

УДК 541.459 : 543.226

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

И. И. Вольнов

Неорганические перекисные соединения — особые высшие формы кислородных соединений элементов — с каждым годом завоевывают новые области применения. Возможность многообразного использования различных типов этого обширного класса соединений определяется не только содержанием в них кислорода, легко выделяемого в активной форме, но и своеобразием характера связи кислорода в их молекулах.

Наличие пероксо-группы, так называемого «кислородного мостика», считалось до недавнего времени достаточным для определения понятия «неорганическое перекисное соединение». Подробное изучение строения и свойств ряда перекисных соединений, начатое в 30-х годах настоящего столетия, при деятельном участии советских ученых, показало, что это понятие объединяет, по крайней мере, девять групп соединений, различающихся по характеру связи между атомами кислорода в мостике и по характеру связи между кислородным мостиком и атомами элемента, образующего перекисное соединение. Некоторые авторы склонны свести все неорганические перекиси в рамки комплексных соединений, разделяя их на три группы: — полиоксиды, пероксиокислоты и пероксигидраты. Однако в группу полиоксидов включены такие перекисные соединения, кристаллические решетки которых состоят из ионов металлов (преимущественно Ia и IIa подгрупп периодической системы) и соответственно из молекулярных анионов O_2^- , O_2^{2-} и O_3^- , различающихся и по своему строению и по характеру и длине связи O—O. Связь атомов металла с кислородным мостиком в этих соединениях ионного типа, тогда как в других перекисных соединениях пероксогруппа, как таковая или в виде H_2O_2 и HO_2 , соединена с атомом элемента, образующего перекисное соединение, не ионной, а координативной связью. Поэтому целесообразно сохранить для неорганических перекисных соединений их разделение на простые и комплексные.

Простые неорганические перекисные соединения можно разделить на четыре группы: 1) гидроперекиси, характеризующиеся наличием гидропероксильного иона HO ; 2) перекиси, характеризующиеся наличием перекисного иона O_2^{2-} ; 3) надперекиси, характеризующиеся наличием надперекисного иона O_2^- ; 4) озониды, характеризующиеся наличием озонидного иона O_3^- .

Комплексные перекисные соединения могут быть разделены на пять групп: 1) пероксиокислоты и их соли, в которых пероксогруппа входит в состав комплексного аниона, причем известны одно- и многоядерные

представители этой группы; 2) перекисные комплексы, не являющиеся пероксокислотами или их производными, представлены соединениями, включающими во внутренней сфере пероксогруппу (пероксокомплексы), перекись водорода (пергидрокомплексы), гидропероксогруппу (гидропероксокомплексы); 3) гидраты перекисей — аддитивные соединения перекисей с кристаллизационной водой; 4) пероксигидраты — молекулярные соединения перекисей или солей, аналогичные кристаллогидратам, содержащие кристаллизационную перекись водорода; 5) гидраты пероксигидратов — молекулярные соединения перекисей или солей, содержащие и кристаллизационную воду, и кристаллизационную перекись водорода.

Специфические свойства соединений каждой из указанных выше групп описаны в монографии¹ и в статье².

Характерным свойством перекисных соединений как простых, так и комплексных, является способность выделять при термическом разложении или под действием химических агентов кислород в активной форме.

Для определения возможности использования неорганических перекисных соединений как источников химически связанного кислорода необходимо располагать точными сведениями об их поведении при нагревании.

До 1952 года, за исключением данных Капустинского и Баюшкиной³, о температуре диссоциации BaO_2 , полученных с применением прибора, представляющего собой сочетание пирометра Курнакова и маностата Бекмана и данных о термическом разложении ряда минералов при действии перекиси натрия, полученных методом дифференциально-термического анализа⁴, в литературе отсутствовали объективные сведения о термической устойчивости неорганических перекисных соединений, основанные на применении последнего метода. В Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР с 1952 г. Макаровым, Роде, Мироновым, Вольновым, Добрыниной, Григорьевой, Фирсовой, Чамовой был широко применен метод дифференциальной записи кривых нагревания на регистрирующем пирометре Курнакова для термической характеристики представителей перечисленных выше групп перекисных соединений. Оказалось, что в зависимости от принадлежности перекисного соединения к той или иной группе характер кривых нагревания различен. В последние годы методом дифференциально-термического анализа применительно к перекисям пользуется и ряд зарубежных ученых: Мэргрейв, Гофман, Гормлей, Дювал и др.

Необходимо отметить, что в отличие от маностатно-пирометрического метода, примененного Капустинским, позволяющего, как отметил автор на Первом совещании по термографии⁵, осуществлять автоматизацию исследования всех трех переменных ($t-p-c$), определяющих состояние равновесия систем, диссоциирующих с выделением газа (в случае перекисей с выделением кислорода), большинство кривых нагревания перекисных соединений, представленных в настоящей статье, было снято при заданном внешнем (атмосферном) давлении. Эти кривые, следовательно, отражают лишь поведение перекисных соединений при нагревании в реальных условиях их использования как источников химически связанного кислорода, и полученные при этом числовые значения температур разложения не могут быть основой для каких-либо строгих термодинамических расчетов. Тем не менее, поскольку эти кривые сняты в сопоставимых условиях, их сравнение может пролить свет на различие в строении отдельных групп перекисных соединений.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕКИСЕЙ M_2O_2 И $M^II O_2$ *

Термографический метод широко применил Миронов⁶ при исследовании диаграммы фазовых превращений системы $H_2O_2-H_2O$.

На рис. 1 представлены низкотемпературные кривые нагревания различных составов системы $H_2O_2-H_2O$, которые могут служить критерием степени чистоты перекиси водорода. На последней кривой рисунка видно, что термографический метод позволяет открыть присутствие до 0,2 вес. % воды, что нелегко сделать обычными химическими методами.

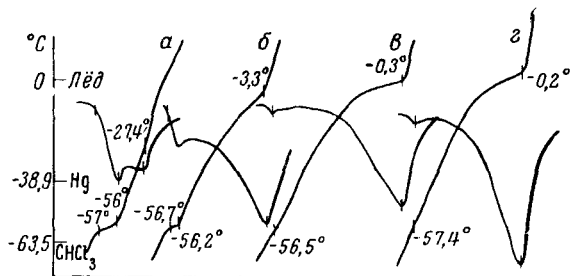


Рис. 1. Низкотемпературные кривые нагревания растворов перекиси водорода: а — 77%-ная H_2O_2 ; б — 96,1%-ная H_2O_2 ; в — 99,3%-ная H_2O_2 ; г — 99,8%-ная H_2O_2

Миронов⁷ снял также кривые нагревания стекловидного вещества, образующегося при замораживании в ловушке, охлажденной жидким азотом, продуктов диссоциации водяного пара в тлеющем разряде. Своеобразие проявляющихся на кривых эффектов, и их отличие от эффектов, полученных при низкотемпературной записи растворов перекиси водорода, позволило автору сделать вывод о наличии в стекловидном веществе соединения типа высшей перекиси водорода. Этот вывод был позднее подтвержден также методом термографии^{8,9}.

Кривые нагревания растворов перекиси водорода различной концентрации в области положительных температур характеризуются наличием эндотермического эффекта кипения (для 100%-ной H_2O_2 при 151°) с последующим экзотермическим эффектом разложения на воду и кислород, обусловленным выделением тепла (в случае 100%-ной H_2O_2 23,44 ккал/моль).

Распад на окись и кислород перекисей щелочных и щелочноземельных металлов, в отличие от распада перекиси водорода, сопровождается

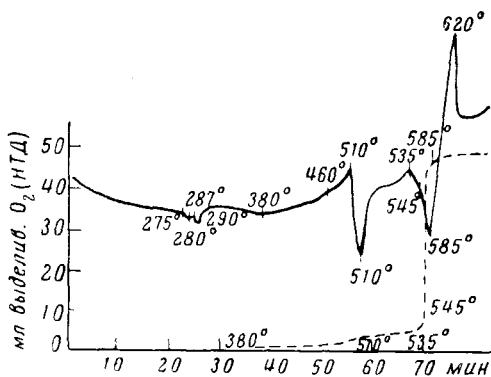


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания перекиси натрия. Пунктир — кривая выделения кислорода

* М — металл.

поглощением тепла. На кривых нагревания, например, перекисей лития, натрия, кальция, стронция¹⁰⁻¹³ этот распад, следовательно, отражается эндотермическим эффектом. Нет необходимости приводить все эти кривые, так как характерные для них эффекты проявляются и на кривых гидратов перекисей, которые будут представлены ниже. Необходимо лишь отметить, что эффект при 510° на кривой нагревания перекиси натрия¹¹ (рис. 2), который был ранее приписан плавлению, по новым данным¹⁴ отвечает в действительности превращению гексагональной модификации Na_2O_2 (I) в другую модификацию Na_2O_2 (II), сингония которой еще не определена. По данным¹⁴, перекись натрия плавится при температуре выше 596°.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРАТОВ ПЕРЕКИСЕЙ $\text{M}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Значительный интерес представляют кривые нагревания гидратов перекисей щелочных и щелочноземельных металлов, позволяющие судить о возможности получения перекисей в безводном состоянии. На рис. 3 представлены дифференциальные кривые нагревания моногидрата

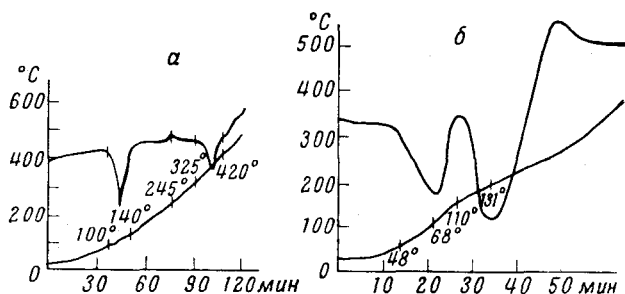


Рис. 3. Кривые нагревания моногидрата перекиси лития и октагидрата перекиси натрия: а — $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

та перекиси лития¹⁵ и октагидрата перекиси натрия^{16, 17}. Моногидрат перекиси лития при нагревании при 100—140° теряет воду и образует безводную перекись. Эндотермический эффект, начинающийся при 325°, отвечает разложению Li_2O_2 на Li_2O и $1/2 \text{O}_2$. При нагревании октагидрата перекиси натрия при 68° вещество плавится, разлагаясь в кристаллизационной воде, и полностью теряет свой активный кислород, переходя в дигидрат гидроокиси натрия. Эффект при 131° отвечает выкипанию раствора. Следовательно, получить перекись натрия подобно перекиси лития путем обезвоживания гидрата, образующегося в системе гидрат окиси — перекись водорода — вода, не представляется возможным.

При сопоставлении дифференциальных кривых нагревания октагидратов перекисей кальция¹², стронция¹⁸ и бария¹⁹ с кривыми нагревания гидратированных форм перекисей магния¹⁹, кадмия¹⁹⁻²¹ и цинка²² брутто-состава $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ обращает на себя внимание их резкое различие (рис. 4). Кривые нагревания октагидратов перекисей кальция, стронция и бария характеризуются наличием трех эндотермических эффектов, отвечающих соответственно инкогруэнтному плавлению, обезвоживанию и распаду перекисей на окись и кислород. При этом с возрастанием

атомного веса элемента, образующего перекисное соединение, устойчивость последнего увеличивается: термический распад CaO_2 наступает при 380° , SrO_2 при 480° , BaO_2 при 790° . На кривых нагревания гидратированных форм перекисей магния, цинка и кадмия эффект плавления отсутствует. Кривые характеризуются наличием одного эндотермического эффекта в пределах $100\text{--}115^\circ$, отвечающего удалению маточного раствора, и одного экзотермического эффекта, отвечающего распаду до окиси с выделением кислорода и воды. При этом с увеличением атомного веса элемента, образующего перекисное соединение, температура распада уменьшается: для MgO_2 375° , для ZnO_2 225° *, для CdO_2 195° . Вследствие указанного различия, а также на основании того, что окиси этих металлов обладают менее выраженными основными свойствами, чем окиси кальция, стронция и бария, можно предполагать, что гидратированные формы перекисей магния, цинка и кадмия не являются гидратами истинных перекисей MO_2 , а принадлежат к группе, промежуточной между перекисями указанного состава и пероксокислотами. Вероятное строение этих соединений может быть выражено формулой $(\text{OH}) \cdot \text{M}(\text{OOH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Полученные недавно²³ ИК спектры этих соединений, также указывают на отсутствие кристаллизационной воды. Если бы, например, гидрату перекиси магния отвечала действительно формула $\text{MgO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, его кривая нагревания должна была бы характеризоваться, после удаления воды, эндотермическим эффектом распада, так же как и кривая нагревания, например $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Тепловые эффекты реакций $\text{CaO}_2 \rightarrow \text{CaO} + 1/2\text{O}_2$ ($-5,8 \pm 0,5$ ккал/моль) и $\text{MgO}_2 \rightarrow \text{MgO} + 1/2\text{O}_2$ ($-5,1 \pm 1$ ккал/моль) очень близки.

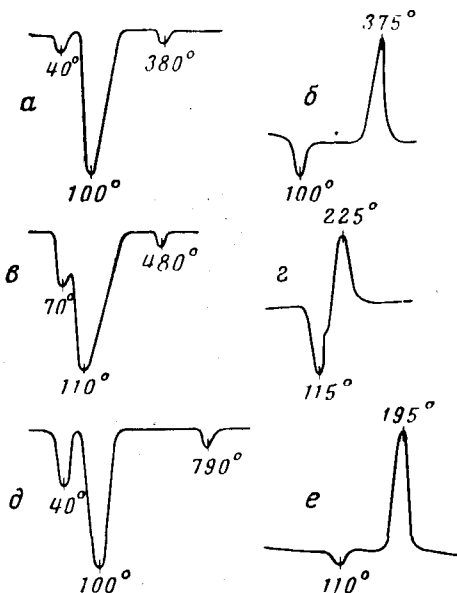


Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания гидратов перекисей элементов второй группы периодической системы: а — $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{MgO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; г — $\text{ZnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; д — $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; е — $\text{CdO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРОКСИГИДРАТОВ $\text{M}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Дифференциальные кривые нагревания пероксигидратов перекисей щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. соединений, в которых кристаллизационная перекись водорода замещает кристаллизационную воду, представлены на рис. 5^{12, 16, 18, 24–26}. Они характеризуются наличием экзотермического эффекта разложения кристаллизационной перекиси водорода в интервале температур $45\text{--}65^\circ$ с последующим эндотермическим эффектом обезвоживания (в случае соединения натрия —

* Приведенные в статье²¹ сведения о том, что распад ZnO_2 при 200° сопровождается эндотермическим эффектом, по-видимому, неверны.

плавления при 285°) при температуре $\sim 100^\circ$ и конечным эндотермическим эффектом разложения перекиси на окись и кислород. Если сопоставить кривые нагревания гидратированных форм перекисей магния, цинка и кадмия (рис. 4) с кривыми нагревания дипероксигидратов перекисей кальция, стронция и бария (рис. 5), то отпадает и гипотеза, что

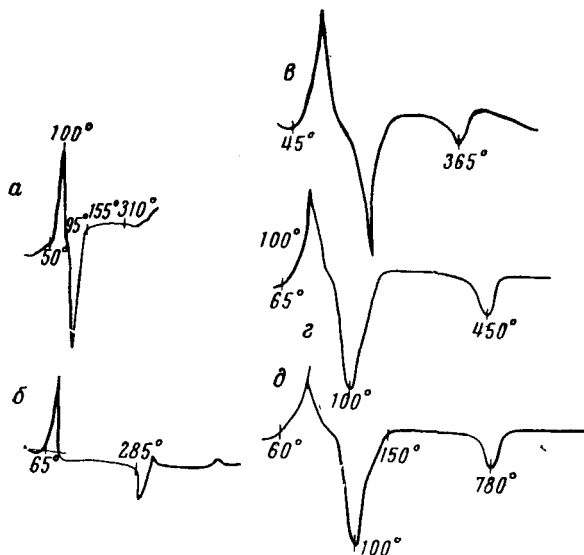


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания пероксигидратов перекисей щелочных и щелочно-земельных металлов: а — $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; в — $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; г — $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; д — $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

первые соединения могут содержать кристаллизационную перекись водорода, так как экзотермический эффект, отвечающий их распаду, не предшествует эффекту обезвоживания, как это характерно для пероксигидратов перекисей.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАДПЕРЕКИСЕЙ $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_2$

Для этой группы перекисных соединений известны лишь четыре представителя: надперекиси натрия, калия, рубидия и цезия. Надперекиси кальция, стронция и бария были получены нами²⁷ лишь в смеси с перекисью и гидроокисью металла. Поведение надперекиси натрия при нагревании подробно изучено Роде^{11, 28}. Установлено (рис. 6), что надперекись натрия в атмосфере сухого кислорода начинает разлагаться при температуре $\sim 120^\circ$, в атмосфере сухого и лишенного CO_2 воздуха примерно при $80\text{--}90^\circ$. При 250° в кислороде и при $\sim 215^\circ$ в атмосфере сухого и не содержащего CO_2 воздуха она бурно эндотермически разлагается с образованием перекиси натрия. Роде²⁹ было также подтверждено термографическим методом (рис. 7) наличие у надперекисей натрия и калия двух низкотемпературных полиморфных превращений соответственно при -43 и -80° и при -75 и -120° . Что касается температуры плавления надперекиси калия, необходимо отметить, что приведенные в литературе значения 380° ³⁰ и 440° ³¹ были установлены более 30 лет назад и, по-видимому, обусловлены тем, что исследователи работали

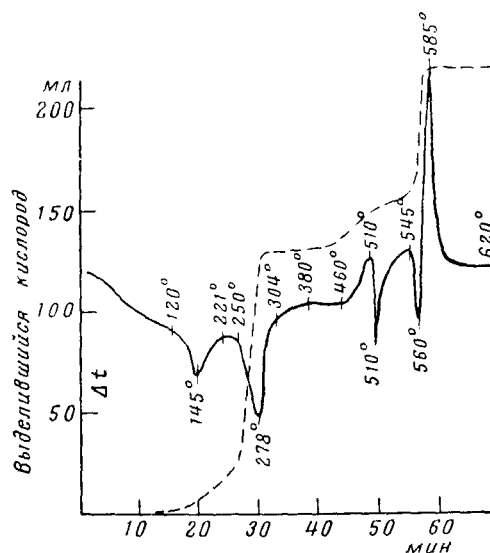


Рис. 6. Дифференциальная кривая нагревания надперекиси натрия. Пунктир — кривая выделения кислорода

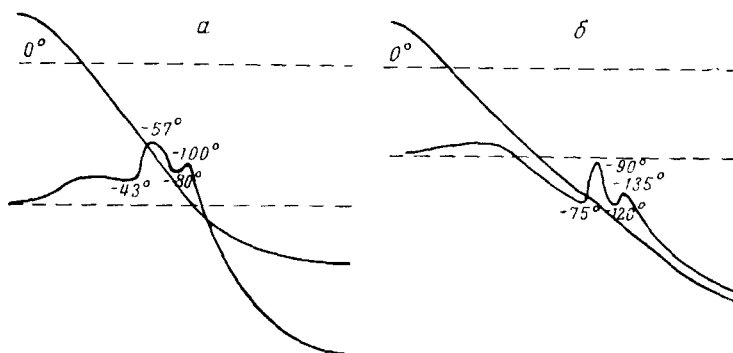


Рис. 7. Низкотемпературные кривые нагревания надперекисей натрия и калия: а — NaO_2 ; б — KO_2

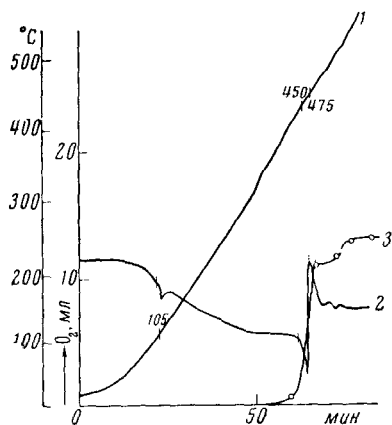


Рис. 8. Кривая нагревания надперекиси цезия: 1 — простая запись; 2 — дифференциальная запись; 3 — кривая выделения кислорода

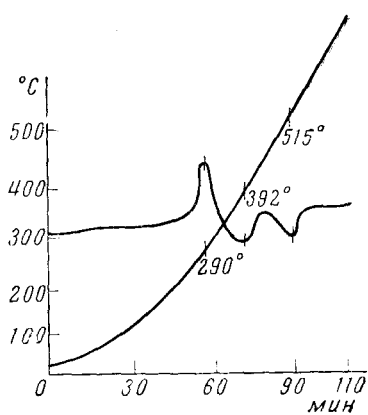


Рис. 9. Кривая нагревания перекисного препарата, содержащего надперекись кальция

с недостаточно чистыми препаратами. В Лаборатории перекисных соединений ИОНХ снята кривая нагревания надперекиси цезия, синтезированного в чистом виде⁴⁵. Как видно из рис. 8, она характеризуется наличием эндотермического эффекта плавления при 450° . Эффект при 475° обусловлен взаимодействием окиси цезия со стеклом пробирки, в которой велась запись. На рис. 9 представлена кривая нагревания полученного Вольновым²⁷ препарата, содержащего наряду с перекисью и гидроокисью кальция 16 вес.% надперекиси кальция. Расшифровка этой кривой с применением химического анализа и магнитных измерений, показала, что экзотермический эффект при 290° отвечает распаду надперекиси, а эндотермические эффекты при 392 и 516° — соответственно распаду перекиси и гидроокиси кальция до окиси.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОЗОНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $\text{M}'\text{O}_3$

Соковнин и Матвеев^{32, 33} сняли кривые нагревания нового класса неорганических перекисных соединений, открытых Казарновским, но полученных ими новым способом: взаимодействием соответствующих надперекисей с O_3 в псевдооживленном слое, созданном током озониро-

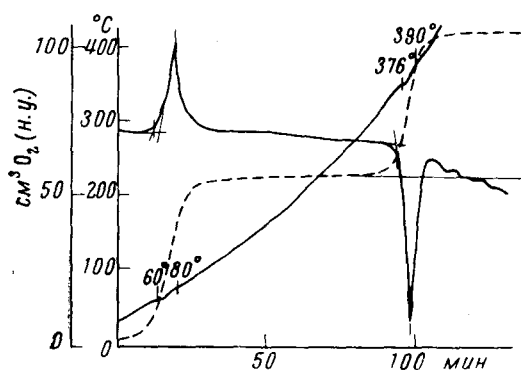


Рис. 10. Кривая нагревания озонида калия. Пунктир — кривая выделения кислорода

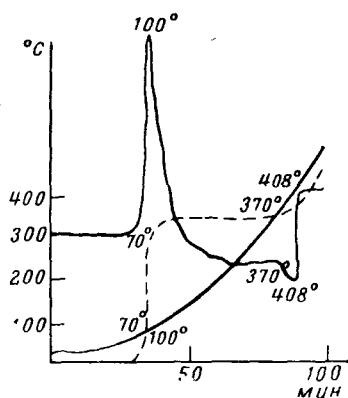


Рис. 11. Кривая нагревания озонида цезия. Пунктир — кривая выделения кислорода

ванного кислорода, с последующей экстракцией жидким аммиаком. Этим способом удалось впервые получить озонид цезия с содержанием 92,5 вес.% основного вещества³². Кривая нагревания озонида калия (рис. 10), в согласии с термодинамическими данными, указывающими на выделение озонидом при распаде до надперекиси $5,5$ ккал/моль, характеризуется наличием экзотермического эффекта распада до KO_2 при $60 \pm 2^\circ$, и эндотермическим эффектом разложения KO_2 до K_2O_2 при 390° . На кривой выделения кислорода отчетливо видно, как процесс идет в две ступени³³. Аналогичным экзотермическим эффектом распада CsO_3 до CsO_2 при 70 — 100° характеризуется кривая нагревания озонида цезия³² (рис. 11). Эндотермический эффект при 408° отвечает плавлению и разложению продуктов распада CsO_3 . Оба эффекта подтверждаются характером кривых выделения кислорода, показанной на рисунке пунктиром. Сопоставление кривых нагревания KO_3 и CsO_3 показывает, что с увеличением атомного веса элемента предел термической устойчивости возрастает.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРОКСОКИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Пероксокислоты — весьма неустойчивые соединения, трудно выделяемые в свободном состоянии. Более термически устойчивыми являются их соли, применяемые в качестве инициаторов некоторых процес-

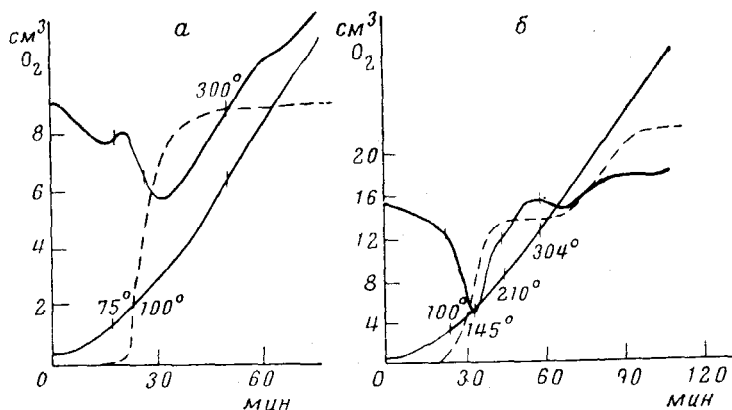


Рис. 12. Кривая нагревания гидратов пероксониобиевой и пероксотанталовой кислот
а — $\text{HNbO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б — $\text{HTaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пунктир — кривые выделения кислорода

сов полимеризации. Григорьевой и Селезневой удалось недавно выделить кристаллогидраты метапероксикислот ниобия и тантала³⁴. Кривые нагревания этих соединений представлены на рис. 12. Эндотермические эффекты при 75—100° для $\text{HNbO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 100—145° для $\text{HTaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отвечают распаду этих соединений до метакислот с выделением активного кислорода и воды³⁴. Кривые нагревания натриевых солей ортопероксониобиевой и ортопероксотанталовой кислот Na_3NbO_8 и Na_3TaO_8 (рис. 13) характеризуются наличием экзотермического эффекта выделения всех четырех атомов активного кислорода при 130°³⁴. Натриевая соль ортопероксованадиевой кислоты разлагается подобным образом, но при 115°³⁵.

На рис. 14 представлены кривые нагревания ряда солей двухядерных пероксокислот: пероксодикарбоната калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ³⁶, пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ³⁷ и пероксопиротанталата натрия $\text{Na}_4\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ³⁵. Эндотермический эффект на кривой нагревания пероксодикарбоната калия при 106° отвечает распаду его на карбонат с выделением кислорода и двуокиси углерода. Вторым эффектом при 198—200° отвечает разложению примеси KHCO_3 . На кривой нагревания

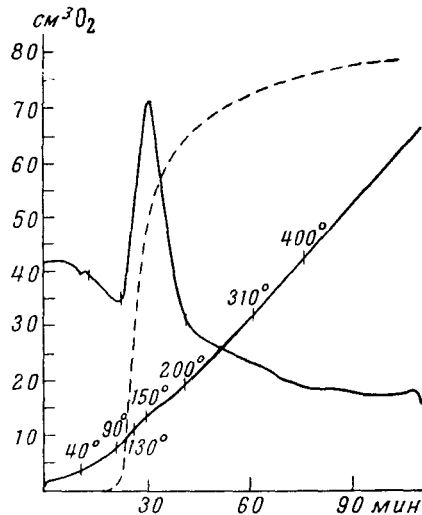


Рис. 13. Кривая нагревания ортопероксотанталата натрия Na_3TaO_8 . Пунктир — кривая выделения кислорода

пероксодисульфата калия экзотермический эффект при 200° отвечает распаду этой соли на пиросульфат с выделением кислорода. Эндотермический эффект при 350° отвечает плавлению пиросульфата, а эффект при 470° — разложению последнего до сульфата с выделением серного ангидрида. Пиропероксотанталат натрия разлагается экзотермически при 120° с выделением всех пяти атомов активного кислорода и образованием $\text{Na}_4\text{Ta}_2\text{O}_7$. Подобным же образом, но при 130 — 145° , разлагается и калиевая соль пиропероксованадиевой кислоты $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ³⁵.

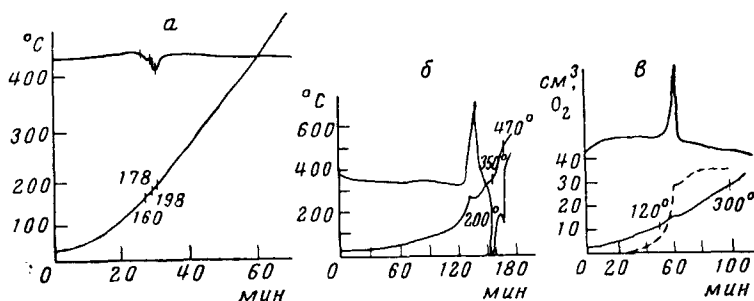


Рис. 14. Кривые нагревания: а — пероксодикарбоната калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$; б — пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; в — пероксопиротанталата натрия $\text{Na}_4\text{Ta}_2\text{O}_{12}$

Сопоставление кривых нагревания, представленных на рис. 14, позволяет сделать вывод, что когда разложение пероксосоли сопровождается только выделением активного кислорода, это выражается экзотермическим эффектом (рис. 14б и в). Когда разложение более глубокое, например, по схеме $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (рис. 14а), эффект эндотермический.

Очень мало изучены методом термографии перекисные комплексы, не являющиеся производными пероксокислот. Опубликована лишь одна работа, посвященная так называемым гидратам перекиси урана³⁸. Эти соединения, являющиеся пероксокомплексами, содержащими во внутренней сфере пероксогруппу и воду, теряют при нагревании активный кислород ступенчато, с образованием, в конечном итоге, при температуре $\sim 600^{\circ}$ U_3O_8 .

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРОКСИГИДРАТОВ СОЛЕЙ

Кривые нагревания солей, содержащих кристаллизационную перекись водорода, характеризуются наличием экзотермического эффекта распада перекиси на воду и кислород. Этот эффект в ряду пероксигидратов карбонатов щелочных металлов (рис. 15), изученных Чамовой³⁹ и Добрыниной⁴⁰, предшествует эндотермическому эффекту плавления соли в кристаллизационной воде. Если наряду с кристаллизационной перекисью водорода соль содержит и кристаллизационную воду (так называемые гидраты пероксигидратов), тип кривых, как видно на примере соединения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴¹, такой же, как и в случае безводных пероксигидратов (рис. 16). Но в некоторых случаях, как например, при нагревании соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 17), эндотермический эффект, отвечающий удалению кристаллизационной воды, предшествует экзотермическому эффекту распада кристаллизационной перекиси водорода. Характер кривой позволяет рекомендовать темпера-

турные условия для получения безводного пероксигидрата карбоната натрия, широко применяемого в качестве мягкого окислителя в быту, текстильной, пищевой и косметической промышленности. В некоторых других пероксигидратах солей, например, пероксигидрате сульфата натрия⁴², эндотермический эффект, отвечающий инконгруентному плавлению соединения, предшествует экзотермическому эффекту распада кристаллизационной перекиси водорода (рис. 18).

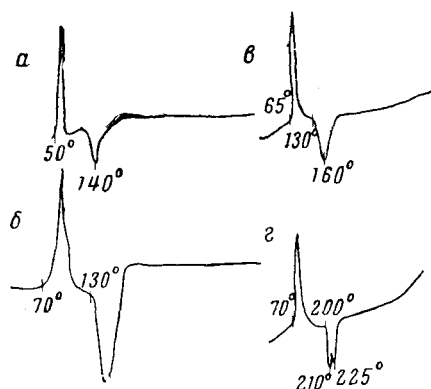


Рис. 15. Дифференциальные кривые нагревания пероксигидратов карбонатов щелочных металлов:

а — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; б — $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$; в — $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$; г — $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

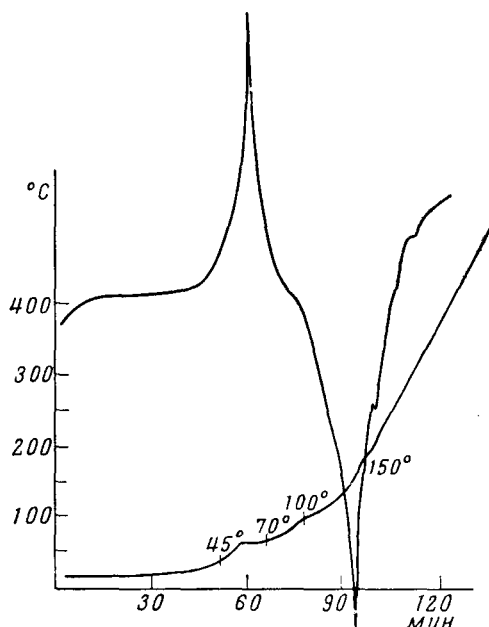


Рис. 16. Кривая нагревания гидрата трипероксигидрата метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Некоторые основания — аммиак, мочевина — также способны образовывать молекулярные соединения с перекисью водорода. Их поведение при нагревании исследовали Миронов⁴³, Лебедев⁴⁴ и Вольнов¹³. Отщепление активного кислорода в этих соединениях отражается на кривых нагревания экзотермическим эффектом соответственно при 40 и 80°.

* * *

На примере ряда представителей отдельных групп неорганических перекисных соединений показано, что применение метода дифференциально-термического анализа при изучении их термической устойчивости позволяет: а) быстро и объективно выявлять характер и температурные пределы выделения ими активного кислорода; б) рекомендовать температурный режим ведения процесса синтеза для получения их в виде гидратов, пероксигидратов и в безводном состоянии; в) рекомендовать температурный режим при применении их в различных окислительных процессах; г) рекомендовать температурные условия для их безопасного хранения; е) дать предварительную качественную оценку характера и прочности связи активного кислорода в их молекулах.

В зависимости от принадлежности перекисного соединения к той или иной группе характер кривых нагревания различен:

1. Кривые нагревания перекисей щелочных и щелочноземельных металлов характеризуются наличием эндотермического эффекта, отвечающего распаду $M_2O_2 \rightarrow M_2O + \frac{1}{2}O_2$. С увеличением атомного веса элемента, образующего перекисное соединение, термическая устойчивость возрастает. Перекись бария — наиболее термически устойчивое соединение этой группы. Она распадается на окись и кислород при 790° .

2. Кривые нагревания надперекисей щелочных металлов характеризуются последовательными эндотермическими эффектами распада по схеме $2MO_2 \rightarrow M_2O_2 + O_2 \rightarrow M_2O + \frac{1}{2}O_2$. В ряду Na — Cs термическая устойчивость этих соединений возрастает.

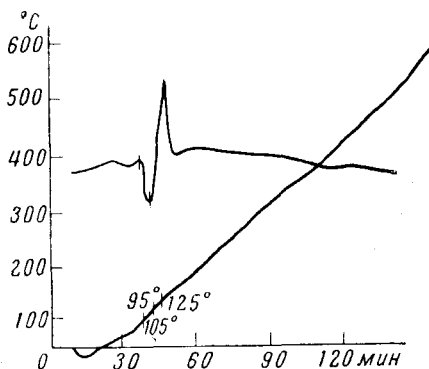


Рис. 17. Кривая нагревания гидрата дипероксигидрата карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$

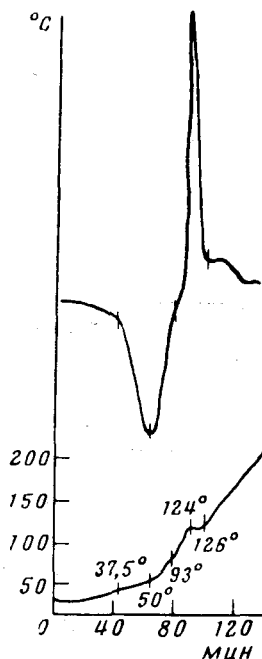


Рис. 18. Кривая нагревания трипероксигидрата сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 3H_2O_2$

3. Среди простых (ионных) перекисей наименее устойчивы озониды. Их кривые нагревания характеризуются наличием экзотермического эффекта распада до надперекиси по схеме $MO_3 \rightarrow MO_2 + \frac{1}{2}O_2$, в пределах $60-70^\circ$.

4. На кривых нагревания гидратов перекисей щелочных и щелочноземельных металлов эндотермическому эффекту распада по схеме $M_2O_2 \rightarrow M_2O + \frac{1}{2}O_2$ предшествуют, как правило, эндотермические эффекты инконгруэнтного плавления и обезвоживания.

5. В отличие от гидратов перекисей щелочноземельных металлов, гидратные формы перекисей магния, цинка и кадмия характеризуются наличием на кривых нагревания эндотермического эффекта, отвечающего удалению маточного раствора и экзотермического эффекта распада. Это можно объяснить, приписывая этим соединениям гидроперекисную форму $HO-M-OON$.

6. Кривые нагревания солей пероксокислот при термическом распаде по схеме $M_2E_2O_8 \rightarrow M_2E_2O_7 + \frac{1}{2}O_2$ характеризуются наличием экзотермического эффекта. Если одновременно с потерей активного кислорода они подвергаются более глубокому распаду, их кривые нагревания характеризуются эндотермическим эффектом. Соли пероксокислот обладают заметной термической устойчивостью и, как правило, разлагаются выше 130° . Наиболее термически прочны пероксосульфаты ($\sim 200^\circ$).

7. Среди комплексных перекисных соединений наименее прочны молекулярные соединения с перекисью водорода — пероксигидраты перекисей и солей. Их кривые нагревания характеризуются наличием экзотермического эффекта распада в пределах 50—70°.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. М., Изд. «Наука», 1964.
2. И. И. Вольнов, В кн. Краткая химическая энциклопедия, том 3, М., Советская энциклопедия, стр. 931—937.
3. А. Ф. Капустинский, К. С. Баюшкина, Тр. ВНИИМС, 1936, вып. 109, 95.
4. T. A. Rafter, *Analyst*, **75**, 485 (1950).
5. А. Ф. Капустинский, Тр. Первого совещания по термографии, М., Изд. АН СССР, 1955, 182.
6. К. Е. Миронов, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **26**, 216 (1955).
7. А. И. Горбанев, К. Е. Миронов, А. Б. Ценципер и др., Изыскание возможности получения и изучение физико-химических свойств соединения типа H_2O_2 . Отчет ЛПС ИОНХ АН СССР, М., 1956.
8. J. A. Ghormley, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4862 (1957).
9. И. И. Скороходов, ЖФХ, **35**, 2025 (1961).
10. Т. В. Роде, Т. А. Добрынина, ДАН, **91**, 125 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 618.
11. Т. В. Роде, Г. А. Гольдер, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 301.
12. С. З. Макаров, Н. К. Григорьева, Там же, **1954**, 598.
13. И. И. Вольнов, ДАН, **94**, 477 (1954).
14. B. L. Tallmann, J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 40 (1961).
15. Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 964.
16. С. З. Макаров, Н. К. Григорьева, Там же, **1955**, 209.
17. А. Х. Мельников, Т. П. Фирсова, Ж. неорг. химии, **6**, 174 (1961).
18. С. З. Макаров, Т. И. Арнольд, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 776.
19. И. И. Вольнов, Ж. неорг. химии, **3**, 539 (1958).
20. C. Hoffman, R. Kopp, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3830 (1959).
21. R. C. Ropp, M. A. Aia, *Anal. Chem.*, **34**, 1288 (1962).
22. Л. В. Ладейнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 201.
23. N. G. Vannerberg, *Arkiv for Kemi*, **14**, 107 (1959).
24. С. З. Макаров, Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 298.
25. С. З. Макаров, Н. К. Григорьева, Там же, **1959**, 1164.
26. И. И. Вольнов, А. Н. Шатунина, Ж. неорг. химии, **4**, 1491 (1959).
27. И. И. Вольнов и др., Ж. неорг. химии, **1**, 1937 (1956); **2**, 263 (1957); **3**, 1097 (1958); **3**, 1098 (1958); **5**, 522 (1960); **2**, 259 (1957); **4**, 253 (1959); **2**, 1696 (1957); ДАН, **110**, 87 (1956).
28. Т. В. Роде, Г. А. Гольдер, ДАН, **110**, 1001 (1956).
29. Т. В. Роде, ДАН, **90**, 1075 (1953).
30. M. Blumenthal, *Roczn. Chem.*, **12**, 127 (1930).
31. R. de Forcgrand, *C. r.*, **158**, 991 (1914).
32. И. И. Вольнов, В. В. Матвеев, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1136.
33. Е. И. Соковнин, Там же, **1963**, 181.
34. Н. К. Григорьева, К. И. Селезнева, Там же, **1962**, 1138; С. З. Макаров, Н. К. Григорьева, К. И. Селезнева, Сб. Химия перекисных соединений. М., Изд. АН СССР, 177.
35. Н. К. Григорьева, К. Н. Дергачева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 943.
36. А. Х. Мельников, Т. П. Фирсова, А. Н. Молодкина, Ж. неорг. химии, **7**, 1239 (1962).
37. И. И. Вольнов, В. Н. Чамова, Е. И. Колотова, Там же, **6**, 268 (1961).
38. Е. Я. Роде и др., Там же, **6**, 2635 (1961).
39. С. З. Макаров, В. Н. Чамова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 632.
40. Б. С. Дзяткевич, Т. А. Добрынина, В сб. Химия перекисных соединений. М., Изд. АН СССР, 1963, 113.
41. И. И. Вольнов, А. Н. Шатунина, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 201.
42. И. И. Вольнов, Е. И. Колотова, Ж. неорг. химии, **4**, 2143 (1959).
43. К. Е. Миронов, Канд. диссертация, ЛПС ИОНХ АН СССР, М., 1953.
44. С. З. Макаров, Б. А. Лебедев, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 785.
45. И. И. Вольнов, В. В. Матвеев, Сб. Исследования в области окислов. М.—Л., изд. «Наука», 1965, стр. 305.

Институт общей и неорганической химии
АН СССР им. Н. С. Курнакова