

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. РОДЕ и Т. А. ДОБРЫНИНА

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕКИСИ ЛИТИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 IV 1953)

Существование перекиси лития установлено уже почти 100 лет назад (1). В литературе приводятся данные по упругости диссоциации этого соединения в зависимости от температуры (2) и теплоты его образования (3). Рентгеновскими исследованиями установлено (4-6), что решетка перекиси лития тетрагональная с параметрами $a = 5,47 \text{ \AA}$ и $c = 7,74 \text{ \AA}$. Есть также указание (7), что перекись лития при нагревании в вакууме начинает терять кислород при 250° и диссоциирует полностью при 300° .

Нами проведено термографическое исследование (кривые нагревания и охлаждения) перекиси лития в различных условиях, прослежена кинетика разложения этого соединения в процессе его нагревания и сняты рентгенограммы как с начальных, исходных образцов, так и с препаратов, подвергавшихся нагреванию до различных температур, отмечаемых термическими эффектами на термограммах*.

Перекись лития, синтезированная Т. А. Добрыниной, имела состав: Li_2O_2 98,93%; примеси (H_2O и H_2O_2) в сумме 1,07%; CO_2 не обнаружено.

Термограммы перекиси лития были записаны на фоторегистрирующем пирометре Курнакова, подробно описанном в книге (8). Термограммы записывались как в кварцевых пробирочках и стаканчиках из нержавеющей стали, так и в пирексовых сосудиках Н. И. Степанова ((8), стр. 54), в которых навески при нагревании были изолированы от влияния влаги и углекислого газа воздуха. Отвод сосудиков Н. И. Степанова подключался через поглотители с H_2SO_4 к измерительной бюретке, что позволяло следить за кинетикой выделения кислорода в процессе записи термограммы. На рис. 1 на оси абсцисс нанесено время в минутах для всех трех кривых.

Дифференциальная термограмма (см. рис. 1) показывает наличие следующих термических эффектов: вначале, около 100° — едва заметный перегиб, отвечающий удалению непрочной связанной воды; от 225 до 235° — хорошо выраженный необратимый экзотермический эффект, не сопровождающийся изменением состава вещества, как это следует из химического анализа препарата, прогретого до 250° , и как это видно из кинетической кривой (рис. 1, а), показывающей, что на участке, отвечающем этому экзотермическому процессу, выделения газа еще не наблюдается. Необратимость процесса и постоянство состава дали основание полагать, что данный экзотермический эффект связан с полиморфным

* Рентгеновские исследования были проведены Г. А. Гольдером.

превращением перекиси лития из одной модификации в другую. Рентгеновский анализ подтвердил правильность нашего предположения о существовании двух модификаций перекиси лития. Первую из них, получаемую в обычных условиях синтеза и устойчивую до 225°, мы предлагаем назвать α -Li₂O₂, а вторую, образующуюся в итоге превращения при 225°, β -Li₂O₂.

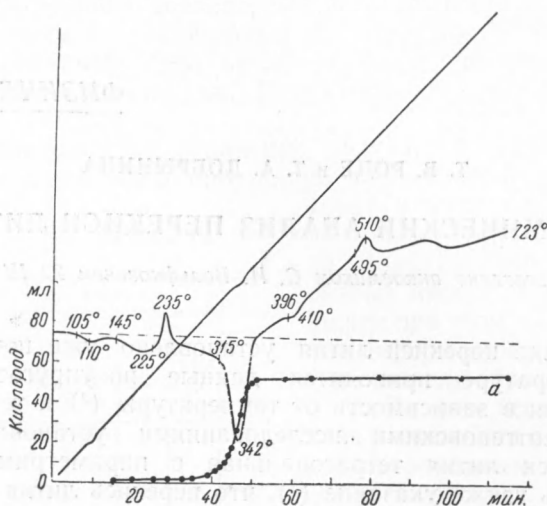


Рис. 1. Термограммы и кривая разложения перекиси лития. a — количество (в мл) кислорода, выделившегося из навески в процессе ее нагревания при записи термограммы

Далее на дифференциальной термограмме (рис. 1) наблюдается большой эндотермический эффект от 315 до 342°, который сопровождается бурным выделением кислорода и отвечает, следовательно, разложению β -модификации перекиси лития. Кривая выделения кислорода (рис. 1, a) показывает резкий подъем, связанный с интенсивным выделением кислорода, как раз в области данного эндотермического эффекта. Химический анализ препарата, прогретого без доступа влаги воздуха до 350°, имел состав, отвечавший формуле Li₂O_{1,05}, что тоже подтверждает правильность объяснения данного эффекта разложением перекиси лития. В результате разложения получают препараты не чистой окиси лития, а содержащие небольшой избыток активного кислорода.

Наконец, при 495—510° на рассматриваемой термограмме виден небольшой, но ясно выраженный экзотермический эффект, природу которого можно было бы объяснить кристаллизацией окиси лития. Однако рентгенограмма препарата, нагретого без доступа влаги воздуха до 375°, показала, что окись лития, образующаяся в результате разложения перекиси, получается сразу в кристаллическом состоянии. Дальнейшее исследование установило, что данный эффект отвечает взаимодействию образовавшейся окиси лития со стеклом сосуда.

Чтобы исключить возможность такого взаимодействия, мы записали термограмму в стаканчике из нержавеющей стали емкостью 0,5 мл с неизолированной платино-платинородиевой терпарой (рис. 2 А). На ней также имеются резко выраженные эффекты: экзотермический, отвечающий переходу α -модификации перекиси лития в β -модификацию, начавшемуся здесь при 210°, и эндотермический, отвечающий разложению β -модификации перекиси лития (между 315 и 360°). Выше последнего никакого экзотермического эффекта на термограмме нет. Исчезновение на термограмме экзотермического эффекта при 495—510° при замене

пирексового стекла на нержавеющей сталь подтверждает, что вышеуказанный экзотермический эффект отвечает взаимодействию со стеклом сосуда окиси лития, получающейся в результате разложения перекиси.

Подтверждается это и термограммой, записанной в кварцевой пробирочке (рис. 2 Б) в условиях повышенного взаимодействия образовавшейся окиси лития с кварцем. На ней экзотермический эффект взаимодействия окиси лития с кремнеземом, начинающийся при 495° , как и следовало ожидать, получился более резко выраженным. Рентгенограмма, снятая с препарата, полученного в итоге последнего нагревания, показала, что мы получили вещество, совершенно отличное от окиси лития и представлявшее собой, повидимому, один из силикатов лития.

На термограммах, записанных в стальных стаканчиках и в кварцевых пробирочках (рис. 2), т. е. в условиях, когда навески не были изолированы от влияния влаги воздуха, мы наблюдаем по два дополнительных небольших эндотермических эффекта, начинающихся около 400° и около 445° , которые появились вследствие влияния влаги воздуха и образования небольшого количества примеси гидроокиси лития, температура плавления которого 445° .

Согласно литературным данным (9), перекись лития не гигроскопична, однако, это не отвечает действительности. Наши наблюдения показывают, что как α -, так и β -модификации перекиси лития при стоянии в эксикаторе над разбавленной (2%) серной кислотой жадно поглощают влагу и, взаимодействуя с ней, дают гидроокись лития или гидрат гидроокиси лития (3, 10). Оба указанных выше дополнительных эффекта при 395 — 403° и 445 — 447° обуславливаются образованием примеси гидратированной гидроокиси лития, которая во время первого из указанных эффектов теряет воду, избыточную сверх состава гидроокиси, а при втором эффекте (445°) плавится без разложения.

Таким образом термографическое изучение перекиси лития с параллельным определением количества выделяющегося кислорода установило наличие двух модификаций перекиси лития α - Li_2O_2 , устойчивого до 225° и β - Li_2O_2 , устойчивого при нагревании $6^\circ/\text{мин}$. до 300 — 315° , когда наблюдается разложение перекиси лития. Эти данные подтверждены рентгенографически.

Поступило
17 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Trost, Ann. Chim. Phys. (3), 51, 114 (1857). ² M. Blumenthal, Roczniki chemji, 12, 119, 239 (1932); 13, 5 (1933); Chem. Zbl., 2, 2589 (1932); 2, 1583 (1933). ³ M. de Forcgrand, C. r., 130, 1465, 1620 (1900); 145, 705 (1907); Ann. Chim. Phys., (8), 15, 463 (1908). ⁴ A. Aguzzi, F. Genoni, Gazz. chim. ital., 68, 816 (1938). ⁵ F. Feher, Angew. Chem., 51, 497 (1938). ⁶ A. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 74, 3762 (1952). ⁷ P. Pierron, Bull. Soc. Chim., 6, 235 (1939). ⁸ Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, изд. АН СССР, 1944. Перекись водорода и перекисные соединения, под ред. М. Е. Позина, 1951, стр. 296; W. Machu, Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, 2. Aufl., Wien, 1951, S. 230. ¹⁰ S. Pickering, J. Chem. Soc., 63, 899 (1893).

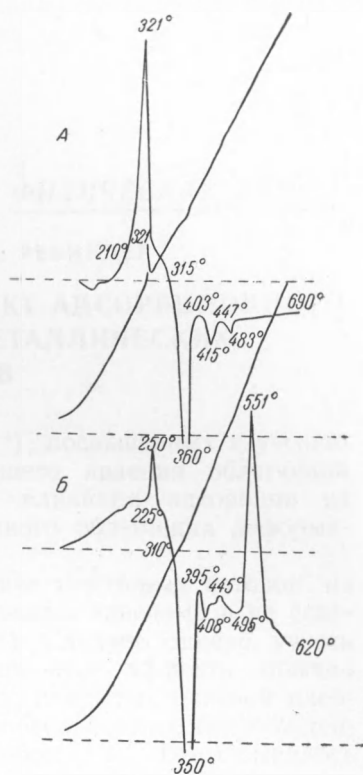


Рис. 2. Термограммы перекиси лития. А — записанные в стаканчиках из нержавеющей стали, Б — записанные в кварцевых пробирочках