

К. В. АСТАХОВ и А. Г. ГЕЦОВ

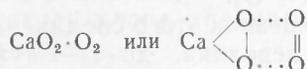
НАДПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА HO_2 КАК ПРОМЕЖУТОЧНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 VIII 1951)

В связи с открытием в 1921 г. ⁽¹⁾ четырехокиси кальция CaO_4 возник вопрос о структуре этого соединения.

Траубе и Шульце ⁽¹⁾ наряду с другими исследователями и авторами учебных пособий ⁽²⁾ считали, что в перекисях кальция, стронция и бария состава MO_4 имеет место присоединение молекулы кислорода к аниону обычной перекиси состава MO_2 (т. е. O_2^{--}), причем это последнее они относили за счет поляризационного взаимодействия.

Соответственно этим взглядам на четырехокиси металлов второй главной подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева строение четырехокиси кальция изображалось таким образом:



Поскольку четырехокись кальция известна лишь в кристаллическом состоянии, определение ее молекулярного веса оказалось невозможным. По той же причине нельзя было воспользоваться для этой цели методом исследования молекулярных структур вещества в газовом состоянии. Таким образом, изучение строения четырехокиси кальция могло дать результаты лишь при применении рентгеноструктурного анализа и изучении ее магнитных свойств.

Однако до последнего времени нет достоверных данных рентгеновских исследований четырехокиси кальция.

В 1944 г. Эрлихом было проведено измерение магнитных восприимчивостей перекиси и четырехокиси кальция ⁽³⁾. На основании своих магнитных измерений и на основе допущений о численных значениях магнитной восприимчивости ионов O_2^{--} , характерных для перекисей щелочноземельных металлов, автор этой работы делает вывод о том, что полученные экспериментальные данные по магнитной восприимчивости смесей могут найти себе объяснение лишь при допущении наличия в четырехокиси кальция ионов O_2^- .

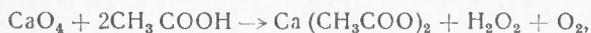
Строение таких ионов можно изобразить следующим образом: $:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}^-$, и тогда строение четырехокиси кальция можно представить себе как ионную решетку, в узлах которой расположены ионы Ca^{++} и O_2^- .

Начиная с 1921 г. и до последнего времени исследователям не удавалось получить четырехокиси кальция в более или менее чистом

виде. Они имели дело лишь со смесями различных твердых веществ, в которые четырехокись кальция входила, в случае наиболее удачных опытов, в виде 5—9% примеси (1, 3).

Приготовив смеси, содержащие четырехокись кальция, и проведя ряд анализов этих смесей, мы обратили внимание на факт постепенного выделения кислорода из раствора, образовавшегося при взаимодействии разбавленной кислоты с четырехокисью кальция.

Взаимодействие четырехоксида кальция с разбавленной кислотой многими исследователями предполагалось протекающим по уравнению, например,



причем, обосновывая такой механизм реакции, исходили, очевидно, из принятого строения четырехоксида кальция в виде $\text{CaO}_2 \cdot \text{O}_2$, а также из проведенных опытов по анализу смесей, содержащих четырехокись кальция в виде незначительной примеси.

Для объяснения обнаруженного факта постепенного выделения кислорода нами предлагается гипотеза существования в растворе, образованном путем взаимодействия четырехоксида кальция с водой или разбавленной кислотой, соединения состава HO_2 , которое мы считаем возможным назвать надперекисью водорода.

Если даже отвлечься от результатов опытов, поставленных специально для проверки этой гипотезы, то все же ясно, что если перекиси кальция CaO_2 , содержащей в узлах своей кристаллической решетки ионы O_2^- (4), соответствует в водных или кислых растворах перекись водорода (1) $\text{H}_2 = \text{O}_2$, то четырехокись кальция CaO_4 , имеющая в своей кристаллической решетке ионы O_2^- , не может образовывать, по крайней мере сразу, перекись водорода (как считали ранее), а должна образовать сначала в качестве промежуточного соединения надперекись водорода $\text{H} - \text{O}_2$.

Длительность существования этого соединения в воднокислой среде, по нашим наблюдениям, невелика, до 1—2 суток, однако специальных исследований этого соединения не производилось. Было замечено только, что надперекись водорода, как и его обычная перекись, восстанавливает перманганат калия в кислой среде до соединений двухвалентного марганца:



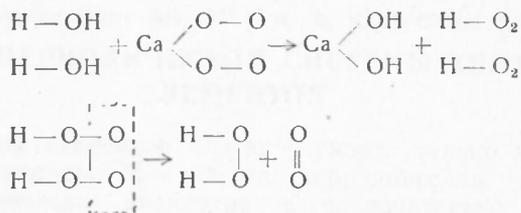
Предлагаемая гипотеза основана, в конечном счете, на экспериментальном факте постепенного выделения кислорода из растворов, образовавшихся при действии воды или кислоты на четырехокись кальция (причем в последних ни разу не наблюдалось уменьшения стехиометрического содержания перекиси водорода, что указывало бы на выделение кислорода благодаря разложению последней), и на строении четырехоксида кальция, предполагающем наличие у нее O_2^- -ионов.

Еще в 1897 г. А. Н. Бах в своих исследованиях процессов медленного окисления допускал существование радикала $\text{H} - \text{O} - \text{O} -$ и промежуточного соединения $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ (5, 6). Наличие радикала HO_2 в газовой фазе предполагалось Н. Н. Семеновым и др. при исследовании кинетики реакции между кислородом и водородом (7). О возможности существования соединения состава H_2O_4 указывал Д. И. Менделеев еще в 1895 г. (8).

Кроме того, известны и другие экспериментальные исследования (например, фоторазложения перекиси водорода, горения углеводородов и т. п.), которые также дают косвенные указания на образование этого радикала в газовой фазе.

Таким образом, в настоящее время нет экспериментов, непосредственно доказывающих существование соединения HO_2 . Следовательно, в газовой фазе молекулы HO_2 являются неустойчивыми и весьма реакционноспособными; однако в растворе их стабильность может быть значительно большей.

На основе предлагаемой гипотезы механизм разложения четырехоксида кальция водой или кислотами должен протекать в две стадии и выглядеть так:



Из приведенных уравнений реакций можно сделать заключение о строении упомянутого соединения, которое можно изобразить следующим образом: $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:$.

Приведенные факты заставляют признать для высшей перекиси натрия формулу NaO_2 , как это было установлено ранее, исходя из других соображений^(9, 10). Изучение взаимодействия этого соединения с водой и кислотами позволит проверить высказанное предположение о возможном существовании в растворах надперекиси водорода HO_2 .

Таким образом, в рассмотренных случаях надперекись водорода HO_2 должна считаться промежуточным продуктом, образующимся при взаимодействии четырехоксида кальция с водой или кислотами.

В заключение необходимо отметить, что надперекись водорода является соединением радикального характера. Подобные соединения давно известны в химии; к ним могут быть отнесены, например, окись и двуокись азота, двуокись хлора, соединения трехвалентного углерода, трифенилметил и др.

Поступило
16 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Traube u. W. Schulze, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **54**, 1626 (1921).
² Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948. ³ P. Ehrlich, Zs. f. anorg. Chemie, **252**, 370 (1944). ⁴ В. Котов и С. Райхштейн, ЖФХ, **15**, 9, 10, 7 (1941).
⁵ А. Н. Бах, ЖРФХО, **29**, 373 (1897). ⁶ А. Н. Бах, Проблемы кинетики и катализа, **4**, 18 (1940). ⁷ А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, 1949. ⁸ Д. И. Менделеев, Основы химии, 1895, стр. 151. ⁹ И. А. Казарновский, Реферат доклада, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 221 стр. (1949). ¹⁰ Г. И. Никольский, З. А. Багдасарьян и И. А. Казарновский, ДАН, **77**, 69 (1951).