  $\text{Cu}(\text{O}_2)_4$  при конденсации атомов меди и молекул кислорода в аргоновой и азотной матрицах. Молекулы  $\text{Cu}(\text{O}_2)_2$  были получены ранее по той же методике [33, 34]. В статье [32] приводятся следующие значения характеристических частот: для  $\text{CuO}_2$   $683 \text{ см}^{-1}$ , для  $\text{Cu}(\text{O}_2)_2$   $1100$ , а для  $\text{Cu}(\text{O}_2)_4$   $1112 \text{ см}^{-1}$ .

При реакции атомов меди с молекулами озона в аргоновой матрице установлено [35] существование молекул озонида  $\text{CuO}_3$  с характеристической частотой валентных колебаний иона  $\text{O}_3^-$   $802 \text{ см}^{-1}$ . Обнаружены также молекулы  $\text{CuO}_4$  как продукт вторичной реакции озона с  $\text{CuO}$ , также образующейся в этом процессе. При облучении атомов меди и молекул кислорода или озона в аргоновой матрице лучами с длиной волны 4825 или 4762 Å, генерируемыми криптоновым лазером, обнаружены ионные пары  $\text{Cu}^+\text{O}_2^-$  [36].

По данным [37], перекисные препараты меди являются весьма активными катализаторами стереоспецифической полимеризации стирола, а по данным [38] — этилена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baley T. — Phil. Mag., 1879, Ser. 5, vol. 7, p. 126—129.
2. Tenard L. — Ann. chim., 1818, Sér. 2, t. 9, p. 55.
3. Kruess G. — Berichte, 1884, Bd. 27, S. 2595.
4. Osborne T. B. — Amer. J. Sci., 1883, Ser. 3, vol. 32, p. 333—342; Chem. News, 1887, vol. 55, p. 263—266.
5. Moser L. — Ztschr. anorg. Chem., 1907, Bd. 54, S. 121—140.
6. Moser L. — Ibid., 1914, Bd. 86, S. 380—388.
7. Wieland H. — Ibid., 1938, Bd. 236, S. 361—368.
8. Robertson A. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1925, vol. 47, p. 1299—1314.
9. Moles E. — Rev. Iby, 1947, vol. 5, N 2, p. 1—19.
10. Телетов И. С., Велешинец А. Д. — Укр. хим. журн., 1929, т. 4, с. 463—470.
11. Телетов И. С., Велешинец А. Д. — Там же, 1931, т. 6, с. 53—59.
12. Pierron P. — Bull. Soc. chim. France, 1950, p. 291—293.
13. Макаров С. З., Арнольд Т. И., Стасевич Н. Н. — Изв. АН СССР, ОХН, 1960, с. 1913—1920.
14. Макаров С. З., Арнольд Т. И., Стасевич Н. Н. — Там же, с. 2090—2095.
15. Kohlschuetter K. — Helv. chim. acta, 1931, vol. 14, p. 1227.
16. Frei V. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1962, vol. 27, p. 179—184.
17. Frei V. — Ibid., p. 430—435.
18. Glassner A. — J. Chem. Soc., 1951, p. 904—910.
19. Sigel H. — Angew. Chem., Intern. Ed., 1969, vol. 8, p. 167—177.
20. Ochiai Ei-ichiro. — Inorgan. Nucl. Chem. Letters, 1973, vol. 9, p. 987—990.
21. Kramer Ch. E. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1975, p. 606—607.
22. Шашков А. С., Крылова И. В. — Вестн. МГУ, 1965, т. 20, № 5, с. 37—42.
23. Wolfram E. — Ann. Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim., 1963, vol. 5, p. 33—47.
24. Верховская А. К., Перельман Ф. М. — Журн. физ. химии, 1961, т. 35, с. 828—831.
25. Шевелев Н. П., Горичев И. Г., Ключников Н. Г. — В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по химии неорганических перекисных соединений. Рига: РПИ, 1973, с. 107—108.
- 25а. Ивановский М. Д. — Изв. вузов. Цв. металлы, 1981, № 3, с. 26—29.
26. Фортунатов А. В., Львов А. Л. — Уч. зап. Сарат. гос. ун-та, 1959, т. 71, с. 27—35.
27. Семишкин В. И., Воротницкая Л. Т. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1964, т. 7, с. 551—554.
28. Anbar M., Pecht J. — In: Proc. 9th Intern. Conf. Coordination Chemistry, 1966, p. 74; цит. по: Chem. Zbl., 1967, N 45, S. 72.
29. Vierke G. — J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, vol. 69, p. 1523—1531.
30. Vierke G. — Ztschr. Naturforsch., 1974, Bd. 29b, S. 135—136.
31. Kleinberg J. Unfamiliar oxydation states and their stabilisation. Lawrence (Kansas): Kansas Univ. Press, 1950, p. 20.
32. Мальцев А. А., Серебренников Л. В. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1981, т. 22, с. 431—434.
33. Darling J. — In: Faraday Sympos. Chem. Soc., 1973, N 8, p. 75.
34. Lever A. B., Ozin G. A. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 1823—1824.
35. Tevault D. E. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 4342—4345.
36. Tevault D. E. — Ibid., 1982, vol. 76, p. 2859—2863.
37. Nakata T., Kinoshita Y. — Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, vol. 68, p. 858—861.
38. Пат. 1379226 (Франция) / Shianogi a. Co Ltd.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Некоторые закономерности в образовании перекисных соединений металлов

#### II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Изложенный в предыдущих частях фактический материал по химии перекисных соединений бария, стронция, кальция и магния свидетельствует о том, что этот раздел неорганической химии отражен довольно обстоятельно в периодической литературе и что большинство этих соединений представляет известный интерес как в теоретическом, так и в прикладном аспекте.

Проведенное обобщение и систематизация опубликованных данных позволяют выявить некоторые закономерности в образовании перекисей щелочноземельных металлов.

Прежде всего следует отметить, что все элементы второй группы периодической системы Д. И. Менделеева образуют перекисные соединения, за исключением бериллия [1]. Наиболее простое объяснение это явление находит в том, что ион бериллия, вследствие своего небольшого радиуса, окружен более сильным положительным полем, нежели ионы других элементов второй группы, поскольку напряженность поля иона обратно пропорциональна квадрату ионного радиуса. Сильное положительное поле вокруг иона бериллия вблизи кислородного аниона ограничивает распространение отрицательного заряда кислородного аниона к другому атому кислорода, затрудняя образование перекиси. Все это наглядно иллюстрируется значениями напряженности поля иона  $1/r^2$  в ряду  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , равными соответственно 10,4; 2,3; 1,1; 0,78; 0,57. Необычно высокое значение напряженности положительного поля иона бериллия является причиной невозможности получения перекиси бериллия ни одним из обычных способов получения перекисных соединений.

Если сравнить приведенные выше значения со значением 1,04 напряженности положительного поля иона натрия, элемента, образующего перекись при действии кислорода на окись, то станет ясным, почему только для бария и стронция возможно получение перекиси этим же способом, а перекиси магния и кальция образуются лишь при взаимодействии их гидроокисей с растворами перекиси водорода по механизму, аналогичному механизму образования нерастворимой соли.

Подобные рассуждения могут быть высказаны по поводу получения перекисей цинка, кадмия и ртути. Напряженность положительного поля ионов этих элементов соответственно равна 1,80; 1,06 и 0,82.

Ввиду того что ионный радиус  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  меньше ионного радиуса  $\text{Ca}^{2+}$ , их перекиси не могут кристаллизироваться в тетрагональной

Таблица 11

Физико-химические свойства перекисей щелочных металлов

Свойства	BaO <sub>2</sub>	SrO <sub>2</sub>	CaO <sub>2</sub>	MgO <sub>2</sub>
Содержание активного кислорода, мас. %	9,4	13,4	22,2	28,4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,637	4,7	2,92	3,18
Температура полного разложения, °C	790—900	410—450	375—425	360—375
$\Delta H_{298}^\circ$ , ккал/моль	$-151,89 \pm 0,25$	$-153,3 \pm 5$	$-156,5 \pm 3$	$-148,9 \pm 2$
$\Delta G_{298}^\circ$ , ккал/моль	-140,5	$-141,2 \pm 6$	143,5 $\pm 3,5$	$-135,7 \pm 2,4$
$\Delta S_{298}^\circ$ , э. е.	(-18,5)	(-20)	(-20)	(-20)
$\Delta H_{298}^\circ$ (из окиси и кислорода), ккал/моль	-17,1	12,2 $\pm 2$	$-5,8 \pm 0,5$	-5,1
Энергия решетки, ккал/моль	696,2	725,8	751,5	802,2
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная	Кубическая
Расстояние М—О, Å	2,68 2,79			
Параметры кристаллической решетки, Å				
a	3,807	3,57	3,55	4,8441 (6)
c	6,83	6,63	5,98	
Магнитная восприимчивость $\chi_m \cdot 10^6$ (20 °C)	-40,6	-32,8	-23,8	
Коэффициент преломления $n_D$	2,030	1,977	1,895	
$\nu$ (О—О), см <sup>-1</sup>	842	863	835	864

Примечание: Цифры в скобках — оценочные данные.

решетке типа карбида кальция и они обладают кубической решеткой типа пирита.

В табл. 11 представлена сводка основных свойств перекисей щелочноземельных металлов, на рис. 30 — зависимость отношения  $\Delta H^\circ/W - \lg Z$  (где  $W$  — валентность элемента,  $Z$  — его порядковый номер) для перекисей кальция, стронция, бария и перекисей щелочных металлов. Как видно из рисунка, характер изменения энтальпии образования перекисей кальция, стронция и бария подчиняется, как и в случае теплот образования перекисей щелочных металлов, правилу термодинамической логарифмики А. Ф. Капустинского [2]. Это позволило ему оценить экстраполяцией теплоту образования до сих пор не выделенной перекиси радия в 150 ккал/моль. Не укладывается в это правило отношение  $\Delta H^\circ/W$  для перекиси магния. Это заставляет предполагать, что приведенное в литературе значение  $\Delta H_{298}^\circ = -148,9 \pm 2$  ккал/моль сильно занижено. Никому не удалось полу-

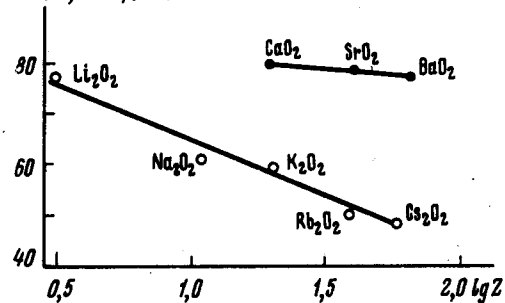
$\Delta H^\circ/W$ , ккал/моль

Рис. 30. Зависимость соотношения  $\Delta H^\circ/W - \lg Z$  для перекисей щелочных и щелочноземельных металлов

чить достаточно чистую перекись магния и определить непосредственно ее теплоту образования. Из рис. 30 видно, что отношение  $\Delta H^\circ/W$  для перекисей кальция, стронция и бария прямолинейно падает по мере увеличения порядкового номера элемента, так же как в случае перекисей щелочных

металлов. Однако наклон прямой к оси абсцисс для первых меньше. Это обусловлено тем, что для щелочных металлов [4] разность между значениями энергий кристаллической решетки перекисей для пар литий—натрий, натрий—калий и т. д. и значениями энергий ионизации металла меньше той же разности между парами кальций—стронций, стронций—барий в ряду щелочноземельных металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вольнов И. И. — Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1955, т. 26, с. 211—214.
2. Капустинский А. Ф. — Изв. АН СССР, ОХН, 1948, с. 586—592.
3. Coughlin P. — Bull. 542. Bur. Mines (Washington), 1954, p. 28.
4. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980, с. 154.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БАРИЯ	5
Глава 1	
Перекись бария $\text{BaO}_2$	5
Открытие перекиси бария	5
Способ получения $\text{BaO}_2$ из окиси бария и кислорода	5
Получение перекиси бария из ее аддуктов с водой и перекисью водорода	6
Меры предосторожности при работе с перекисью бария и другими перекисными соединениями щелочноземельных металлов	7
Методика химического анализа перекиси бария и других перекисей щелочноземельных металлов	8
Физико-химические свойства перекиси бария	9
Реакционная способность перекиси бария	11
Применение перекиси бария	14
Литература	26
Глава 2	
Высшие перекисные соединения бария	34
Надперекись бария $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$	42
Озонид бария $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$	42
Литература	45
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СТРОНЦИЯ	46
Глава 1	
Перекись стронция $\text{SrO}_2$	47
Получение октагидрата перекиси стронция	47
Физико-химические свойства $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	49
Получение перекиси стронция через октагидрат	49
Получение перекиси стронция прямым присоединением кислорода к окиси стронция	50
Физико-химические свойства перекиси стронция	51
Получение и физико-химические свойства молекулярных аддуктов перекиси стронция с перекисью водорода	52
Применение перекиси стронция	53
Литература	55

Глава 2	
Высшие перекисные соединения стронция . . . . .	56
Надперекись стронция $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ . . . . .	56
Озонид стронция $\text{Sr}(\text{O}_3)_2$ . . . . .	58
Л и т е р а т у р а . . . . .	59
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ . . . . .	60
Глава 1	
Перекись кальция $\text{CaO}_2$ . . . . .	60
Открытие перекисных соединений кальция . . . . .	60
Изучение растворимости в трехкомпонентной системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ . . . . .	62
Способы получения молекулярных аддуктов $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	63
Физико-химические свойства $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	66
Способы получения перекиси кальция . . . . .	68
Физико-химические свойства перекиси кальция . . . . .	69
Реакционная способность перекиси кальция . . . . .	70
Применение перекиси кальция . . . . .	71
Л и т е р а т у р а . . . . .	75
Глава 2	
Высшие перекисные соединения кальция . . . . .	79
Надперекись кальция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ . . . . .	79
Озонид кальция $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$ . . . . .	86
Л и т е р а т у р а . . . . .	87
ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ . . . . .	88
Открытие перекиси магния . . . . .	88
Способы получения перекисных препаратов магния, основанные на действии водных растворов перекиси водорода на окись или гидроокись магния . . . . .	89
Способы получения перекисных препаратов магния, основанные на взаимодействии водных растворов перекиси водорода с водными растворами солей магния в присутствии щелочей . . . . .	94
Другие способы получения перекисных препаратов магния . . . . .	97
Методика анализа перекисных препаратов магния . . . . .	99
Поведение перекиси магния эмпирического состава $\text{MgO}_2 \cdot aq$ при нагревании . . . . .	101
Рентгеновское исследование перекисных препаратов магния . . . . .	104
Физико-химические свойства перекиси магния . . . . .	106
Реакционная способность перекисных препаратов магния . . . . .	106
Применение перекисных препаратов магния . . . . .	108
Л и т е р а т у р а . . . . .	109

ЧАСТЬ ПЯТАЯ	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ IIВ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА . . . . .	112
Глава 1	
Перекисные соединения цинка . . . . .	112
Способы получения перекисных соединений цинка . . . . .	112
Физико-химические свойства перекиси цинка . . . . .	115
Применение перекиси цинка . . . . .	117
Л и т е р а т у р а . . . . .	118
Глава 2	
Перекисные соединения кадмия . . . . .	120
Способы получения перекисных соединений кадмия . . . . .	120
Физико-химические свойства перекиси кадмия . . . . .	122
Л и т е р а т у р а . . . . .	122
Глава 3	
Перекисные соединения ртути . . . . .	123
Л и т е р а т у р а . . . . .	124
ЧАСТЬ ШЕСТАЯ	
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ . . . . .	125
Л и т е р а т у р а . . . . .	129
Заключение . . . . .	130
Некоторые закономерности в образовании перекисных соединений металлов II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева . . . . .	130

**Илья Иванович Вольнов**  
**ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
**ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

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

Редактор издательства *Р.А. Баранова*  
Художник *Ю.С. Шлеппер*  
Художественный редактор *С.А. Литвак*  
Технические редакторы *Н.М. Петракова, Н.М. Бурова*

**ИБ № 27430**

Подписано к печати 28.03.83. Т — 05568  
Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура литературная (фотонабор)  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 8,5  
Усл. кр.-отт. 8,8. Уч.-изд. л. 11,1  
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 62  
Цена 1 р. 70 к.

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