

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Библиотека студента УГНТУ

Серия
МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ

Выпуск 6
**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКИСЛИТЕЛИ
И ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Под общей редакцией
члена-корреспондента АН РБ профессора С.С. Злотского*

Уфа
Издательство УГНТУ
2015

УДК 547.7(07)
ББК 24.4
Б90

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия

Авторы: Булатова О.Ф., Ключарёва Е.В., Назаров М.Н., Сергеева Л.Г.

Под общей редакцией члена-корреспондента АН РБ профессора С.С. Злотского

Рецензенты:

Декан факультета техники и технологии сервиса Уфимского государственного университета экономики и сервиса канд. хим. наук доц. И.П. Журкина

Доцент кафедры «Общая химия» Башкирского государственного медицинского университета канд. хим. наук В.К. Гумерова

Булатова О.Ф.

Б90 Неорганические окислители и перекисные соединения: учеб. пособие / О.Ф.Булатова, Е.В.Ключарёва, М.Н.Назаров, Л.Г.Сергеева; под общ. ред. проф. С.С.Злотского// Сер. Молекулы и реакции.- Уфа: УГНТУ, 2015.- Вып. 6.- 51с.
ISBN 987-5-7831-1288-1

Учебное пособие состоит из двух разделов: «Неорганические окислители» и «Перекисные соединения». В пособии описываются способы получения, история открытия, физико-химические свойства и области применения основных неорганических окислителей и наиболее изученных перекисных соединений.

УДК 547.7(07)
ББК 24.4

ISBN 987-5-7831-1288-1

© Уфимский государственный нефтяной
технический университет, 2015
© Коллектив авторов, 2015

Содержание

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| Введение | 4 |
| 1. Булатова О.Ф., Ключарёва Е.В. Важнейшие неорганические окислители | 5 |
| 2. Сергеева Л.Г., Назаров М.Н. Органические перекисные соединения | 38 |
| Список рекомендуемой литературы | 49 |

Введение

Изучению окислительно-восстановительных процессов в химии всегда отводится значительное место. Под действием окислителей идёт биологическое окисление, окисление органических соединений, нефтепродуктов. Понимание механизма и направления протекания окислительных реакций необходимо при изучении аналитической и физической химии, химии нефти и газа, в решении экологических задач, в управлении процессами горения, в производстве многих химических веществ.

Данное учебное пособие из серии «Молекулы и реакции» посвящено неорганическим окислителям и перекисным соединениям. Максимально собрана информация о наиболее важных окислителях, кратко изложена в удобной форме, отражает названия, нахождение в природе, физические и химические свойства, историю открытия, промышленные и лабораторные способы получения, области применения и их токсичность.

В конце пособия предложен расширенный список литературы, который позволит найти дополнительную информацию и углубить знания.

Учебное пособие будет полезно студентам, преподавателям, научным сотрудникам, а также учителям школы и старшеклассникам.

Данный выпуск является шестым и продолжает публикации в рамках проекта «Молекулы и реакции», подготовленный преподавателями и сотрудниками кафедры «Общая и аналитическая химия» в содружестве с ведущими специалистами смежных подразделений УГНТУ.

Научный редактор
заведующий кафедрой
«Общая и аналитическая химия»
профессор

С.С. Злотский

| Формула | Название систематическое | Название тривиальное |
|----------|------------------------------------------------------------|----------------------|
| O_2 | Кислород | Дикислород |
| Строение | | |
| $O=O$ | Межатомное расстояние — 0,12074 нм. Неполярная молекула | |

Нахождение в природе

В свободном состоянии кислород находится в воздухе и воде. В воздухе (атмосфере) его содержание 20,9 % по объёму или 23,2 % по массе; содержание кислорода в воде в растворённом состоянии составляет 7-10 мг/л. Природный кислород содержит изотоп ^{16}O (с примесями ^{17}O , ^{18}O).

Физические свойства

Кислород – газ без цвета, запаха и вкуса, в жидком состоянии – светло-голубой, в твердом – синий. Является парамагнетиком. Хорошими твердыми поглотителями кислорода являются платиновая чернь и активный древесный уголь.

| Показатель | Значение показателя | Примечание |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Цвет | без цвета | |
| $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | -183 | |
| $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ | -218,88 | |
| Плотность газообразного, г/см ³ | 0,00142897 | |
| Плотность жидкого, г/см ³ | 1,134 | |
| Плотность твердого, г/см ³ | 1,426 | |
| $C_p, ^\circ\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ | 29,4 | |
| $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль | 0 | |
| S_{298}° , Дж/(моль·К) | 205 | |
| $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль | 0 | |
| $\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль | 0,446 | |
| $\Delta H_{\text{кип}}$, кДж/моль | 6,828 | |
| Диэлектрическая проницаемость кислорода (0 $^\circ\text{C}$), газообразного жидкого | 1,000547 1,491 | |
| Растворимость в воде, мл/100 г H ₂ O при 0 $^\circ\text{C}$ 50 $^\circ\text{C}$ Растворимость в спирте, мл/100 г C ₂ H ₅ OH при 25 $^\circ\text{C}$ | 4,9 2,09 2,78 | Хорошо растворяется в расплавленном серебре (22 объёма O ₂ в 1 объёме Ag при 961 C). |

История открытия

Официально признанные претенденты на приоритет в открытии кислорода: шведский химик Карл Вильгельм Шееле (C.W.Scheele, 1742-1786), английский священник Джозеф Пристли (Joseph Priestley, 1733-1804) и французский химик Антуан Лавуазье (Lavoisier, Antoine Laurent, 1743-1794).

Шееле выделил кислород в 1772 г., однако его трактат «О воздухе и огне», где имелись данные о кислороде, был опубликован в 1777 г., позже, чем сообщение об открытии Пристли 1774 г. Окончательно разобрался в природе полученного газа А. Лавуазье, он создал теорию горения и в 1779 г. ввел для кислорода название «*oxxygenium*» (от *греч.* «окис» - кислый и «геннао» - рождаю) - «рождающий кислоты».

Промышленное производство, лабораторные способы получения

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленное производство в РФ и мире | Производится повсеместно. Ежегодное мировое производство (и потребление) кислорода измеряется миллионами тонн. В России качество газообразного и жидкого кислорода регламентируется соответствующими ГОСТами. По ГОСТ 5583-58 выпускается газообразный технический кислород трех сортов: высший – с содержанием не менее 99,5% O ₂ , 1-й – не менее 99,2% O ₂ и 2-й – не менее 98,5% O ₂ , остальное – аргон и азот (0,5-1,5%). Содержание влаги не должно превышать 0,07 г/м ³ . Кислород, получаемый электролизом воды, не должен содержать водорода более 0,7% по объему. По ГОСТ 6331-52 выпускается жидкий кислород двух сортов: сорт А с содержанием не менее 99,2% O ₂ и сорт Б с содержанием не менее 98,5% O ₂ . Содержание ацетилена в жидком кислороде не должно превышать 0,3 см ³ /л. |
| Промышленные способы получения | |
| Фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении (криогенная ректификация) | Воздух сжимают мощными компрессорами – при этом он сильно нагревается. Сжатый воздух в больших баллонах-емкостях охлаждается. Затем его подвергают быстрому расширению через узкие каналы, снабженные турбинками для дополнительного отбора энергии у молекул газа. Эти устройства называются турбодетандерами. Если газ был сжат очень сильно, то его расширение может привести к такому сильному охлаждению, что часть воздуха сжижается. Жидкий воздух собирают в специальные сосуды, называемые сосудами Дьюара. Жидкий кислород кипит при температуре –183 °С, а жидкий азот при –196 °С. При нагревании жидкого воздуха, когда температура этой очень холодной жидкости медленно повышается от –200 до –180 °С, прежде всего перегоняется азот, а потом – кислород. Криогенная технология позволяет получать кислород высокой чистоты (99 – 99,9%). |
| Адсорбционный метод разделения воздуха | Работа адсорбционных установок для производства кислорода основана на зависимости процесса поглощения компонента газовой смеси от парциального давления и температуры. Поглощение выполняется специальными молекулярными ситами в условиях короткоциклового |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | адсорбции. Регулирование процесса поглощения компонентов газа и регенерации адсорбента происходит с помощью изменения давления и/или температуры: зависимость способности адсорбента к поглощению компонента газа прямо пропорциональна давлению. Соответственно адсорбция происходит при повышенном давлении, а десорбция осуществляется, когда его понижают. Преимущества адсорбционных установок перед другим оборудованием для производства кислорода – это экономичное потребление энергии и небольшие затраты на эксплуатацию, надежность и простота в управлении. |
| Мембранный метод разделения воздуха | Данный метод основан на принципе выборочной проницаемости мембран. Он заключается в разнице скоростей проникновения газов сквозь полимерную мембрану при перепаде парциальных давлений. В мембранную установку для производства кислорода подаётся очищенный сжатый воздух. При этом «быстрые газы» проходят через мембрану в зону с низким давлением и на выходе из мембраны обогащаются легкопроникающим компонентом. Оставшаяся часть воздуха насыщается «медленными газами» и выводится из устройства. Мембранный метод разделения предусматривает регулирование количества и чистоты продукта и характеризуется невысокими энергозатратами. |
| Электролиз воды | <i>электролиз</i> $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 (\text{катод}) + \text{O}_2 (\text{анод})$ Получаемый кислород является влажным, поэтому требуется проводить его осушение с использованием дорогостоящих установок. |
| Электролиз расплава щёлочи | <i>электролиз</i> $4\text{NaOH}_{(\text{ж})} \longrightarrow 4\text{Na} (\text{катод}) + \text{O}_2 (\text{анод}) + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Кислород хранят в сжатом виде в стальных баллонах, окрашенных в голубой цвет. | |
| Лабораторные способы получения: | |
| Чаще всего кислород получают нагреванием таких веществ (в состав которых кислород входит в связанном виде), как перманганат калия, хлорат калия, нитрат калия | $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2 \quad (200\text{--}240^\circ\text{C})$ $3\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{MnO}_4 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{O}_2 \quad (500\text{--}700^\circ\text{C})$ $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \quad (150\text{--}300^\circ\text{C}, \text{MnO}_2)$ $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2 \quad (400\text{--}520^\circ\text{C})$ |
| Разложением пероксида водорода | $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (выше 150°C или комн. Кат. NaOH, MnO_2 , Pt, Cu) |

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Окислением пероксида водорода | $2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2\uparrow$ $5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Из пероксидов металлов | $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) \rightarrow 4\text{NaOH} + \text{O}_2$ $2\text{BaO}_2 \rightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2$ (выше 790°C) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ (комн.) Этот способ раньше применяли на подводных лодках, так как одновременно с выделением кислорода происходит поглощение углекислого газа. |
| Разложением воды под действием электрического тока (электролизом воды) | <i>электролиз</i> $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ Используется на современных атомных подводных лодках, где имеется мощный и почти неисчерпаемый источник электрической энергии. |
| Из оксидов металлов | $2\text{PbO}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2$ (600°C) $2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) \rightarrow 2\text{PbSO}_4\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2\uparrow$ (450–500°C) |

Химические свойства

| | |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Образование озона | $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}^0$ (электрич. разряд; УФ-облучение; выше 2000 °C) $\text{O}_2 + \text{O}^0 \rightleftharpoons \text{O}_3$ |
| Образование перекисных соединений водорода | H_2 $\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_4$ (–196 °C, электрич. разряд) |
| Взаимодействие с неметаллами | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (550 °C, сгорание H_2 в O_2) $\text{O}_2 + 2\text{H}^0 (\text{Zn, разб. HCl}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{F}_2$ (–183 °C, электрич. разряд) $\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ (электрич. разряд) $\text{O}_2 + \text{S} \rightarrow \text{SO}_2$ (сгорание на воздухе) $5\text{O}_2 + 4\text{P}(\text{красн.}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$ (сгорание на воздухе) $\text{O}_2 + \text{C}(\text{графит}) \rightarrow \text{CO}_2$ (600–700 °C сжигание на воздухе) $\text{O}_2 + 2\text{C}(\text{графит}) \rightarrow 2\text{CO}$ (выше 1000 °C) $\text{O}_2(\text{воздух}) + 4\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ (выше 200 °C, примесь Li_2O_2) |
| Взаимодействие с металлами | $\text{O}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ (сжигание на воздухе, примесь Na_2O) $\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaO}_2$ (400 °C, p) $\text{O}_2(\text{воздух}) + \text{K} \rightarrow \text{KO}_2$ (примесь K_2O_2) $\text{O}_2(\text{воздух}) + \text{M} \rightarrow \text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Rb Cs}$) $\text{O}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO}$ (сгорание на воздухе) |

| | |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | $3\text{O}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (сгорание на воздухе) $\text{O}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow 2\text{CaO}$ (выше 300 °С) $2\text{O}_2 + 3\text{Ba} \rightarrow 2\text{BaO} + \text{BaO}_2$ (сгорание на воздухе) $\text{O}_2 + 2\text{Ba} \rightarrow 2\text{BaO}$ (выше 800 °С) $\text{O}_2 + 2\text{BaO} \rightarrow 2\text{BaO}_2$ (до 500 °С) $\text{O}_2 + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnO}$ (сгорание на воздухе) $\text{O}_2 + 4\text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$ (160–250 °С) $\text{O}_2 + \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$ |
| Взаимодействие с основаниями | $\text{O}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{суспензия}) \rightarrow 4\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 4\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$ |
| Взаимодействие с сульфидом железа | $11\text{O}_2 + 4\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ (обжиг на воздухе) |
| Взаимодействие с кислотами | $\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2[\text{TiCl}_4(\text{OH})_2]$ $\text{O}_2 + 2\text{H}[\text{SnCl}_3] + 6\text{HCl}(\text{разб.}) \rightarrow 2\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Взаимодействие с гемоглобином | $\text{O}_2 + \text{HemFe} \rightarrow [\text{HemFe} \cdots \text{O}=\text{O}]$ (HemFe – гем-группа гемоглобина крови) |

Области применения

Кислород применяют для выжигания углерода при выплавке стали. Углерод, содержащийся в виде примеси в чугуне, делает железо хрупким. Так как требуется очень много кислорода (1 т кислорода на 1 т стали), сталеплавильные заводы имеют собственные установки для получения кислорода.

Кислород используют в кислородно-ацетиленовых горелках, дающих высокую температуру за счёт сильно экзотермической реакции горения ацетилена в кислороде. Пламя горелки применяют для резки и сварки металлов.

Кислород используют в больницах при затруднённом дыхании пациентов, больных астмой и пневмонией.

Кислород необходим водолазам, альпинистам, лётчикам при высоких полётах.

Огромные количества кислорода расходуются при космических полётах как окислитель реактивного топлива и для дыхания астронавтов.

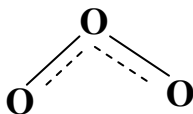
Токсичность, воздействие на живые организмы

Нетоксичен. Кислород составляет не только существенную часть атмосферного воздуха, земной коры и питьевой воды, он также занимает 65% массы тела человека, являясь важнейшим химическим элементом в структуре человеческого организма.

Список использованных литературных источников

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. – Т.1. – С. 622.
2. Коттон Ф. , Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии — М.: Мир, 1979. - С. 138-140.
3. Дриц М.Е. Свойства элементов. — М.: Металлургия, 1985.- С. 147-148.

4. Реми Г. Курс неорганической химии. Том 1 — М.: Химия, 1963.- С. 451.
5. Угай Я.Л. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1997.- С. 132.

| Формула | Название систематическое | Название тривиальное |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| O_3 | Озон | Озон |
| Строение | | |
|  | <p>Аллотропная форма кислорода. Молекула O_3 симметричная угловая (ангулярная). Обе связи $O-O$ в молекуле озона имеют одинаковую длину 1,272 Å. Угол между связями составляет 116,78°. Центральный атом кислорода sp^2-гибридизован, имеет одну неподелённую пару электронов. Порядок каждой связи – 1,5, резонансные структуры – с локализованной одинарной связью с одним атомом и двойной – с другим, и наоборот. Молекула полярна, дипольный момент – 0,5337 D.</p> | |

Нахождение в природе

Озона в атмосфере Земли немного – 4 млрд тонн, т.е. в среднем всего 1 мг/м³. Концентрация озона растет с удалением от поверхности Земли и достигает максимума в стратосфере, на высоте 20–25 км – это и есть «озоновый слой». Если весь озон из атмосферы собрать у поверхности Земли при нормальном давлении, получится слой толщиной всего около 2–3 мм. И вот такие малые количества озона в воздухе фактически обеспечивают жизнь на Земле. Заметные количества озона содержатся в воздухе хвойных лесов, где окислению подвергается древесная смола, и на берегу моря, где окисляются выброшенные прибоем водоросли. У поверхности Земли фоновая концентрация озона в течение суток проходит через максимум в интервале 10-18 ч и минимум ночью; летом и весной концентрация в 3,5 раза выше, чем зимой и осенью; над полярными областями Земли концентрация выше, чем над экваториальной, в атмосфере городов выше, чем в сельской местности. Концентрация озона на высоте 20-30 км каждые 11 лет проходит через максимум, вызванный циклом солнечной активности. Озон создает «защитный экран», не пропускающий к поверхности Земли жесткие ультрафиолетовые солнечные лучи, губительные для всего живого.

Физические свойства

Озон (от греч. – пахнуть) взрывоопасен во всех агрегатных состояниях. В газообразном состоянии озон диамагнитен, в жидком – слабопарамагнитен.

| Показатель | Значение показателя | Примечание |
|------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------|
| Цвет | Синий | В жидком состоянии темно-синий, в твердом – сине-фиолетовый |
| $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | –111,9 | |
| $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ | –192,7 | |
| $T_{\text{критическая}}, ^\circ\text{C}$ | –12,1 | |
| Плотность, г/л | 1,962 2,144 | при 25 °C при 0 °C |
| Давление паров, мм рт.ст. | 1 10 100 | при 172,1 °C при –152,2 °C при –137 °C |
| C_p° , Дж/(моль·К) | 39,25 | |

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$, кДж/моль | –141,8 | |
| S°_{298} , Дж/(моль·К) | 238,896 | |
| ΔG° , кДж/моль | 162,7 | |
| $\Delta H_{\text{плавления}}$, кДж/моль | 2,1 | |
| $\Delta H_{\text{кипения}}$, кДж/моль | 15,19 | |
| Диэлектрическая проницаемость (0°C) | 1,0019 | |
| Растворимость, г/100 г в воде при 0 °C в воде при 18 °C в CCl ₄ при 20 °C | 0,106 0,097 0,64 | В кислой среде растворимость падает, в щелочной – возрастает. Лучше растворяется в хлорированных углеводородах. |

История открытия

На появление специфического запаха при электроразряде в воздухе обратил внимание голландский физик Ван Марум Мартин в 1785 г.

В 1840 г. Немецкий ученый, химик Кристиан Фридрих Шёнбейн (Christian Friedrich Schonbein), профессор Базельского университета, занимаясь гидролизом воды, пытался с помощью электрической дуги разложить её на кислород и водород. При этом он обнаружил, что образовался новый газ со специфическим запахом. Имя «озон» было им присвоено газу из-за характерного запаха и происходит от греческого слова «озиен», что значит «пахнуть».

В 1857 г. с помощью созданной Вернером фон Сименсом «совершенной трубки магнитной индукции» удалось построить первую техническую озоновую установку.

22 сентября 1896 г. изобретатель Никола Тесла запатентовал первый генератор озона. В 1901 г. Фирмой «Сименс» построена первая гидростанция с озонаторной установкой в Висбанде. Исторически применение озона началось с установок по подготовке питьевой воды, когда в 1898 году в городе Сан Мор (Франция) прошли испытания первой опытно-промышленной установки. Уже в 1907 году был построен первый завод по озонированию воды в городе Бон Вуаяж (Франция) для нужд города Ниццы. В 1911 г. Была пущена в эксплуатацию станция озонирования питьевой воды в Санкт-Петербурге (в настоящее время не действует). В 1916 г. Действовало уже 49 установок по озонированию питьевой воды. К 1977 г. Во всем мире действует уже более 1000 установок. Широкое же распространение озон получил только в течение последних 30 лет, благодаря появлению надежных и компактных аппаратов для его синтеза – озонаторов (генераторов озона).

Промышленное производство, лабораторные способы получения

| | |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленное производство в мире и РФ | Озон производится на месте использования, т.к. не подлежит упаковке, хранению и транспортировке. |
| Промышленные способы получения | |
| Производство из кислорода в озонаторах | $3\text{O}_2 + 68 \text{ ккал (285 кДж)} \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ Процесс дорогостоящий. В современных промышленных озонаторах расход энергии на получение озона достигает 10-15 кВт/кг озона. Применение вместо кислорода обыкновенного атмосферного воздуха снижает выход озона в 3-5 раз, увеличивает расход энергии и получаемый озон сильно загрязнён окислами азота. |
| Электролитический способ | Осуществляется в специальных электролитических |

| | |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | ячейках под постоянным уменьшенным давлением (0,1 атм). В качестве электролитов используются растворы различных кислот и их соли (H_2SO_4 , HClO_4 , NaClO_4 , KClO_4). Образование озона происходит за счет разложения воды и образования атомарного кислорода, который, присоединяясь к молекуле кислорода, образует озон и молекулу водорода. |
| Фотохимический метод | Схема цепной реакции образования озона из кислорода: $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet + \text{O}_2 = \text{O}_3 + \text{O}^\bullet$, $\text{O}^\bullet + \text{O}_2 = \text{O}_3$ Суммарно: $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ Этот метод не позволяет получать озон высокой концентрации. Приборы, основанные на этом методе, получили распространение для лабораторных целей, в медицине и пищевой промышленности. |
| Лабораторные способы получения | |
| Из пероксида бария | $3\text{BaO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц.}} = 3\text{BaSO}_4 + \text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| В озонаторах | В лаборатории озон получают при «тихом» (без искр) электрическом разряде в стеклянной трубке, через которую пропускается ток кислорода. |

Химические свойства

В реакциях с большинством веществ озон – сильный окислитель, что обусловлено низкой энергией отрыва атома кислорода от молекулы O_3 (107 кДж/моль) и высоким сродством молекулы озона к электрону (2,26 эВ). Восстановительный потенциал пары озон-кислород в кислой среде

$(\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-)$ равен 2,07 в,

а в щелочной

$(\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-)$ 1,24 в.

| | |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Озон имеет большую склонность к разложению | $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}$ $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$, Реакцию катализируют NO, O_2 , металлы переменной валентности и др. |
| Озон окисляет все металлы, за исключением золота и группы платины. | $8\text{Ag} + 2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$ |
| При действии озона на щелочные металлы образуются озониды | $\text{K} + \text{O}_3 \rightarrow \text{KO}_3$ |
| Получение озонидов из супероксидов | $\text{KO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{KO}_3 + \text{O}_2$ |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Взаимодействие озона с гидроокисями K, Rb и Cs приводит к получению озонидов | $2\text{KOH} + 5\text{O}_3 \rightarrow 2\text{KO}_3 + \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$ |
| Озон повышает степень окисления оксидов | $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ Реакция сопровождается хемилюминесценцией $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$; $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ $3\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{SO}_3$ |
| Взаимодействие с углеродом, водородом, азотом | $\text{C} + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{O}_2$ $\text{H}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{N}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ |
| Взаимодействие с сероводородом | $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (в газовой фазе) В водном растворе идут две конкурирующие реакции: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{S} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{S} + 4\text{O}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| Взаимодействие с ацетилендинитрилом | $3\text{C}_4\text{N}_2 + 4\text{O}_3 \rightarrow 12\text{CO} + 3\text{N}_2$ (со взрывом) |
| Взаимодействие с хлоридом олова | $3\text{SnCl}_2 + 6\text{HCl} + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| С помощью озона можно получить серную кислоту как из элементарной серы, так и из двуокиси серы | $\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| Озон реагирует с аммиаком, но не реагирует с аммониевыми солями | $2\text{NH}_3 + 4\text{O}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ |
| Обработкой озоном раствора йода в холодной безводной хлорной кислоте может быть получен перхлорат йода (III) | $\text{I}_2 + 6\text{HClO}_4 + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{I}(\text{ClO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Реакция с KI | $\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KOH} + \text{O}_2$ Реакция протекает количественно и используется для определения озона. |
| Сульфиды окисляются озоном до сульфатов | $4\text{O}_3 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{O}_2$ |
| Озон превращает цианиды во много раз менее токсичные цианаты | $\text{CN} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CNO} + \text{O}_2$ |
| Озон может полностью | $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| разлагать мочевины | |
| Окисление гидросульфита натрия | $\text{NaHSO}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{O}_2$ |
| Пероксид водорода реагирует с озоном как восстановитель и одновременно вызывает его каталитический распад | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$ $\text{HO}_2\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}\cdot + 2\text{O}_2$ $\text{OH}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$ $\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ |
| Окисление озоном углеводородов существенно зависит от природы растворителя, наличия гетероатомов, количества и положения кратных связей, агрегатного состояния реагентов и описывается сложными кинетическими уравнениями. | |

Области применения

Основную часть производимого озона используют для обеззараживания питьевой воды. В настоящее время 95% питьевой воды в Европе проходит озонную подготовку. В США идет процесс перевода с хлорирования на озонирование. В России действуют несколько крупных станций (в Москве, Нижнем Новгороде и других городах).

Высокую токсичность озона, а именно – его способность эффективно убивать плесень и бактерии, используют для дезинфекции.

Стратосферный озон играет роль защитного экрана для всего живого на Земле, препятствуя проникновению к поверхности Земли жесткого ультрафиолетового излучения.

Озон в терапевтических дозах действует как иммуномодулирующее, противовоспалительное, бактерицидное, противовирусное, фунгицидное, цитостатическое, антистрессовое и анальгезирующее средство. Его способность активно коррегировать нарушенный кислородный гомеостаз организма открывает большие перспективы для восстановительной медицины.

Токсичность, воздействие на живые организмы

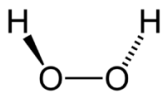
Высокая окисляющая способность и то, что во многих химических реакциях, протекающих с участием озона, образуются свободные радикалы кислорода, делают этот газ крайне опасным для человека. ПДК в воздухе рабочей зоны $0,1 \text{ мг/м}^3$, в атмосферном воздухе $0,16 \text{ мг/м}^3$. ЛД₅₀ $0,046 \text{ мг/л}$ (мыши, 2ч), 3 мг/л (мыши, 5 мин). Вдыхание воздуха с концентрацией озона $0,002\text{-}0,02 \text{ мг/л}$ вызывает раздражение дыхательных путей, кашель, рвоту, головокружение, усталость. Воздействует на холестерин в крови человека, образуя нерастворимые формы, что приводит к атеросклерозу. В присутствии оксидов азота токсичность озона увеличивается в 20 раз.

Очень небольшое содержание озона в воздухе благотворно действует на организм человека, особенно при болезнях дыхательных путей. Малые концентрации озона в воздухе создают ощущение свежести.

Список использованных литературных источников

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. – Т.1. – С. 656.
2. Лунин В.В. , Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона – М.: МГУ, 1998. – С. 25-46.
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм) – М.: Наука, 1974. – С. 50-78.
4. Реми Г. Курс неорганической химии. Том 1. – М.: Химия, 1963. – С. 452.

5. Коттон Ф. , Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979. – С. 138.

| Формула | Название систематическое | Название тривиальное |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| H_2O_2 | Пероксид водорода | Перекись водорода |
| Строение | | |
|  | <p>Молекула пероксида водорода нелинейна, две связи О–Н длиной по 0,095 нм расположены в двух плоскостях под углом, близким к 100-120°, а связь –О–О– длиной 0,148 нм в три раза слабее, чем О–Н, лежит на пересечении плоскостей и образует со связью О–Н угол, близкий к 95°. Поэтому пероксид водорода не устойчив, его молекула характеризуется большими, чем у воды, полярностью и электрическим моментом диполя. Перекись водорода образует устойчивые водородные связи, которые приводят к ассоциации молекул.</p> | |

Нахождение в природе

Перекисные соединения встречаются в природе в ничтожных количествах. Мейснер впервые обнаружил присутствие пероксида водорода в грозном дожде. Струве обнаружил пероксид водорода в снеге. Пероксид водорода содержится в атмосфере преимущественно в парообразном состоянии. По содержанию H_2O_2 роса и иней мало отличаются друг от друга. Снег и лед, а также туман содержат очень незначительные количества перекисы водорода – порядка 0.04-0,05 мг/л. В 1 л воздуха содержится в среднем $4,07 \cdot 10^{-10}$ г H_2O_2 . Установлено, что содержание пероксида водорода в исследованных слоях атмосферы тем больше, чем выше восходит над горизонтом солнце, как в течение дня, так и в течение года, и чем больше проникаемость солнечных лучей через атмосферу. Чем выше столб атмосферных осадков, тем богаче они перекисью водорода.

Доказано образование пероксида водорода в качестве промежуточного продукта при биологических процессах окисления. При облучении *Clorella* пероксид водорода был обнаружен как первичный продукт процесса дыхания. Пероксид водорода образуется при брожении сахара под влиянием *Vac. Vulgaricus* в присутствии кислорода.

H_2O_2 частично образуется также в пламени горящего водорода, но при остывании продуктов сгорания разлагается.

Физические свойства

В чистом виде H_2O_2 – бесцветная сиропообразная неустойчивая жидкость с «металлическим вкусом», постепенно разлагающаяся на воду и кислород. Под низким давлением перегоняется без разложения. Обычно используют ее водные растворы: 30%-й раствор пергидроль или 3-5%-й, известный как «раствор перекисы водорода».

| Показатель | Значение показателя | Примечание |
|------------------------------------------------|---------------------|------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Цвет | без цвета | |
| Температура плавления безводного H_2O_2 , °C | –0,89 | |
| Температура кипения, °C | 150,2 | |

| 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Удельная теплоемкость жидкого H_2O_2 | 0,579 | |
| Удельная теплоемкость твердого H_2O_2 | 0,470 | |
| Плотность чистого H_2O_2 в твердом состоянии, г/см ³ | 1,71 | |
| Плотность при 0 °С, г/см ³ | 1,4649 | |
| Плотность при 25 °С, г/см ³ | 1,4465 | |
| $\Delta H^\circ_{обр}$ газообр., кДж/моль | 136,11 | |
| $\Delta H^\circ_{обр}$ жидк., кДж/моль | 187,8 | |
| Окислительный потенциал, ϕ | 1,776 | |
| Восстановительный потенциал, ϕ | 0,682 | |
| Теплота плавления, ккал/моль | 9,18 | |
| Теплота испарения, ккал/моль | 11,61 | |
| Теплота ионизации, кал/моль | $8,6 \cdot 10^8$ | |
| Теплота парообразования, кал/г | 326 | |
| Теплота разложения, кал | 23450 | |
| Теплота растворения жидкого H_2O_2 в воде, кал | 460 | |
| Вязкость чистого H_2O_2 при 19,6 °С 5,7% H_2O_2 при 18 °С | 0,01272 0,01061 | |
| Коэффициент преломления, n_D^{20} | 1,4087 | |
| Диэлектрическая постоянная чистого H_2O_2 | 93,7 | |
| Нижний концентрационный предел воспламенения, КПВ моль % | 26 | Концентрированные водные растворы перекиси водорода взрывоопасны, органические соединения и их растворы, содержащие H_2O_2 , способны к воспламенению и взрыву при ударе |
| Растворимость в воде в спирте в эфире | неограниченно неограниченно (88,4-99,6% H_2O_2) ограниченно | |
| Коэффициент распределения H_2O_2 между водой и эфиром | 0,043 | Большим количеством эфира пероксид водорода можно извлечь из водного раствора |
| Предельно допустимая концентрация, ПДК, мг/м ³ | 1,4 | |

История открытия

Пероксид водорода был открыт в 1818 году французским химиком Луисом Тенаром (1777-1857), который получил его в результате реакции пероксида бария с серной кислотой. (Пероксид бария он получал простым нагреванием оксида бария в воздухе.) В

дальнейшем в течение нескольких лет ученый исследовал новое вещество, ему даже удалось выделить его в почти чистом виде. Австрийский химик Антон Риттер фон Кристелли Шреттер (1802-1875) первым порекомендовал перекись водорода для обесцвечивания волос. Промышленное производство перекиси по методу Тенара началось в 1873 году в Берлине.

Промышленное производство, лабораторные способы получения

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленное производство в мире и РФ | <p>Пероксид водорода является одним из крупнотоннажных продуктов в современной химической промышленности. Ежегодно во всем мире производится более миллиона тонн пероксида водорода.</p> <p>Основным поставщиком пероксида водорода в Россию является Финляндия: поставляет 88,3% всего импортного пероксида водорода.</p> <p>Основные предприятия-производители рынка пероксида водорода в России расположены в Приволжском федеральном округе, на долю которого по итогам 2013 года пришлось 99% всего общероссийского производства. Крупнейшим регионом, производящим перекись водорода, является Чувашская Республика, на территории которой расположено ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск (производит более 93% всего пероксида водорода в России).</p> <p>В 1956 году был начат выпуск перекиси водорода на «Усольехимпроме» (г. Усолье-Сибирское, Иркутская обл.) В настоящее время ООО «Усольехимпром» выступает основным производителем российской перекиси водорода, производимой электрохимическим способом.</p> <p>На ООО «СИНТЕЗ АЦЕТОН» (г. Дзержинск) производство перекиси водорода ведется с 1960 года. Перекись водорода получают жидкофазным окислением изопропилового спирта по технологии, разработанной РНЦ «Прикладная химия» (г.С.-Петербург). Выпускается в качестве готового продукта: перекись водорода медицинская, перекись водорода особой чистоты, пероксид водорода высокочистый, перекись водорода техническая 50%.</p> <p>На ООО «Синтез ПВ» (г. Дзержинск) производство перекиси водорода основано на переработке сырья, полученного электрохимическим методом. Выпускают перекись водорода медицинскую, водорода перекись особой чистоты для пищевой промышленности, перекись водорода техническую 50%.</p> <p>ФКП «Анозит» (ФГУП «Куйбышевский химический завод») выпуск перекиси осуществляет жидкофазным окислением изопропилового спирта, а также особочистый H_2O_2 электрохимическим методом.</p> |
| Промышленные способы получения | |
| Производство перекиси водорода методом каталитического восстановления органических растворов алкилантрахионов | <p>Мировое производство пероксида водорода в настоящее время основано на каталитическом восстановлении органического раствора алкилантрахиона, в первую очередь 2-этил-, 2-трет-бутил- и 2-пентилантрахионов, водородсодержащим газом с получением алкилантрагидрохинона и последующим окислением его кислородом или воздухом до пероксида водорода, экстрагируемого водой. Процесс проводят в смеси C_6H_6 с вторичными спиртами. Основными недостатками этого</p> |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <p>процесса являются его небезопасность и рентабельность только при крупномасштабном производстве.</p> |
| <p>Гидролизом пероксодисерной кислоты (электрохимический метод)</p> | <p>Процесс получения пероксида водорода гидролизом пероксодисерной кислоты состоит в переводе пероксодисерной кислоты в пероксид водорода и серную кислоту при нагревании исходного раствора до температуры кипения и отгонки образовавшегося готового продукта 35-40%-ной концентрации.</p> $2\text{H}_2\text{SO}_4 - 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ <p>В промышленности гидролиз раствора пероксодисерной кислоты осуществляется в две стадии. На первой стадии при нагревании растворов пероксодисерной кислоты в пленочных испарителях основное количество пероксида водорода переводится в паровую фазу. На второй стадии пероксид водорода, оставшийся в жидкой фазе, выделяется перегонкой с острым паром. Электрохимический метод получения перекиси водорода является очень энергоемким. Затраты на электроэнергию составляют до 40% себестоимости продукта</p> |
| <p>Производство перекиси водорода методом жидкофазного окисления изопропилового спирта кислородом воздуха (органический метод)</p> | <p>Благодаря использованию высокоэффективных методов разделения по данной технологии, получают два конечных продукта: перекись водорода и ацетон.</p> <p>Первая стадия: получение технического изопропилового спирта гидратацией пропилена на сильноокислом сульфокатионите с последующим выделением изопропилового спирта ректификацией. Побочный продукт – диизопропиловый эфир, применяемый в производстве бензинов в качестве высокооктановой добавки.</p> <p>Вторая стадия: получение пергидроля (30% H_2O_2) окислением изопропилового спирта:</p> $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$ <p>Получаемый водный раствор пероксида водорода может содержать от 27,5 до 50% H_2O_2.</p> |
| <p>В России в настоящее время нет ни одной действующей установки получения пероксида водорода антрахионным способом, поэтому его выпуск осуществляют, в основном, из изопропилового спирта (жидкофазное окисление) и, частично, электрохимическим методом.</p> | |
| <p>Для хранения и перевозки больших количеств перекиси водорода наиболее пригодны емкости из алюминия (не ниже 99,6%-ной чистоты), при этом используется ингибитор коррозии – NH_4NO_3. За счет добавления стабилизатора в раствор пероксида водорода возможно значительно продлить срок его хранения, удастся добиться того, чтобы за месяц распаду подвергалось менее 0,1 % вещества. Подобную защиту обеспечивают такие вещества, как станнат натрия и различные фосфаты, которые связывают все металлы,</p> | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| находящиеся в растворе, и не дают им катализировать разложение перекиси. | |
| Лабораторные способы получения | |
| В лаборатории перекись водорода получают взаимодействием пероксидов и супероксидов щелочных и щелочно-земельных металлов с кислотами или водой | $\text{BaO}_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{водн.}) \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{водн.})$ <p>Нерастворимый сульфат бария отделяют фильтрованием. Водный раствор пероксида водорода может быть сконцентрирован перегонкой при пониженном давлении.</p> $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ $2\text{KO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ |

Химические свойства

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Способность пероксида водорода проявлять и окислительные и восстановительные свойства делает его одним из самых интересных неорганических соединений. Многочисленные реакции H_2O_2 можно, в общем, разделить на следующие группы: 1) окислительные; 2) реакции переноса группы $-\text{OO}-$; 3) восстановительные; 4) реакции молекулярного присоединения. | |
| Окисление Окислительные свойства перекиси водорода основаны на сравнительно легком отщеплении одного из атомов кислорода. | $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KOH}$ $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$ $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж}) \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \text{ (в присутствии ионов железа, меди)}$ $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}; \text{Fe}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{O}$ |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | $2\text{FeI}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{KI} \rightarrow 2\text{FeI}_5 + 6\text{KOH}; 2\text{FeI}_5 \rightarrow 2\text{FeI}_3 + 2\text{I}_2;$ $2\text{FeI}_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{KI}$ $2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOK} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{PbS (черн.)} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 \text{ (бел.)} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>Реакция используется при реставрации картин старых мастеров, краски которых, содержащие свинцовые белила, чернеют из-за взаимодействия с сероводородом воздуха</p> <p>Окислительные свойства пероксида водорода проявляются также при взаимодействии с металлами, которые образуют при этом окислы. Особенно интересно поведение алюминия и его сплавов. В 60%-ных растворах преобладает окислительное действие перекиси водорода, благодаря которому образуется пассивирующая пленка окиси алюминия, предохраняющая металл от дальнейшего разрушения. В сильно разбавленных растворах наблюдается точечное разъедание, которое может быть уменьшено добавкой метасиликата натрия. Перекись водорода весьма способствует растворению многих металлов в серной кислоте, например ртути, меди и никеля.</p> |
| <p>Хотя в теории пероксид водорода является сильным окислителем, для проявления окислительной активности ему необходима активизация. В промышленности в качестве активатора используется серная кислота (H_2SO_4), которая в растворе пероксида водорода превращается в сульфуровую кислоту (H_2SO_5), известную также под названием кислоты Каро, или уксусная кислота ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), которая превращается в пероксиуксусную кислоту ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$), и уже эти промежуточные вещества выступают в роли окислителей. Или же пероксид водорода может быть активирован щелочью, некоторыми катализаторами, а также УФ-лучами. Принято считать, что все приведенные агенты приводят к распаду H_2O_2 на более активные фрагменты.</p> | |
| <p>Перемещение группы –OO–</p> <p>Такие реакции также могут рассматриваться как окислительные. В этих случаях пероксид водорода проявляет кислотный характер и реагирует с основаниями, образуя перекиси металлов.</p> | $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Аналогично образуются из водных растворов или суспензий гидроокисей кальция, бария, магния, кадмия и цинка соответствующие перекиси металлов, выпадающие в виде нерастворимых осадков:</p> $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ <p>При действии концентрированной перекиси водорода на кислоты получают мононадкислоты, в которых одна гидроксильная группа замещена группой –OOH–. Равновесие сильно смещено в сторону образования надкислот.</p> |
| <p>Восстановительное действие</p> <p>Теоретически восстановительное</p> | $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>действие пероксида водорода обусловлено тем, что его восстановительный потенциал +0,66 в ниже окислительных потенциалов восстанавливаемых им веществ. Главным образом проявляется в присутствии таких соединений, которые также содержат слабо связанные кислородные атомы. При взаимодействии происходит отщепление одного атома кислорода от пероксида водорода и одного от восстанавливаемого вещества и соединение их в молекулу кислорода.</p> | $\text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{O}_2 + \text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$ <p>(данная реакция применяется для количественного определения H_2O_2)</p> $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KOH} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 \text{ (только при большом избытке озона)}$ $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{COCl}_2 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{CH}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2$ $\text{Cl}_{2(\text{насыщ.})} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{HCl}$ $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3$ $2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ |
| <p>Продукты молекулярного присоединения</p> | <p>Пероксид водорода способен присоединяться в молекулярном виде, аналогично воде, к органическим и неорганическим веществам, образуя кристаллогидроперекиси. Известны такие соединения H_2O_2 с сульфатами натрия и аммония, метаборатом, фосфатом, ацетатом, карбонатом натрия, мочевиной и т.д. Проявляя кислотный характер, пероксид водорода присоединяется к основаниям, в особенности к перекисям щелочных и щелочноземельных металлов. При этом образуются хорошо кристаллизующиеся соединения, например $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и т.д. Число присоединенных молекул H_2O_2 растет с силой основания.</p> |
| <p>Разложение пероксида водорода (реакция диспропорционирования).</p> | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 23\,450 \text{ кал}$ <p>При комнатной температуре идет медленно. Катализаторами разложения H_2O_2 могут служить многие вещества, в том числе и неорганические: диоксид марганца, древесный уголь, железный порошок. Также действует освещение, поэтому растворы пероксида водорода хранят в темноте и на холоде. Чистый пероксид водорода способен разлагаться на воду и кислород со взрывом.</p> <p>При электролизе растворов пероксида водорода на катоде происходит восстановление его до воды, на аноде происходит разложение:</p> $2\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Чем больше концентрация раствора H_2O_2, тем количественнее</p> |

| |
|--------------------|
| протекает реакция. |
|--------------------|

Области применения

Широкое применение пероксид водорода находит на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности при отбеливании целлюлозы и бумаги. Также используется в текстильной и кожевенной отраслях при отбеливании текстильных материалов, мехов, кожи. Более половины всего вырабатываемого пероксида водорода расходуется на отбелку различных материалов, при этом используются очень разбавленные (0,1-1 %) водные растворы H_2O_2 . При этом единственным побочным продуктом является вода.

Разбавленные растворы пероксида водорода применяются в медицине в качестве антисептика, для стерилизации контактных линз.

Химическая промышленность использует перекись водорода как катализатор, гидрирующий агент, в качестве эпоксилирующего агента при получении органических и неорганических пероксидов, эпоксидов, пербората и перкарбоната Na, гидрохинона, этиленгликоля, пирокатехина, глицерина. Перекись также применяют в качестве ускорителя вулканизации.

В горной промышленности перекись используют при извлечении металлов из руд. Пероксид водорода используется для очистки, травления, полировки или пассивации ряда металлов и сплавов.

При производстве электронной техники перекись водорода используется для очистки германиевых и кремниевых подложек при производстве полупроводниковых чипов.

Пероксид водорода применяют для стерилизации пакетов для молока, соков и других пищевых продуктов (H_2O_2 стерилизует асептические пакеты для продления срока хранения продуктов – технология «Тетра Пак»).

Пероксид водорода – эффективное средство для очистки и обеззараживания сточных вод, содержащих различные опасные промышленные загрязнения, такие, как цианиды, сульфиды и т.п.

В военной промышленности пероксид водорода применяется как окислитель в ракетных топливах, как источник кислорода в подводных лодках, для получения отравляющих и взрывчатых веществ.

Токсичность, воздействие на живые организмы

Несмотря на то, что пероксид водорода не токсичен, его концентрированные растворы при попадании на кожу, слизистые оболочки и в дыхательные пути вызывают ожоги. В больших концентрациях недостаточно чистый пероксид водорода может быть взрывоопасен. Опасен при приёме внутрь концентрированных растворов. Вызывает выраженные деструктивные изменения, сходные с действиями щелочей. Летальная доза 30%-го раствора пероксида водорода (пергидроля) – 50-100 мл.

Список использованных литературных источников

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. – Т.1. – С. 778-780.
2. Угай Я.Л. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997.- С. 152-154.
3. Перекись водорода и перекисные соединения./ Под ред. М.Е. Позина – Л., М.: «Госхимиздат», 1951. – С. 50-238.
4. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии.Т. 2 – М.: Мир, 2002.-

- С. 16-18.
5. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии – М.: Экзамен, 2000.- С. 107-109.
 6. Макаров Г.В., Васин А.Я., Маринина Л.К., Софийский П.И. Охрана труда в химической промышленности. – М.: Химия, 1989.- С. 137.
 7. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия: учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2001. - С. 95.

| Формула | Название систематическое | Название тривиальное |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| $KMnO_4$ | Перманганат калия, Марганцовокислый калий, Калиевая соль марганцевой кислоты | Марганцовка |

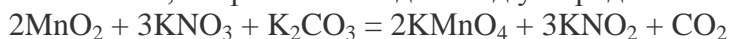
Физические свойства

Перманганат калия $KMnO_4$ представляет собой тёмно-фиолетовые, почти чёрные орторомбические призматические кристаллы, устойчивые на воздухе, кристаллогидратов не образует, не гидролизуются. Растворимость в воде – умеренная, при растворении в воде образуется ярко окрашенный раствор малинового цвета.

| Показатель | Значение показателя | Примечание |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------|
| Цвет | тёмно-фиолетовый | |
| $T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$ | 240 | |
| Плотность, г/см^3 | 2,703 | |
| C_p° , Дж/(моль·К) | 119,2 | |
| $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль | –829 | |
| S°_{298} , Дж/(моль·К) | +172 | |
| $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль | –729 | |
| Растворимость в воде, г/100 г H_2O при 20 $^\circ\text{C}$ | 6,34 | $KMnO_4$ растворим в жидком аммиаке, пиридине и метаноле |

История открытия

Первооткрывателем перманганата калия был шведский химик и аптекарь Карл-Вильгельм Шееле. Шееле сплавлял «чёрную магнезию» – минерал пиролюзит (природный диоксид марганца), с поташом – карбонатом калия и селитрой – нитратом калия. При этом получались перманганат калия, нитрит калия и диоксид углерода:



Промышленное производство, лабораторные способы получения

| | |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленное производство в РФ и мире | <p>Мировое производство $KMnO_4$ достигает 30–40 тысяч тонн в год, при средней цене 1,74 доллара за 1кг. Мировой рынок характеризуется высокой долей внешнего рынка, которая составляет 75% производства, а также большим количеством стран-потребителей (120 стран) и ограниченным кругом производителей (13 стран). Основными странами экспортёрами являются: США (фирма Bakerh. J. And BRO. Inc.), Япония (фирма Taki Fertilizer manufacturing Co. LTD), Великобритания (фирма British sulfur corporation LTD и фирма Scabright chemicals LTD), Чехия, Германия (фирма SKW TROSTBERG Gesellschaft), Китай, Испания. В провинции Зенджан (Ирак) идет строительство первой в стране фабрики по производству перманганата калия.</p> <p>В Россию перманганат калия поступает в основном из</p> |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Китай. До распада СССР перманганат калия производился на заводе в городе Саки (Украина, Крым), в настоящее время в России отсутствует производство перманганата калия. |
| Промышленные способы получения | |
| Электролиз концентрированного раствора гидроксида калия с марганцевым анодом. | <p>В процессе электролиза анод постепенно растворяется с образованием фиолетового раствора, содержащего перманганат-ионы. На катоде происходит выделение молекулярного водорода.</p> <p>Схема электролиза:</p> <p>на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$</p> <p>на аноде: $\text{Mn} + 8\text{OH}^- - 7\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Суммарное уравнение:</p> <p style="text-align: center;">электролиз</p> $2\text{Mn} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KMnO}_4 + 7\text{H}_2.$ <p>Умеренно растворимый в воде перманганат калия выделяется в виде осадка.</p> |
| Окисление манганата(VI) калия хлором (использовался ранее) | $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$ |
| В результате самопроизвольного распада K_2MnO_4 в водном растворе. Образующаяся при этом щёлочь связывается CO_2 (использовался ранее) | $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ <p>В этом случае $\frac{1}{3}$ марганца превращается в MnO_2. Однако этот способ всё же имеет преимущество по сравнению с предыдущим, так как образующийся в качестве побочного продукта карбонат калия можно использовать для сплавления с пиролюзитом, в то время как хлорид калия идёт в отвал.</p> |
| Лабораторные способы получения: | |
| Длительное кипячение K_2MnO_4 в воде | $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{KOH}$ |
| Действие кислот (H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3), | $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{HCl}(\text{разб.}) \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 8\text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Действие озона на K_2MnO_4 (в присутствии катализатора AgNO_3) | $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} + \text{O}_2$ |
| Электролитическое окисление растворов манганатов | <p style="text-align: center;">электролиз</p> $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\uparrow(\text{катод}) + 2\text{KMnO}_4(\text{анод}) + 2\text{KOH}$ <p>(60°C, катод железный или никелевый, анод из сплава 77% Mn, 14% Fe, 7% C)</p> |

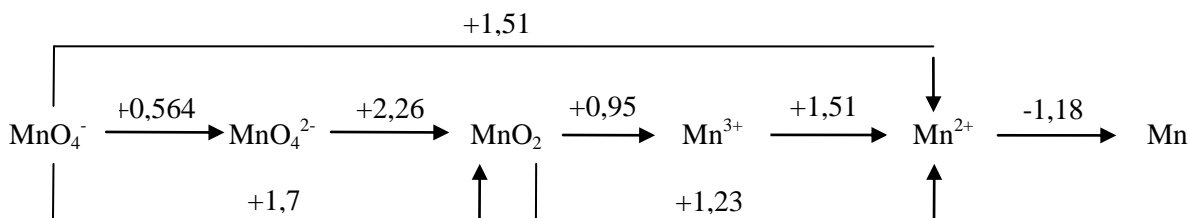
| | |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Окисление Mn^{2+} бромной водой в щелочной среде: | $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 5\text{Br}_2 + 12\text{KOH} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 10\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Из сульфата марганца (II) | $2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) \xrightarrow{t} 2\text{KMnO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$ (кат. AgNO_3) |

Химические свойства

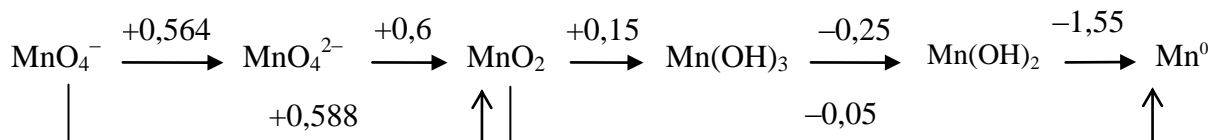
KMnO_4 - сильный и удобный для лабораторных целей окислитель, MnO_4^- представляет форму существования в растворах марганца в высшей степени окисления – $\text{Mn}(\text{VII})$. Ему соответствует очень сильная марганцевая кислота.

Диаграмма Латимера для марганца:

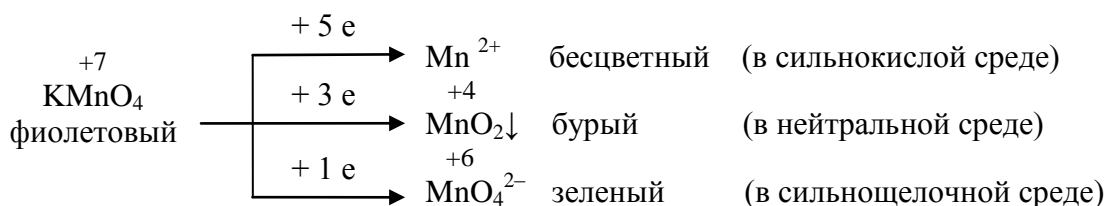
В кислой среде:



В щелочной среде:



Окисляющая способность KMnO_4 и состав продуктов восстановления определяются кислотностью раствора:



| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Водные растворы перманганата калия термодинамически неустойчивы, так как MnO_4^- окисляет воду | $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$ $4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{O}_2 \uparrow + 4\text{KOH}$ Реакция ускоряется на свету, поэтому растворы перманганата калия хранят в темной посуде и лишь в течение ограниченного времени. |
| В кислой среде KMnO_4 окисляет HCl , H_2S , H_3P , SO_2 , FeSO_4 | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 10\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCOOH , HNO_2 , H_3AsO_3 , H_2O_2 и т.д. | $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ $8\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_3\text{P} + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 10\text{KI} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ |
| В нейтральной и щелочной среде KMnO_4 окисляет SO_2 , KI , KIO_3 , восстанавливаясь до MnO_2 , K_2MnO_4 или K_3MnO_4 | $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_3(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$ $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{комн.})$ $\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{K}_2\text{SO}_3(\text{т.}) \rightarrow \text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}(0^\circ\text{C})$ $8\text{KMnO}_4(\text{конц.}) + 8\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{KI}(\text{т.}) \rightarrow 8\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO}_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4(\text{конц.}) + 2\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{KIO}_3(\text{т.}) \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO}_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Активный водород (выделяющийся при действии разб. H_2SO_4 на Zn) восстанавливает KMnO_4 | $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{Zn} \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{ZnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ |
| При повышенной температуре перманганат калия ступенчато разлагается с отщеплением кислорода | $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + \text{O}_2$ $4\text{KMnO}_4 \rightarrow 4\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{K}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ |
| Реагирует с типичными восстановителями, этанолом, водородом | $2\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{O} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (20-30^\circ\text{C})$ $2\text{KMnO}_{4(\text{p})} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кат. AgNO}_3)$ |
| Вступает в реакции обмена | $\text{KMnO}_4 + \text{MeNO}_3 \rightarrow \text{MeMnO}_4\downarrow + \text{KNO}_3 \quad (\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag})$ |
| При добавлении малых количеств KMnO_4 к концентрированной серной кислоте образуется прозрачный зелёный раствор, который, как полагают, содержит плоский ион MnO_3^+ При добавлении больших количеств KMnO_4 выделяется в виде масла Mn_2O_7 | $\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{MnO}_3^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{HSO}_3^-$ <p>Mn_2O_7 обладает опасными взрывчатыми свойствами. Его можно экстрагировать четырёххлористым углеродом или фторхлоруглеводородами, в которых он достаточно устойчив и безопасен.</p> |

Области применения

- Является наиболее употребительным окислителем в препаративной химии.
- Широко применяют в медицине и ветеринарии, как дезинфицирующее средство.
- Вследствие сильных окислительных свойств применяют для отбеливания шерсти, хлопка, шёлка и других прядильных волокон, также для осветления масел.
- Раствором протравливают различные сорта древесины, чтобы придать ей вид орехового дерева.
- В лаборатории для промывания газов.
- В технике используют для очистки двуокиси углерода при приготовлении минеральной воды.
- Служит для очистки веществ от органических примесей, например для очистки от примесей сырой уксусной кислоты.
- Используют для чистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ нередко пользуются щелочным раствором перманганата KMnO_4 .
- При нормальных условиях перманганат калия практически не реагирует с водородом. Однако в присутствии нитрата серебра раствор перманганата уже при комнатной температуре и атмосферном давлении поглощает водород. На этом основано его применение для определения водорода в смеси с CH_4 , C_2H_6 и N_2 , так как они с перманганатом не реагируют.

Токсичность, воздействие на живые организмы

- При отравлении марганцовокислым калием KMnO_4 , который является сильным окислителем, используют восстановитель – перекись водорода H_2O_2 .
- При отравлении алкалоидами (морфин и др.), фосфором, органическими растворителями используют 0,1-0,01 %-ный раствор марганцовокислого калия для промывания желудка (сильный окислитель).

Список использованных литературных источников

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. – Т.2. – С. 371-373.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т.2. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – С. 428-430.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ под ред. Р.А. Лидина – М.: Химия, 2000. – С. 401-402.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Т.3. – М.: Мир, 1979. – С. 251-252.

| Формула | Название систематическое | Название тривиальное |
|--------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $K_2Cr_2O_7$ | Дихромат калия | Бихромат калия двуххромовокислый калий, калиевый хромпик лопецит |

Нахождение в природе

Хроматы встречаются в природе в виде минерала крокоит $PbCrO_4$. Другие хроматные минералы – лопецит (дихромат калия, калиевый хромпик) и тарапакаит (хромат калия) распространены значительно меньше.

Физические свойства

Дихромат калия, $K_2Cr_2O_7$, представляет собой оранжево-красные триклинные (моноклинные выше $241,6^\circ C$) кристаллы, токсичные и горькие на вкус. Дихромат калия кристаллогидратов не образует, растворяется в воде, плохо растворим в жидком аммиаке и спирте. Водные растворы дихроматов токсичны, окрашены в оранжевый цвет.

| Показатель | Значение показателя | Примечание |
|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Цвет | оранжево-красные кристаллы | |
| $T_{пл.}, ^\circ C$ | 398 | |
| $T_{разл.}, ^\circ C$ | 500 | $4K_2Cr_2O_7 \rightarrow 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$ |
| Плотность, $г/см^3$ | 2,73 2,684 | |
| $\Delta H^\circ_{обр}, кДж/моль$ | -2068 | |
| $S^\circ_{298}, Дж/(моль \cdot K)$ | +291 | |
| $\Delta G^\circ_{обр}, кДж/моль$ | -1888 | |
| Растворимость в воде, $г/100 г H_2O$ | | |
| 0 $^\circ C$ | 4,6 | При обычных температурах растворимость в воде сравнительно мала и очень сильно увеличивается с ростом температуры. $K_2Cr_2O_7$ плохо растворим в жидком аммиаке и спирте |
| 20 $^\circ C$ | 12,48 | |
| 80 $^\circ C$ | 73,01 | |
| 100 $^\circ C$ | 94,1 | |
| 180 $^\circ C$ | 263 | |

История открытия

Минерал крокоит $PbCrO_4$, привезенный во Францию с Урала («сибирский красный свинец»), послужил в 1797 сырьем для получения оксида хрома, из которого Никола Воклен впервые выделил новый элемент – хром. Лопецит (дихромат калия) назвали в честь чилийского горного инженера Эмилиано Лопеса, который описал этот минерал в 1937 году.

Промышленное производство, лабораторные способы получения

До 2000 года 60% мирового производства дихромата калия обеспечивали четыре региона: США – 19%, Западная Европа – 15%, Восточная Европа и бывший СССР – 15%, Китай – 11%.

| |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>В настоящее время в России дихромат калия производит ЗАО «Русский хром 1915» г. Первоуральск Свердловской области. Хромовые соли реактивной квалификации выпускаются в России только в ЗАО «Русский хром 1915».</p> <p>История предприятия насчитывает 100 лет. Основанный в 1915 году на базе близлежащих месторождений хромовой руды и известняков небольшой завод «Хромпик» с кустарным производством 50-60 тонн/год хромовых солей за эти годы стал крупным предприятием с высокомеханизированными и автоматизированными технологиями.</p> |
| <p style="text-align: center;">Промышленные способы получения</p> |
| <p>Техническое получение бихромата калия частично аналогично получению бихромата натрия. Только в этом случае при окислительном плавлении хромистого железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ вместо соды применяют поташ K_2CO_3. Но так как вследствие высокой температуры расплава теряются значительные количества относительно дорогой летучей окиси калия, то в настоящее время предпочитают получать дихромат калия из дихромата натрия, добавляя к раствору последнего хлорид калия:</p> $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$ |
| <p>Хромат натрия получают в больших масштабах нагреванием смеси тонкоразмолотого хромистого железняка с содой и гашёной известью при доступе воздуха. Основная реакция протекает по уравнению</p> $2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2$ <p>Смысл добавления извести состоит в том, чтобы создать хорошую пористость расплава и обеспечить свободный доступ воздуха. Сплавление проводят обычно в температурном интервале 1000–1300 °С. После охлаждения из расплава выщелачивают водой хромат натрия. Обычно его переводят в технически более ценный благодаря большему содержанию хрома бихромат натрия, добавляя к полученному раствору серную кислоту. Из такого раствора сначала выпадает безводный сульфат натрия. Отделённый от него раствор оставляют после дальнейшего упаривания для кристаллизации при обычной температуре (в этом случае из него выпадает дигидрат) или его нагревают до полного испарения воды, после чего вся масса по охлаждению застывает в виде безводной соли. Если получают безводную соль, то обычно после подкисления вновь добавляют некоторое количество едкого натра, так что получают смесь хромата и бихромата натрия с содержанием хрома около 35%. Это делается потому, что получаемый далее бихромат калия имеет такое же содержание хрома.</p> <p>Если в раствор хромата натрия вводить под давлением двуокись углерода, то образуется бихромат:</p> $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaHCO}_3$ <p>Равновесие тем сильнее сдвигается в сторону образования бихромата, чем ниже температура, чем выше давление и чем выше концентрация хромата в исходном растворе. Образованию бихромата сильно благоприятствует то, что основная часть образующегося бикарбоната выделяется в твердом состоянии. Было предложено использовать эту реакцию для технического получения бихромата натрия, поскольку при этом способе можно заменить серную кислоту значительно более дешёвой двуокисью углерода.</p> |
| <p style="text-align: center;">Лабораторные способы получения</p> |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | свойственный бихроматам, переходит в зелёный. |
| Реагирует с концентрированными галогеноводородными кислотами | $K_2Cr_2O_{7(т.)} + 14HX(конц.) \rightarrow 2CrX_3 + 3X_2 + 7H_2O + 2KX$ (X=Cl, Br, I) |
| Реагирует с концентрированной серной кислотой | $K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4(96\%-ная) \rightarrow 2KHSO_4 + 2CrO_3\downarrow + H_2O$ (75-90 °C) |
| Разлагается щелочами | $K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + H_2O$ |
| Вступает в реакции ионного обмена | $K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3$ |
| Вступает в реакции комплексообразования | $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4(разб.) + 4H_2O_2(конц.) \rightarrow 2[Cr(H_2O)O(O_2^{2-})_2]_{(р)}(син.) + 3H_2O + K_2SO_4$ |
| Используется в количественном анализе для установления титра растворов тиосульфата, применяющихся в йодометрии | <p>Если к раствору иодида калия прибавить бихромат калия, одновременно добавив разбавленную серную кислоту, то происходит количественная реакция</p> $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$ <p>Следовательно, на каждый дихромат-ион освобождается 6 атомов йода.</p> |

Области применения

Широко используется как окислитель в спичечной промышленности, пиротехнике и как реагент в хроматометрии.

Хроматометрия (точнее – дихроматометрия) – объемный (титриметрический) метод химического анализа, основанный на применении раствора $K_2Cr_2O_7$ определенной концентрации и позволяющий определить содержание восстановителей и некоторых катионов металлов.

Смесь равных объемов насыщенного на холоде раствора $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной серной кислоты (хромовая смесь) обладает очень сильным окислительным действием и применяется в лабораториях для мытья химической посуды.

Токсичность, воздействие на живые организмы

Высокотоксичен, канцерогенен, брызги его раствора разрушают кожные покровы, дыхательные пути и хрящевые ткани. ПДК 0,01 мг/м³ (в пересчете на CrO_3). При работе с дихроматом калия необходимо применять защиту органов дыхания и кожи.

Список использованных литературных источников

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. – Т.2. – С. 566.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т.2. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – С. 228-273.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ под ред. Р.А. Лидина – М.: Химия, 2000. – С. 381-382.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Т.3. – М.: Мир, 1979. – С. 238-240.

5. Реми Г. Курс неорганической химии. –XI изд.: пер. с нем.; под ред. чл.-корр. АН СССР Новосёловой А.В. –М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.– Т.2 – С. 175.

| Формула | Название систематическое | Название тривиальное |
|----------|-------------------------------------------------------|----------------------|
| $KClO_3$ | Хлорат калия, Калиевая соль хлорноватой кислоты | Бертолётова соль |

Физические свойства

Хлорат калия $KClO_3$ (бертолетова соль) – твердое вещество, состоящее из красивых моноклинных кристалликов в виде пластинок охлаждающего вкуса, ядовита. Хорошо растворяется в воде (поэтому очищают её перекристаллизацией), гидролизу не подвергается, кристаллогидратов не образует и трудно растворяется в спирте.

| Показатель | Значение показателя | Примечание |
|-------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Цвет | белые | кристаллы |
| $T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$ | 357 | |
| $T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$ | ~400 | |
| Плотность, г/см^3 | 2,32 | |
| $C_p, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ | | |
| $\Delta H^\circ_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$ | -399 | |
| $S^\circ_{298}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ | 143 | |
| $\Delta G^\circ_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$ | -297 | |
| Растворимость в воде, $\text{г/100 г H}_2\text{O}$ | | трудно растворяется в спирте |
| 0 $^\circ\text{C}$ | 3,25 | |
| 20 $^\circ\text{C}$ | 7,3 | |
| 80 $^\circ\text{C}$ | 37,6 | |
| 100 $^\circ\text{C}$ | 56,2 | |
| 104,2 $^\circ\text{C}$ | 61,5 | |

История открытия

Впервые получен Клодом Бертолле (отсюда название «бертолетова соль») в 1786 году при пропускании хлора через горячий концентрированный раствор гидроксида калия: $6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Промышленное производство, лабораторные способы получения

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленное производство в РФ и мире | ООО «Сода-хлорат» (г. Березники Пермский край) производит хлорат калия увлажнённый. |
| Промышленные способы получения и лабораторные способы получения | |
| Промышленное получение хлоратов вообще (и хлората калия в частности) основано на | $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^-$ Технологическое оформление процесса может быть |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| реакции диспропорционирования гипохлоритов, в свою очередь получаемых взаимодействием хлора с растворами щелочей | различно: поскольку наиболее многотоннажным продуктом является гипохлорит кальция (входящий в состав хлорной извести), то наиболее распространённым процессом является проведение реакции обмена между хлоратом кальция (получающимся из гипохлорита кальция при нагреве) и хлоридом калия, который, в силу относительно низкой растворимости, кристаллизуется из маточного раствора. |
| Способ Либиха (наиболее известный) | Хлор пропускают в нагретое известковое молоко и смешивают с хлоридом калия, после чего при охлаждении выкристаллизовывается хлорат калия, в то время как хлорид кальция остаётся в растворе $6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} \rightarrow 2\text{KClO}_3 + \text{CaCl}_2$ |
| Электролитический способ получения хлоратов | Хлорат калия KClO_3 можно получать электролизом нагретого до 70–80 °С водного раствора KCl , к которому для ускорения реакции образования KClO_3 вначале добавляют небольшое количество KOH . В растворе хлористого калия имеются следующие ионы: $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ (ионы хлористого калия), $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (ионы воды). При обычной температуре электролиз протекает по схеме: Реакция на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ Реакция на аноде: $2\text{Cl}^- + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ Если анодное пространство не отделено диафрагмой от катодного, то растворившийся хлор реагирует с образовавшимся у катодного пространства, а также добавленным вначале KOH по уравнению $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}.$ Нагревание раствора гипохлорита до 75 °С приводит к его разложению и образованию хлората калия: $3\text{KClO} \rightarrow \text{KClO}_3 + 2\text{KCl}$ Для предупреждения восстановления хлората калия выделяющимся на катоде водородом к раствору хлористого калия добавляют немного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который образует на катоде слой зеленого осадка гидрата окиси хрома, не позволяющий водороду вступать в контакт с хлоратом калия |

Химические свойства

Вследствие способности легко отдавать кислород при нагревании хлорат калия часто используют в качестве окислителя.

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Термическое разложение хлората калия | При температуре около 400°С хлорат калия начинает разлагаться. При этом сначала образуется перхлорат калия, который затем, при более сильном нагревании, разлагается с отщеплением кислорода. $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl} \quad (400\text{ }^\circ\text{C})$ $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2 \quad (550\text{--}620\text{ }^\circ\text{C})$ |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <p>В присутствии катализаторов (MnO_2, Fe_2O_3, CuO и др.) температура разложения KClO_3 снижается до $\sim 200^\circ\text{C}$ и образования перхлората при этих условиях не происходит.</p> $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \quad (150-300^\circ\text{C}, \text{кат. } \text{MnO}_2 \text{ и др.})$ <p>При быстром нагревании до температур, лежащих выше его температуры разложения, хлорат калия может с силой взорваться.</p> |
| Смеси KClO_3 с углеродом, серой, фосфором, алюминием или органическими веществами при поджигании сгорают с яркой вспышкой, а при ударе – взрываются | $2\text{KClO}_3 + 3\text{S} \rightarrow 3\text{SO}_2 + 2\text{KCl}$ $5\text{KClO}_3 + 6\text{P} \rightarrow 3\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{KCl}$ $\text{KClO}_3 + 3\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$ |
| Окисление соляной кислоты хлоратом калия приводит к образованию хлора Cl_2 | $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{KCl}$ $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ <hr/> $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{Cl}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2^\circ + 6\text{H}_2\text{O} \quad \quad 1$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2^\circ \quad \quad 5$ |
| Глюкоза, сахара, крахмал, канифоль загораются в результате окисления их выделяющейся при взаимодействии KClO_3 и H_2SO_4 двуокиси хлора | $4\text{KClO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl} + 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $8\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{KHSO}_4 + 4\text{KCl} + 4\text{HCl} + 12\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ $4\text{KClO}_3 + (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl} + 6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Получение двуокиси хлора действием концентрированной H_2SO_4 на сухой хлорат калия (бертолетову соль) при температуре $20-30^\circ\text{C}$ | <p>Реакция протекает по уравнению</p> $3\text{KClO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{KClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>По существу здесь имеют место следующие реакции:</p> $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{KHSO}_4 \quad (\text{реакция двойного обмена})$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{реакция диспропорционирования})$ $\text{HClO}_4 + \text{KHSO}_4 \rightarrow 2\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (\text{реакция двойного обмена})$ <hr/> $3\text{KClO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{KClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{суммарно})$ |
| Электролиз водного раствора хлората калия | <p style="text-align: center;">электролиз</p> $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\uparrow (\text{катод}) + \text{KClO}_4 (\text{анод})$ |

Области применения

Бертолетова соль применяется для изготовления взрывчатых веществ, в пиротехнике для изготовления сигнальных ракет, бенгальских огней, в спичечном

производстве, для получения кислорода, диоксида хлора, хлора, в производстве анилиновых красителей и т.д.

Взрывчатые вещества. Смеси хлората калия с восстановителями (фосфором, серой, органическими соединениями) взрывчаты и чувствительны к трению и ударам, чувствительность повышается в присутствии броматов и солей аммония.

Из-за высокой чувствительности составов с бертолетовой солью они практически не применяются для производства промышленных и военных взрывчатых веществ.

Иногда используется в пиротехнике как источник хлора для цветнопламенных составов, входит в состав горючего вещества спичечной головки, и крайне редко в качестве иницирующих взрывчатых веществ (хлоратный порошок – «сосис», детонирующий шнур, терочный состав ручных гранат вермахта).

В медицине. Некоторое время растворы хлората калия применялись в качестве слабого антисептика, наружного лекарственного средства для полоскания горла.

Для получения кислорода. В начале XX века использовалась для лабораторных экспериментов – получения кислорода, но из-за высокой опасности её перестали применять.

Для получения диоксида хлора. Реакция восстановления хлората калия щавелевой кислотой при добавлении серной кислоты используется для получения диоксида хлора в лабораторных условиях:



Токсичность, воздействие на живые организмы

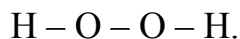
Следует избегать смешивания KClO_3 с легкоокисляющимися веществами, например, серой, красным фосфором. Такие смеси сильно взрывают.

В больших количествах (более 1 г), как и все хлораты, KClO_3 ядовит.

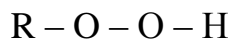
Список использованных литературных источников

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. – Т.2. – С. 443.
2. Рипан Р., Четяну И. Руководство к практическим работам по Неорганической химии. Неметаллы. Т.1. – М.: Мир, 1965. – С. 154-158.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ под ред. Р.А. Лидина – М.: Химия, 2000. – С. 260-261.
4. Реми Г. Курс неорганической химии. –XI изд.: пер. с нем.; под ред. чл.-корр. АН СССР Новосёловой А.В. –М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.– Т.1. – С. 859-865.

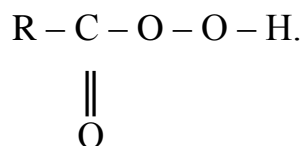
Перекисные соединения — сложные вещества, в которых атомы кислорода соединены друг с другом. По химической природе органические пероксиды и гидропероксиды можно рассматривать как производные пероксида водорода



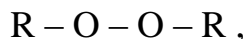
В пероксиде водорода один или оба атома водорода могут быть замещены каким-либо радикалом. Если в пероксиде водорода замещен один атом водорода, то соединения называются гидропероксидами: алкилгидропероксиды



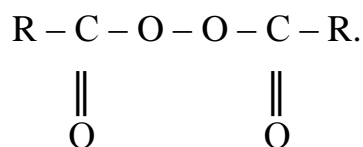
или ацилгидропероксиды



Если замещены оба атома – то пероксидами: диалкилпероксиды



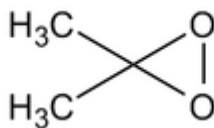
или диацилпероксиды (надкислоты)



К диалкилпероксидам относят также соединения, в которых имеется *пероксидный трехчленный цикл*. Название **этого** класса соединений определяется по составу входящих в него углеводородных радикалов, например диоксиран (**формула I**), диметилдиоксиран (**формула II**), циклогексанондиоксиран (**формула III**).



I



II



III

Как и в перексиде водорода, в органических пероксидах два атома кислорода связаны ковалентной связью, образуя характерную «цепочку» (кислородный мостик).

Нахождение в природе

Пероксиды органических веществ – очень нестабильные соединения и поэтому в природе практически не встречаются. В природе их находят, в основном, в продуктах [окисления](#) органических веществ. Например, из хеноиодиевого [масла](#) выделен циклический пероксид – [аскаридол](#). Содержатся в живых организмах, являясь интермедиатами [биосинтеза простагландинов](#) и стероидных [гормонов](#); влияют на [активность](#) мембраносвязанных [ферментов](#) липидного обмена.

Все перекисные соединения – нестойкие вещества, они разлагаются при нагревании, а также под действием ионизирующих излучений и т. д., но могут быть легко получены синтетическим путём. Алкилгидропероксиды и алкилпероксиды получают в промышленности окислением углеводородов.

История открытия и производства

Впервые органические перекисные соединения были получены около 150 лет назад (хотя были известны ещё в Древнем Египте).

Физические свойства

Гидропероксиды и пероксиды алкилов чаще всего - жидкости, низшие — наиболее неустойчивы и взрываются при нагревании или при ударе.

| Название перекисного соединения и его формула | Наименование показателя | Значение показателя |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Метила гидропероксид $\text{CH}_3\text{-O-O-H}$ | Внешний вид | Жидкость |
| | $t_{\text{кип}}$ | 38...40 °С |
| Пероксид метила $\text{CH}_3\text{-O-O-CH}_3$ | Агрегатное состояние при обычных условиях | Жидкость |
| | $t_{\text{кип}}$ | 13,5 °С |
| Этила гидропероксид $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-O-H}$ | Внешний вид | Жидкость |
| | $t_{\text{кип}}$ | Легковзрываемое вещество при любых механических воздействиях |
| Пероксид этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-O-C}_2\text{H}_5$ | Внешний вид | Жидкость |
| | $t_{\text{кип}}$ | 65 °С |
| Ацетона пероксид: Мономер $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (диметилдиоксиран) Димер $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_2$ Тример $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_3$ | Внешний вид | тример кристаллизуется в виде длинных плоских призмочек |
| | Растворители органические | Хорошо растворим в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, этиловом эфире, петролейном эфире, пиридине; плохо - в метиловом спирте. |
| | Растворители неорганические | Легко растворяется в азотной и ледяной уксусной кислотах; не растворяется в водном растворе аммиака и воде |
| | Теплота образования | 90,7 кДж/моль |
| | Теплота взрывчатого разложения | 5660 кДж/кг |
| | | |
| Дикумилпероксид (перекись дикумила, перекись изопропилбензола, | Внешний вид | Бесцветные кристаллы |
| | Массовая доля пероксида, %, не менее | 90-95 |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| перекись кумила, пероксид кумила) [C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ O] ₂ | Содержание активного кислорода, %, не менее | 5 |
| Дитретбутилпероксид (триганокс Б, перекись дитретбутила, перекись третбутила, третбутил пероксид). | Внешний вид | бесцветная или желтоватая подвижная жидкость |
| | Массовая доля, %, не менее | 99 |
| | Цветность, максимальная | 40 |
| | Температура кипения (разлагается) | 109-110 °С |
| | Температура замерзания, застывания | -30 °С |
| | Относительная плотность (вода = 1) | 0,793-0,803 г/мл |
| | Растворимость в воде | нерастворимо |
| | Давление паров, кПа при 20 °С | 4,27 |
| | Точка вспышки, °С | 6 |
| 2,5-диметил-2,5- ди(бутилперокси)- гексан | Внешний вид | Прозрачная жидкость |
| | Массовая доля основного вещества в сухом продукте, %, не менее | 92 |
| | Массовая доля гидропероксидов, %, не более | 0,3 |
| Ди(трет- бутилпероксиизо- пропил)-бензол | Внешний вид | Белые гранулы |
| | Массовая доля основного вещества в сухом продукте, % | 95±1 |
| Ди-трет-амилпероксид | Внешний вид | Прозрачная жидкость |
| | Массовая доля пероксида, %, не менее | 90-95 |
| | Массовая доля активного кислорода, % | 8,26-8,72 |
| Циклогексанон- пероксид | Внешний вид | Прозрачная жидкость |
| | Массовая доля | 50 |

| | | |
|--|--------------------------------------|------------------|
| | основного вещества, %, не менее | |
| | Массовая доля активного кислорода, % | 7,3-7,6 |
| | Растворимость | В диметилфталате |

Пероксиды и гидропероксиды ацилов при обычных условиях - жидкие или твердые вещества. Их взрывчатые свойства и растворимость в органических растворителях ослабевают по мере увеличения молекулярной массы. При нагревании разлагаются с образованием свободных радикалов.

| Название перекисного соединения и его формула | Наименование показателя | Значение показателя |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Гидропероксид формила HC(O)OOH | Устойчивость | Очень нестабильное и токсичное соединение |
| Гидропероксид ацетила (надуксусная кислота) $\text{CH}_3\text{-(CO)-O-O-H}$ | Внешний вид | Бесцветная жидкость с резким запахом |
| | $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | 105 |
| | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | 0,1 |
| | Растворимость | В воде, в обычных органических растворителях |
| | Свойства | Обладает слабыми кислотными свойствами. Крайне взрывоопасен! |
| Ацетила пероксид $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | Внешний вид | Бесцветные кристаллы с резким специфическим запахом |
| | Растворимость | Легко растворим в органических растворителях. Хорошо растворим в воде. |

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Бензоила пероксид (C ₆ H ₅ COO) ₂ | Внешний вид | Бесцветные ромбические бипирамидальные иглы |
| | T _{пл} | 106 ... 108 °C |
| | Теплота образования | 447 кДж/моль. |
| | Плотность | 1334 кг/м ³ |
| | Устойчивость | Чистый и сухой может сохраняться длительное время; щелочами разлагается медленно. |

Промышленное производство, лабораторные способы получения

| | |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленное производство в РФ | ARKEMA (г. Москва, ул. Шаболовка, д.2) |
| | ФИТ групп (г. Москва, ул. Пятницкая, д.14, стр.1) |
| | «Казаньоргсинтез» (г. Казань, ул.Беломорская, д.101) |
| | НЕО Кемикал (Нижегородская обл., г. Дзержинск, пр. Циолковского, д.71.) |
| | Группа компаний «AVENTEL COMP» (С.Петербург, наб.Чёрной речки, д. 15) |
| | Окисление органических соединений кислородом, воздухом и другими кислородсодержащими газовыми смесями $RH + O_2 \rightarrow ROOH.$ |
| | Взаимодействие с пероксидом водорода $2C_6H_5COCl + H_2O_2 + 2NaOH = (C_6H_5COO)_2 + 2NaCl + 2H_2O.$ H_2SO_4 $2 ROH + H_2O_2 \rightarrow ROOR + 2 H_2O;$ $RCOOH + H_2O_2 = RCOOOH + H_2O.$ |
| Лабораторные способы получения | Приведённые выше способы, а также некоторые специальные методики получения определённых классов пероксидов, например: пероксида ацетила $2CH_3COCl + Na_2O_2 = (CH_3COO)_2 + 2NaCl;$ |



Химические реакции

| Вид реакции | Уравнение реакции | Примечание |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Реакции разложения и диспропорционирования | <p>Алкилгидропероксид $\text{R-O-O-H} \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$</p> <p>Диалкилпероксиды $\text{R-O-O-R}^* \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OR}^*$</p> <p>Дикумилпероксид $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 +$ ацетофенон $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (2-фенилпропанол-2)</p> <p>Пероксид ацетона $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_3 = 1,3 \text{ CO}_2 + 2,44 \text{ CO} +$ $+ 2,61 \text{ CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + 0,32 \text{ C}_4\text{H}_4 + 0,47 \text{ H}_2 +$ $+ 0,96 \text{ H}_2\text{O} + 0,47 \text{ C}$</p> <p>Перекись третбутила</p> $ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\cdot \rightarrow \\ \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array} + \cdot\text{CH}_3 \end{array} $ <p>Перекиси ацилов: Перекись бензоила $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \rightarrow 2\text{R}-\text{C}-\text{O}\cdot \rightarrow \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \rightarrow 2\text{R}\cdot + 2\text{CO}_2 \end{array}$</p> | <p>С увеличением молекулярной массы взрывчатые свойства перекисных соединений, в том числе и чувствительность к механическим воздействиям, ослабевают.</p> |
| | <p>Диоксираны Возможны следующие пути распада:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Димеризация • Распад через енольную форму • Радикально цепной распад О-О связи | |

| | | |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <ul style="list-style-type: none"> Изомеризация Индукцированное разложение примесями | распада. Механизм распада зависит от таких параметров, как температура, содержание растворённого кислорода, наличие примесей. |
| Гидролиз | Диалкилпероксиды В целом, диалкилпероксиды устойчивы к гидролизу. Но отдельные представители могут подвергаться гидролизу: пероксид ацетона $(C_3H_6O_2)_3 + 3H_2O = 3C_3H_6O + 3H_2O_2$ <p style="text-align: center;">ацетон</p> $(C_3H_6O_2)_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3C(O)OH + CH_3C(O)O-OH$ | При нагревании с разбавленной серной кислотой (на водяной бане). Гидролизуется в нейтральном растворе. |
| | Перекиси ацилов: Пероксид бензоила $(C_6H_5COO)_2 + H_2O \leftrightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5-(CO)-O-OH$ | |
| Окислительные свойства | <ul style="list-style-type: none"> Алканы превращаются в спирты Алкены превращаются в эпоксидные соединения Вторичные спирты окисляются до кетонов Фенолы образуют хиноны Амины переходят в нитросоединения <p>Сульфиды последовательно превращаются в сульфоксиды и сульфоны.</p> | Благодаря наличию пероксидной связи О-О перекисные соединения обладают окислительными свойствами. |

Области применения

| Наименование пероксида | Область применения |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Пероксид ацетила | Применение ограничено вследствие сильной взрывчатости. Вещество очень чувствительно к механическому воздействию, при хранении неустойчиво и легко взрывается, даже от прикосновения острым предметом. |

| | |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Перекись дикумила | Используется в качестве инициатора полимеризации, отвердителя полиэфирных смол, вулканизирующего агента в производстве каучуков. В резиновой промышленности как эффективный структурный агент, инициатор вулканизации. |
| Ди-трет-бутил пероксид | Применяется в качестве инициатора полимеризации полиэтилена, присадки к дизельному топливу, является сшивающим агентом в некоторых реакциях полимеризации. |
| 2,5-диметил-2,5-ди(бутил-перокси)гексан | Применяется как сшивающий агент в реакциях полимеризации. |
| Ди-трет-амил-пероксид | Применяется в качестве отвердителя для резин и различных паст, в качестве инициатора (со)полимеризации акрилатов и метакрилатов в растворе, а также в качестве инициатора полимеризации полиэтилена под высоким давлением. |
| Ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензол | Применяется в качестве инициатора радикально полимеризации, в качестве добавки к резине; как сшивающий агент для пластиков. Вулканизатор для резин. Смешивается с дикумилпероксидом для уменьшения запаха. |
| Пероксид бензоила | Применяется как инициатор для реакции полимеризации в производстве полистирола, поливинилхлорида и других полимерных материалов. Вулканизирующий агент. Отвердитель полиэфирных смол. Для отбеливания (обесцвечивания) и дезодорации муки, растительных масел, сала, мыла. Применение пероксида бензоила в пищевой промышленности: в РФ разрешено в качестве улучшителя муки и хлеба: добавляют в муку в количестве до 20 мг/кг (п. 3.7.8 СанПиН 2.3.2.1293.03). В России, Великобритании, США, частично в Нидерландах применяется кроме отбеливания муки для дезодорации масел и жиров. В Италии перекись бензоила разрешена в производстве сыра. Остаточное содержание в сыре бензойной |

| | |
|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <p>кислоты при продаже потребителям должно быть не выше 60 мг/кг.</p> <p>Возможные названия пищевой добавки:</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> E-928 <input type="checkbox"/> Benzoyl Peroxide <input type="checkbox"/> Пероксид бензоила <p>Применяется в кремах для обработки угревой сыпи и в шампунях против перхоти (5-10 %).</p> |
|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Токсичность и воздействие на живые организмы

Органические перекиси при нагревании или загрязнении могут образовывать опасные продукты разложения. Перекиси и продукты разложения легко воспламеняются и могут воспламеняться с реакцией взрыва в замкнутом пространстве. Могут вызывать раздражение глаз, кожи, и дыхательных путей.

Перекисные соединения обладают общетоксичным и местным действием. Некоторые органические пероксиды поражают центральную нервную систему, желудочно-кишечный тракт, кровь. Опасны при вдыхании паров и аэрозолей, а также при проникании через кожу и слизистые оболочки, sensibilizes организм.

Список использованных литературных источников

1. Химия. Большой энциклопедический словарь / под ред. И.Г.Кнунянц.- М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.- С.435.
2. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений.- М.: Химия.- 1979.- 392 с.
3. Панорама современной химии в России. Современный органический синтез: сб. обзорных статей.- М.:Химия, 2003.- С.252-268.
4. Адамс Р. Органические реакции.- М.: Мир, 1968.- 252 с.
5. Интернет-ресурсы: [url=<http://www.xumuk.ru/bse/1989.html>];
http://www.polymer-tech.ru/ref/perekisn6e_soedineni9.html.
6. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений.- М., 1978.- 213 с.

Список рекомендуемой литературы

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. – Т.1. – 623 с.
2. Химическая энциклопедия. В 5 т. /под ред. И.Г.Кнунянц.– М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. – Т.2. – 671 с.
3. Рипан Р., Четяну И. Руководство к практическим работам по неорганической химии. Неметаллы. Т.1 – М.: Мир, 1965. – 560 с.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ под ред. Р.А. Лидина – М.: Химия, 2000. – 480 с.
5. Коттон Ф. , Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии – М.: Мир, 1979. – 679 с.
6. Дриц М.Е. Свойства элементов – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
7. Реми Г. Курс неорганической химии Том 1 – М.: Химия, 1963. – 919 с.
8. Угай Я.Л. Общая и неорганическая химия – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.
9. Перекись водорода и перекисные соединения / под ред. М.Е. Позина – Л., М.: «Госхимиздат», 1951. – 475 с.
10. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Т. 2. – М.: Мир, 2002. – 528 с.
11. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии.– М.: Экзамен, 2000. – 720 с.
12. Макаров Г.В., Васин А.Я., Маринина Л.К., Софийский П.И. Охрана труда в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. – 481 с.
13. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия: учебник для вузов – СПб.: Химиздат, 2001. – 512 с.
14. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм) – М.: Наука, 1974. – 322 с.
15. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений.- М.: Химия.- 1979.- 392 с.
16. Адамс Р. Органические реакции. М.: Мир, 1968.- 252 с.

17. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений.- М., 1978.- 213 с.