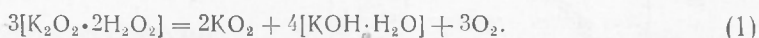


Член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ и А. Б. НЕЙДИНГ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ПЕРГИДРАТАХ

В 1875 г. Э. Б. Шёне⁽¹⁾, поставив себе целью обнаружить промежуточные продукты при распаде перекиси водорода в щелочных растворах, выделил пергидрат перекиси калия состава $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Шёне нашел, что этот бесцветный кристаллический пергидрат самопроизвольно разлагается при комнатной температуре с выделением кислорода и образованием желтого супероксида калия по уравнению



С современной точки зрения, при реакции Шёне можно предположить в качестве первичного элементарного акта переход электрона от иона O_2^{2-} к H_2O_2 с разрывом связи $O-O$ в перекиси водорода и образованием радикала OH , принимающего участие в дальнейшем разложении перекиси водорода*. Первичный акт можно представить уравнением:



При этом бесцветный диамагнитный ион O_2^{2-} ⁽³⁾, отдавая электрон, образует желтый парамагнитный ион O_2^- ⁽⁴⁾.

Предпринятое нами исследование реакции Шёне обещало пролить свет на механизм распада перекиси водорода в щелочных растворах.

Препараты пергидратов перекиси калия готовились путем испарения в вакууме над серной кислотой при комнатной температуре растворов, содержащих 2 моля H_2O_2 на 1 моль $КОН$ ⁽¹⁾. Наши опыты показали, что, в зависимости от длительности этой операции, получают пергидраты состава от $K_2O_2 \cdot 4,5H_2O_2$ до $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Дальнейшее откачивание последних приводило к пожелтению вследствие образования KO_2 . Полученные пергидраты можно было хранить без заметного разложения при температуре сухого льда. Предварительные опыты подтвердили данные Шёне о самопроизвольном распаде дипергидрата. Для выяснения кинетики этого процесса надлежало прежде всего установить соотношение между количествами выделяющегося кислорода и образующегося KO_2 . Количество кислорода определялось волюметрически, а содержание KO_2 находилось путем измерений магнитной восприимчивости реакционной смеси. В этих измерениях содержание KO_2 вычислялось на основании правила аддитивности (трактую нашу систему как смесь из двух компонентов: парамагнитного и диамагнитного) по уравнению: $p = (\chi_{\text{смесь}} - \chi_2) / (\chi_1 - \chi_2)$, где p — доля KO_2 в реакционной смеси; $\chi_{\text{смесь}}$ — измеренное значение удельной восприимчивости смеси при 0° ; χ_1 — удельная восприимчи-

* Сходный механизм был предложен для распада H_2O_2 в присутствии солей железа в кислых растворах⁽²⁾.

вость KO_2 при 0° ; χ_2 — удельная восприимчивость диамагнитного компонента. При расчетах использовались значения $\chi_1 = +26,0 \cdot 10^{-6}$ (5) и $\chi_2 = -0,41 \cdot 10^{-6}$ *.

Применявшаяся экспериментальная методика позволяла производить измерения, не извлекая препарат из реакционного сосуда — стеклянной ампулы с внутренним диаметром 2,5 мм и длиной 16 см, снабженной маленьким краном и шлифом в верхней части. Эту ампулу можно было попеременно присоединять к газовой бюретке, к вакуум-насосу и подвешивать к весам магнитной установки. Магнитные измерения велись по методу Гуи при температуре 0° в поле напряженностью

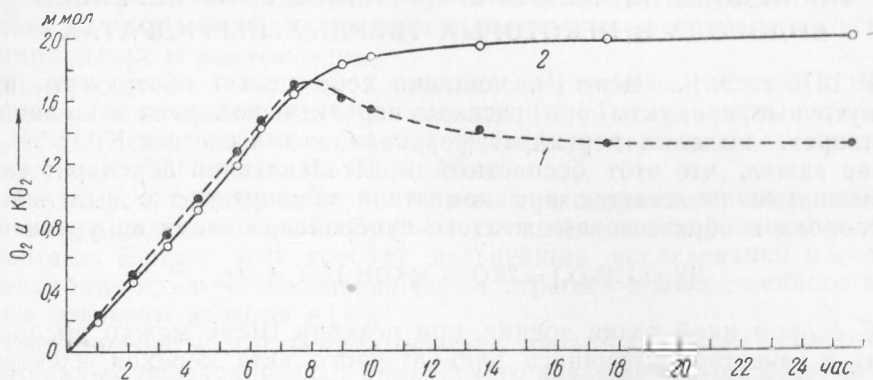


Рис. 1. Самопроизвольный распад пергидрата перекиси калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. 1 — образовавшийся KO_2 ; 2 — выделившийся O_2 . Навеска исходного препарата 0,3601 г. Содержание K_2O_2 1,84 ммоль

10 200 эрст.**. Величина восприимчивости за время кинетического опыта изменялась от $+0,4 \cdot 10^{-6}$ до $+11 \cdot 10^{-6}$ ***.

Контрольные опыты показали, что погрешность при определении магнитным методом количества KO_2 , как правило, не превышает 10%.

Результаты одного из опытов приведены на рис. 1. Как видно, в процессе самопроизвольного распада $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, при степени превращения K_2O_2 в KO_2 до 50% молярное отношение KO_2/O_2 остается приблизительно постоянным и близко к единице. Это указывает на то, что в условиях наших опытов отсутствуют реакционные цепи и, повидимому, имеет место консекутивная радикальная реакция.

Из характера кинетических кривых вытекало наличие двух одновременно протекающих реакций: образования KO_2 и разложения этого окисла водой. Дальнейшие опыты были направлены на разделение этих двух процессов. Для подавления второго процесса мы проводили реакцию при откачивании в присутствии осушающего агента. Опыты велись в вакуумном эксикаторе до постоянного веса остатка. После анализа остатка составлялся материальный баланс реакции и опреде-

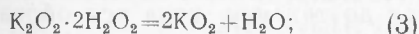
* Восприимчивость диамагнитного компонента принималась равной восприимчивости исходного препарата и вычислялась с использованием следующих значений молярной восприимчивости составных частей: $\chi_m(\text{K}_2\text{O}_2) = 2\chi_{\text{K}^+} + \chi_{\text{O}_2^{2-}} = = 2 \cdot (-11 \cdot 10^{-6}) + (-17 \cdot 10^{-6})$ (3) $= -39 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_m(\text{H}_2\text{O}_2) = -17,3 \cdot 10^{-6}$ (7).

** При 0° препараты $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ не показывали заметного разложения за время магнитных измерений.

*** В этих опытах исходными препаратами служили не чистые диамагнитные пергидраты, а препараты, содержащие от 2 до 4% KO_2 . При вычислении молярного отношения KO_2/O_2 вводилась поправка на содержание супероксида калия в исходном препарате.

лялась степень превращения K_2O_2 в супероксид калия. Результаты ряда опытов с различной скоростью удаления воды, включающие и некоторые данные для высших пергидратов, приведены в табл. 1.

Как видно, по мере увеличения скорости удаления воды из сферы реакции степень превращения K_2O_2 в KO_2 для дипергидрата возрастает от 32 до 91%. Из этого следует, что основная реакция состоит в окислении K_2O_2 перекисью водорода в KO_2 по уравнению:



разложение же KO_2 водой по суммарному уравнению



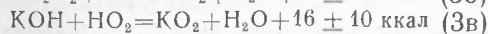
является вторичным процессом.

Далее надлежало рассмотреть возможный механизм основной реакции (3). Как уже указывалось, первичным элементарным актом можно здесь считать переход электрона с образованием свободного гидроксила (2). Последний, реагируя с H_2O_2 , дает радикал HO_2 . На дальнейшие превращения этого радикала проливают свет следующие данные. Переход электрона соответствует максимальной степени превращения K_2O_2 в KO_2 в 50%, в то время как экспериментально нами найдено 90%. Отсюда вытекает наличие еще второго механизма образования KO_2 . Естественно допустить, что происходит реакция между радикалом HO_2 и едким кали согласно уравнению:



Эта гипотеза подкрепляется и термодинамическими данными.

С нашей точки зрения, механизм основной реакции (3) описывается следующими уравнениями:



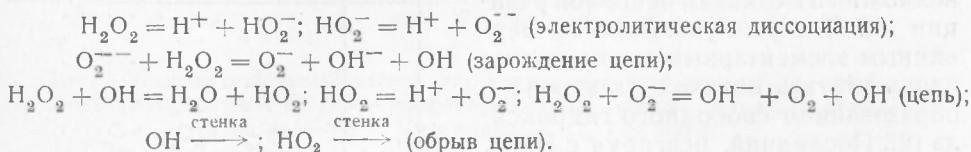
Центральным пунктом этой схемы является обратимая реакция (3в). Оценка термодинамических величин

Таблица 1

Исходный артефакт	Состав продуктов реакции	Степень превращения K_2O_2 в KO_2 в %	Примечание
$K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$	$0,65 KO_2 + 0,35 КОН \cdot H_2O + 1,02 O_2$	32,5	Без удаления воды
$K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$	$4,18 KO_2 + 0,82 КОН \cdot H_2O + 0,62 O_2 + 0,77 H_2O$	59,0	Над H_2SO_4 ($d = 1,84$) в вакууме
$K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$	$1,63 KO_2 + 0,82 КОН \cdot H_2O + 0,29 O_2 + 1,44 H_2O$	81,5	Интенсивная откачка в вакууме над H_2SO_4 ($d = 1,84$)
$K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$	$4,67 KO_2 + 0,33 КОН \cdot H_2O + 0,24 O_2 + 4,52 H_2O$	83,5	Интенсивная откачка в вакууме над P_2O_5
$K_2O_2 \cdot 2,16 H_2O_2$	$1,83 KO_2 + 0,18 КОН \cdot H_2O + 0,19 O_2 + 1,96 H_2O$	91,5	Интенсивная откачка в вакууме над H_2SO_4 ($d = 1,84$) с мощным вакуум-насосом
$K_2O_2 \cdot 2,85 H_2O_2$	$0,15 KO_2 + 1,85 КОН \cdot H_2O + 1,85 O_2$	7,5	Без удаления воды
$K_2O_2 \cdot 2,85 H_2O_2$	$1,78 KO_2 + 0,24 КОН \cdot H_2O + 0,90 O_2 + 3,82 H_2O$	89,0	Интенсивная откачка в вакууме над H_2SO_4 ($d = 1,84$)
$K_2O_2 \cdot 4,63 H_2O_2$	$2,04 [КОН \cdot 1,76 H_2O] + 2,81 O_2$	0	Без удаления воды

для этой реакции* дала $\Delta H_{298} = -16 \pm 10$ ккал; $\Delta S_{298}^0 = 1$ кал/град; $\Delta F_{298}^0 = -16 \pm 10$ ккал; для константы равновесия имеем $K_{298} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{HO}_2} \cong 10^{12}$. Отсюда следует, что в условиях наших опытов с удалением воды, при которых парциальное давление водяного пара было около 10^{-3} атм., для прохождения реакции (Зв) слева направо достаточны уже ничтожные парциальные давления HO_2 , порядка 10^{-15} атм. Это делает понятным наблюдающееся увеличение выхода KO_2 (табл. 1) при быстром удалении воды из сферы реакции. При повышении же парциального давления водяного пара требуется более высокое равновесное давление HO_2 , которое уже не может быть достигнуто вследствие быстрого разрушения этого радикала. При этом реакция (Зв) идет справа налево и имеет место разложение уже образовавшегося KO_2 . Элементарный акт (Зв) представляет, следовательно, пересечение основной и вторичной реакций. Разложение KO_2 , идущее с выделением кислорода по брутто-реакции (4), продолжается до тех пор, пока вся образовавшаяся по уравнению (3) вода не связывается в виде гидрата $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Детали этого процесса требуют дальнейшего исследования. Содержание KO_2 в конечных продуктах реакции Шёне определяется молярным отношением $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ в исходных препаратах и становится равным нулю при $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_2\text{O}_2 = 3$.

Полученные данные дают новый подход к механизму каталитического распада перекиси водорода в щелочных растворах, где, по видимому, имеет место уже цепная радикальная реакция, например:



Другой возможностью является аналогичная схема, но с образованием активных радикалов по уравнению $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- = \text{HO}_2 + \text{OH} + \text{OH}^-$. С этой точки зрения распад перекиси водорода в щелочных растворах вызывается реакцией между продуктами ее электролитической диссоциации и недиссоциированными молекулами H_2O_2 . Роль щелочей сводится здесь к увеличению электролитической диссоциации перекиси водорода.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
7 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Б. Шёне, Опытные исследования над перекисью водорода, М., 1875.
² F. Haber, I. Weiss, Proc. Roy. Soc., 147 A, 332 (1934). ³ А. Б. Нейдинг, И. А. Казарновский, ЖФХ, 26, 1167 (1952). ⁴ E. Neumann, J. Chem. Phys., 2, 31 (1934); И. А. Казарновский, ЖФХ, 14, 320 (1940). ⁵ A. Helms, W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem., 241, 97 (1939). ⁶ W. Klemm, ibid., 244, 377 (1940). ⁷ А. Б. Нейдинг, И. А. Казарновский, ДАН, 74, 735 (1950).
⁸ P. Giguère, Can. Journ. Res., 28, 17 (1950). ⁹ Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949. ¹⁰ Л. И. Казарновская, И. А. Казарновский, ЖФХ, 25, 293 (1951). ¹¹ Г. П. Никольский, З. А. Багдасарьян, И. А. Казарновский, ДАН, 77, 69 (1951).

* При термодинамических расчетах были использованы следующие значения теплот образования из элементов и энтропий: $Q_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 31,8$ ккал (⁸); $Q_f(\text{H}_2\text{O})_{\text{пар}} = 57,8$ ккал (⁸); $Q_f(\text{KOH}) = 102,0$ ккал (⁸); $Q_f(\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 179,8$ ккал (⁸); $Q_f(\text{KO}_2) = 67,9$ (¹⁰); $Q_f(\text{OH}) = -10$ ккал; $Q_f(\text{HO}_2) = 8 \pm 10$ ккал; $S_{\text{KO}_2}^0 = 25$ кал/град (¹¹); $S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 45,1$ кал/град (⁸); $S_{\text{HO}_2}^0 = 52$ кал/град (¹¹); $S_{\text{KOH}}^0 = 16,7$ кал/град (¹¹).