

С.Р. АРТЕМЬЕВ, НТУ «ХПИ»

С.И. ДВОРЕЦКИЙ, докт. техн. наук, ТГТУ, г. Тамбов, Россия

Д.С. ДВОРЕЦКИЙ, канд. техн. наук, ТГТУ, г. Тамбов, Россия,

В.П. ШАПОРЕВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В статье проведен общий анализ результатов исследований, проведенных российскими учеными в области химии перекисных соединений в 19 – 20 вв. Показана актуальность использования полученных результатов в современных условиях. Обращено внимание на важность дальнейшего развития данного направления исследований.

The general analysis of the researches conducted by the Russian scientists of 19-20 centuries in the field of peroxide chemistry and the results of their investigations were given in the article the topicality of modern practical implementation of the obtained results was shown. Special attention was paid to the important of further development of this approach of scientific research.

Постановка проблемы. Исследования в области теоретической и прикладной неорганической химии имеют достаточно широкий диапазон. Результаты этих исследований легли в основу решений различных задач современной науки. Однако следует отметить необходимость освоения современных методов исследований, в частности, перекисных соединений тех элементов, соединения которых построены не по ионному типу. Достаточно актуальным является в современных условиях комплекс экологических проблем использования перекисных соединений, их растущая роль с точки зрения использования, как в промышленных, оборонных, так и в народнохозяйственных целях.

Целью данной статьи есть проведение анализа результатов наиболее весомых исследований в области химии перекисных соединений с указанием при этом перспектив развития данного направления современной науки.

Основной материал. Химия неорганических перекисных соединений имеет славные традиции. Ученые начали интересоваться этими

соединениями во второй половине 19 века. Первые экспериментальные работы в этой области, выполненные профессором Э.Б. Шёне, относятся к 1866 году. Они были посвящены синтезу гидратов перекисей щелочноземельных металлов. Основоположниками химии перекисных соединений, в частности, в России являются Д.И. Менделеев, его современник Э.Б. Шёне, П.Г. Медиков [1].

Менделеев Д.И., как известно, не проводил серьезных экспериментальных исследований в области перекисей. Его интерес к этому классу соединений был продиктован кажущимися противоречиями между химическим составом перекисей и закономерностью периодичности свойств элементов при образовании окислов. Во всех изданиях «Основ химии» и в своих статьях Д.И. Менделеев подчеркивал различие перекисей от окислов, имеющих подобный состав, высказал много интересных мыслей, которые явились ключом для более глубокого понимания природы этих соединений, которые в итоге нашли экспериментальное подтверждение в работах других русских, а также зарубежных ученых.

Э.Б. Шёне является пионером в области экспериментального изучения неорганических перекисей в России [1]. Его исследования по гидратам и пероксигидратам перекисей, по отношению перекиси водорода к озону, хлору, двуокиси марганца и свинца, йодистому калию и другим галогенидам были обобщены им в монографии «Опытные исследования над перекисью водорода», опубликованной в 1875 г. Эта монография, посвященная перекисным соединениям, не утратила до сих пор своей актуальности.

В конце 19 века в Новороссийском университете П.Г. Медиков и С.М. Танатар создали первую школу по исследованию перекисей и вместе со своими учениками – Л.В. Писаржевским, Н.П. Петренко, Б.В. Клименко, И.Н. Казанецким, А.С. Комаровским и др. – внесли значительный вклад в развитие этой области неорганической химии. Отправной точкой для исследований П.Г. Меликова и Л.В. Писаржевского послужили высказывания Д.И. Менделеева о природе пероксокислот. Изучив свойства ряда солей пероксоурановой, пероксомолибденовой, пероксоводьфрамовой, пероксованадиевой, пероксониобиевой, пероксотанталовой и пероксотитановой кислот, П.Г. Медиков и Л.В. Писаржевский сформулировали ряд закономерностей их образования, которые, по словам Д.И. Менделеева, способствовали укреплению периодической системы [1].

С.М. Танатару принадлежит заслуга открытия ряда молекулярных соединений перекиси водорода с солями и органическими основаниями. Среди них – монопероксигидрат тригидрата метабората натрия и пероксигидрат мочевины, которые в настоящее время применяются в качестве мягких окислителей в процессах отбеливания и крашения как природных, так и синтетических волокон, а также в качестве инициаторов некоторых процессов полимеризации.

Особое место занимают труды А.Н. Баха, одного из основоположников перекисной теории медленного окисления. Его работы представляют окисление как процесс, первой стадией которого является присоединение молекулярного кислорода к активной молекуле окисляемого вещества с образованием промежуточного перекисного соединения [1].

П.Г. Медиков, Л.В. Писаржевский и А.Н. Бах сохранили в руководимых ими институтах творческие коллективы, которые способствовали дальнейшему развитию химии перекисных соединений. Прежде всего, следует упомянуть об исследованиях А.И. Бродского (ученика Л.В. Писаржевского), впервые применившего тяжелый изотоп кислорода для выяснения механизма образования и распада перекисных соединений. В Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова развилась школа И.А. Казарновского, исследования которой были посвящены изучению строения ряда перекисных соединений I и II групп периодической системы [1].

Следует отметить, что развитие химии перекисных соединений в 20 веке стимулировалось как нуждами оборонного характера, так и потребностями народного хозяйства. Диапазон применения перекисных соединений постоянно расширялся.

В качестве примера можно привести следующие направления использования перекисей:

- применение Германией во второй мировой войне концентрированной перекиси водорода для запуска летающих снарядов «Фау-2» и в качестве окислителя в двигателях подводного флота, а, позже, Англией и США – в жидкостях ракетных двигателей;
- необходимость обеспечения кислородом людей, вынужденных находиться в герметически изолированных от внешней среды помещениях, например, в подводных лодках;
- использование некоторых перекисных соединений в переносных

кислородных генераторах и в пиротехнике;

- использование перекисей для извлечения урана из рудных концентратов;

- необходимость выяснения роли перекисей, образующихся вследствие радиолиза, на процессы, протекающие в гомогенных атомных реакторах;

- использование перекисей для получения некоторых полупроводниковых материалов;

- использование перекисей в приборах – самоспасателях;

- использование перекисей в процессах отбеливания древесной массы, целлюлозы, мыла, жиров, масел, меха, тканей и искусственного волокна;

- использование перекисей для получения пенопластов, пористого бетона, для консервирования пищевых продуктов, в хлебопечении, в косметической промышленности, для получения стиральных порошков, в медицине и др.

Все это не могло не выдвинуть на передний план вопрос о необходимости более глубокого исследования неорганических перекисных соединений и, в первую очередь, перекиси водорода и перекисей элементов I и II групп. В 40 – х годах 20 века фронт научных исследований и технологических разработок в области перекисей продолжает расширяться. Достигаются значительные успехи, как в теоретической, так и в прикладной областях исследований. Это приводит к созданию довольно мощной базы для производства перекиси водорода любой концентрации, тогда как ранее она выпускалась исключительно в виде 3% – ного водного раствора и применялась лишь для медицинских целей.

Именно в эти годы ликвидируется не только отставание в области промышленного получения надперекиси калия, основного вещества, входящего в состав средств регенерации воздуха, но и было открыто новое соединение – надперекись натрия (И.А. Казарновским), освоено ее промышленное производство.

Освоение производства надперекисей калия и натрия поставило вопрос о решении ряда проблем, связанных с изысканием наилучших условий их эксплуатации и созданием как рецептур регенеративных средств на их основе, так и аппаратуры для более эффективного их использования. В 1943 году, по инициативе С.З.Макарова создается лаборатория перекисных соединений. Основная задача лаборатории в то время состояла в разработке научных основ процесса регенерации выдыхаемого человеком

воздуха перекисями.

Лаборатория внесла значительный вклад в решение этой проблемы:

- были определены оптимальные условия дозировки водяного пара, способствующие регенеративному процессу образования надперекисей;
- выяснена роль промежуточных продуктов, образующихся при реакции взаимодействия надперекисей с увлажненным углекислым газом;
- изучена реакционная способность надперекисей с другими газообразными продуктами жизнедеятельности организма человека — аммиаком, сероводородом, окисью углерода, метаном, этаном и др.

Актуальность решения данной задачи бесценна и в современных условиях.

Однако тематика лаборатории перекисных соединений не была ограничена лишь данной областью исследования. Опубликованные в 1951 – 1952 гг. первые работы лаборатории [2 – 5] свидетельствуют о том, что, наряду с исследованием процесса регенерации воздуха перекисями, основное научное направление базировалось на применении учения Н.С. Курнакова к изучению растворимости и плавкости систем в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и характеристике образующихся твердых фаз методом термографии. С.З. Макаровым и его сотрудниками было изучено 11 систем водных растворов перекиси водорода с гидроокисями элементов I и II групп, с карбонатами натрия и калия и с мочевиной методом изотермической растворимости с определением состава твердых фаз. Пределы термической устойчивости твердых фаз этих систем были определены методом дифференциального термического анализа.

Все это позволило разработать рациональные способы синтеза перекисей лития, кальция, стронция, бария, цинка и пероксигидратов карбонатов натрия и калия [6], которые были реализованы на предприятиях, выпускающих неорганические перекиси в качестве заказных реактивов.

Среди работ лаборатории перекисных соединений особое место занимает исследование процесса взаимодействия окислов азота с озонированным кислородом, выполненное Т.И. Арнольд под руководством С.З. Макарова с целью поиска путей синтеза высших окислов азота. Это направление, однако, не получило в то время должного развития.

Значительный вклад в исследования термических свойств надперекисей щелочных металлов позднее был внесен Т.В. Роде [7]. Они были обобщены И.И. Вольновым [8], что позволило высказать некоторые

положения о закономерностях термического распада неорганических перекисных соединений.

Однако при этом недостаточное внимание было уделено термохимическому изучению этих соединений. Фактически в области термохимии было выполнено лишь одно исследование Ю.М. Кесслером, посвященное теплоте разбавления растворов хлоридов щелочных металлов в высококонцентрированной перекиси водорода при 0°C.

Исследование реакционной способности надперекисей щелочных металлов по отношению к увлажненному углекислому газу, в связи с проблемой регенерации воздуха, получило свое развитие в работах А.Х. Мельникова и Т.П. Фирсовой [9], а затем Т.П. Фирсовой с сотрудниками [10]. Было изучено взаимодействие надперекисей натрия и калия с водяным паром при пониженных температурах, с углекислым газом в присутствии водяного пара в широком интервале температур, а также углекислого газа со щелочными растворами перекиси водорода.

Был выделен ряд промежуточных продуктов взаимодействия — гидратов перекисей и пероксокарбонатов и определены некоторые их свойства. Были разработаны новые способы синтеза пероксодикарбонатов натрия и калия, кислой соли пероксомонокарбоната калия и получено два авторских свидетельства [11] на способ получения пероксокарбонатов щелочных металлов.

Важной вехой развития химии перекисных соединений стало проведение в конце 1961 г. второго всесоюзного совещания по данной проблематике, в котором приняло участие около 300 ученых. На этом совещании, в известной мере способствовавшем координации направлений исследований, было заслушано более 80 докладов, опубликованных в отдельном сборнике [12]. В свете решений совещания тематика лаборатории перекисных соединений была значительно расширена.

С 1962 года широким фронтом были проведены поисковые исследования по синтезу новых надперекисей и озонидов и разработке новых способов синтеза известных соединений этого типа. Начали развиваться исследования по кинетике распада ряда перекисных соединений и по изучению реакций перекисей с гидроокисями и солями в твердом состоянии.

Определенное развитие получили рентгеновские исследования, для изучения ряда перекисных соединений стали применяться такие методы

исследования, как например, изотопный и кристаллооптический методы.

Поисковые исследования новых способов синтеза надперекисей проводились в основном в трех направлениях:

- изучение реакции атомного кислорода, генерируемого в тлеющем разряде, с гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов;
- изучение внутримолекулярной реакции окисления восстановления молекулярных соединений перекисей с перекисью водорода;
- изучение природы продуктов взаимодействия перекисей с растворами озона во фреонах.

При исследовании реакции атомного кислорода с гидроокисями была показана возможность образования KO_2 , смеси перекиси и надперекиси натрия, перекисей кальция и стронция. Исследования реакций внутримолекулярного окисления – восстановления пероксигидратов перекисей указали на возможность образования смесей перекиси и надперекиси натрия, кальция, стронция и бария [13]. При исследовании реакций перекисей лития и магния и гидроокиси бериллия, суспендированных во фреоне – 12 с растворенным озоном, была показана возможность образования надперекисей лития и магния и перекиси бериллия, стабильных до 35°C [14]. Был также разработан форсуночный способ лабораторного получения надперекисей цезия и рубидия [15].

Поиски новых способов синтеза озонидов проводились в основном путем изучения реакции взаимодействия озона – кислородной смеси с надперекисями в псевдооживленном слое и реакции взаимодействия 100%-ного озона с суспензиями надперекисей во фреонах.

Как известно, при исследовании реакции озона с твердыми безводными щелочами в неподвижном слое при отрицательных температурах

И.А. Казарновским и его сотрудниками было установлено, что образующиеся окрашенные в красный цвет продукты являются представителями нового класса соединений — озонидов. Способность к образованию озонидов характерна для натрия, калия, рубидия, цезия и аммония. Благодаря способности неорганических озонидов растворяться в жидком аммиаке и благодаря тому, что в этом растворителе KOH и NaOH весьма малорастворимы, представляется возможность экстрагировать почти в чистом виде KO_3 и NaO_3 из озонированной щелочи.

Именно в это время С.А.Токаревой [16] был подробно изучен

процесс синтеза озонида натрия и определены некоторые его свойства. Соответственно И.И. Вольновым, Е.И.Соковниным, С.А.Токаревой, В.В.Матвеевым и М.С. Добролюбовой [17] устанавливается возможность получения озонидов щелочных металлов по реакции прямого взаимодействия озона с надперекисями. Эта реакция оказалась весьма эффективной при синтезе озонидов цезия и рубидия, которые были получены с содержанием 95% основного вещества.

Если исходить из гидроокисей, препараты содержат лишь 67% озонида. Это обусловлено тем, что при экстракции озонидов из озонированной гидроокиси жидким аммиаком непрореагировавшая часть гидроокиси цезия и рубидия переходит в раствор. Надперекиси же практически не растворяются в жидком аммиаке. Совместно с С.А.Токаревой впервые разрабатывается способ синтеза озонида калия через надперекись калия, минуя процесс экстракции жидким аммиаком.

Реакция проводилась в среде фреона – 12. Впервые была показана возможность образования озонидов щелочноземельных металлов при реакции порошкообразных гидроокисей с отрицательными температурами в псевдооживленном слое.

Более подробно изучаются свойства озонидов щелочных металлов и синтезированных впервые надперекисей лития и магния. Исследования ученых более конкретизируются.

Так, В.М. Бакулиной [18] определяются параметры кристаллической решетки озонидов натрия и цезия, надперекисей лития, магния и тетраметиламмония, В.И. Сокол определены плотность и показатели преломления озонидов натрия, калия, рубидия и цезия и дана их рефрактометрическая характеристика. Т.П. Фирсовой изучено взаимодействие озонида калия с водяным паром и углекислым газом.

В целом сотрудниками лаборатории перекисных соединений в 50 - 80 – е годы 20 столетия опубликовано 225 статей. Кроме этого был завершен перевод монографии У. Шамба, посвященной перекиси водорода, выпущен сборник трудов второго совещания по химии перекисных соединений [12], два библиографических указателя [19, 20], публикуются монографии Т.А. Добрыниной, посвященной перекиси лития [21], и И.И. Вольнова, посвященной перекисям, надперекисям и озонидам щелочных и щелочноземельных металлов [22].

При всех позитивных сторонах развития данного направления

современной науки нельзя не обратить внимание на комплекс проблем экологического характера, напрямую касающихся процессов использования перекисных соединений. К сожалению, в данном направлении развития нашей науки экологические вопросы практически не учитываются.

Загрязнения воздушной среды, зданий, воды и почвы обусловлены рядом причин, среди которых аварии, как причина производственных недоработок, неправильное проектирование промышленных комплексов, недоработки проведения технологических процессов.

При авариях на установках вследствие разгерметизации контуров с жидкими щелочными металлами очень часто имеют место масштабные пожары. Горящие щелочные металлы образуют большое количество аэрозолей. Аэрозоли щелочных металлов и их соединений, заполняя полностью все окружающее пространство, загрязняют воздушную среду, стены, пол, потолок помещений, производственное оборудование.

Аналогичные загрязнения (с сравнительно меньшими концентрациями загрязнений) происходят в результате недостаточно грамотного проектирования и неправильного монтажа производственных установок. Так, анализ проведенных проверок говорит, что на большинстве установок линии дренажа инертного газа из полостей баков с жидкими щелочными металлами, а также выхлопные трубопроводы вакуумных насосов, производящих вакуумирование емкостей с жидкими металлами, не оснащены поглотителями аэрозолей [23].

Загрязнения также происходят вследствие неправильного проектирования и организации процессов уничтожения отходов щелочных металлов и промывки оборудования. Данная проблема в современных условиях не имеет достаточно четкого практического решения. При сжигании отходов щелочных металлов открытым способом процесс горения (образования аэрозолей и загрязнения воздушной среды, помещений и почвы) протекает аналогично процессу при авариях, возникающих вследствие разгерметизации контуров с жидкими щелочными металлами.

При промывке оборудования от щелочных металлов различными открытыми способами происходит выделение аэрозолей щелочных металлов и их соединений, а также образование растворов гидроокисей щелочных металлов. Сброс растворов гидроокисей в поглотительные колодцы, канализацию без предварительной их нейтрализации и разбавления приводит к загрязнениям почвы, грунтовых и канализационных вод. В результате

происходит комплексное загрязнение как воздуха, грунта, так и сточных вод.

Определенные мероприятия решения существующих экологических проблем проводятся, однако недостаточно эффективно. В частности, в настоящее время найдены возможности создания установок с жидкими щелочными металлами, участков для уничтожения отходов щелочных металлов и промывки оборудования, а также для разработки технологических процессов, исключая или сводящих до минимума источники загрязнения щелочными металлами воздушной среды, помещений и почвы.

Наибольшую трудность предупреждения данного вида загрязнений представляют аварии, возникающие в результате разгерметизации контуров с жидкими щелочными металлами. Это отдельная существенная группа проблем. Для предупреждения антропогенного влияния от остальных источников загрязнения имеются все возможности.

К основным направлениям предупреждения загрязнений воздушной среды, помещений, почвы, воды при сжигании отходов щелочных металлов и промывки оборудования следует отнести к следующие:

- полный отказ от существующих способов открытого сжигания отходов щелочных металлов и промывки оборудования от остатков щелочных металлов;

- разработка и широкое применение герметичных способов сжигания отходов щелочных металлов и промывки оборудования;

- с целью предупреждения загрязнений воздушной среды и почвы аэрозолями, которые могут образоваться в результате пожаров на производственных установках, необходимо оснащать вытяжные вентиляционные устройства, выбрасывающие продукты горения приспособлениями, поглощающими аэрозоли;

- эффективное выполнение мероприятий по ликвидации последствий пожара на установках и в помещениях, где произошел пожар и загрязнение аэрозолями перекисных соединений.

Выводы. Таким образом, в статье рассмотрен лишь отдельный аспект направления развития неорганической химии. Наука постоянно движется вперед, хотя еще в начале прошлого века именно о неорганической химии сложилось мнение как о вполне законченной или, во всяком случае, близкой к завершению области знания, где трудно ожидать принципиально новых открытий. Именно неорганическая химия представлялась куда проще

органической, которая, в силу ряда причин, начала интенсивное развитие еще в первой половине 19 века.

Проведенный анализ исследований в области химии перекисных соединений показал, что перед неорганической химией стоят большие задачи, так как именно она является научной базой для химической промышленности, металлургии, для производства многочисленных неорганических веществ и продуктов. Поэтому ее нынешнее развитие обуславливается созданием новых неорганических материалов с достаточно широкими ценными свойствами.

Список литературы: 1. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. Изд – во «Наука», 1971. – 358 с. 2. С.З. Макаров, И.И. Вольнов. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 370. 3. С.З. Макаров, В.Н. Чамова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 255. 4. К.Е. Миронов, А.Г. Бергман. ДАН СССР, 81, 1081 (1951). 5. С.З. Макаров, В.Н. Чамова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 632. 6. С.З. Макаров и др. ЖНХ, 1, 2708 (1956); ЖПХ, 32, 2184 (1959); Изв. АН СССР/ ОХН, 1959; 195, 1960; 132, сб. «Химия перекисных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 85 – 94. 7. Т.В. Роде. ДАН СССР, 90, 1075 (1953); 91, 125 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 611; ДАН СССР, 110, 1001 (1956); 8. И.И. Вольнов. Успехи химии, 34, 1211 (1965). 9. А.Х. Мельников, Т.П. Фирсова и др. ЖНХ, 6, 169, 2225, 2230, 2470, (1961); 7, 1237(1962); 8,560(1963); сб. «Химия перекисных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 128. 10. Т.П. Фирсова и др. ЖНХ, 8, 278 (1963); 9, 1066 (1964); сб. «Химия перекисных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 119; Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 1678; 1966, 757; 1968, 461, 1163, 1684, 2374; ЖФХ, 42, 1812 (1968). 11. Т.П. Фирсова. Авт. свид. № 141853. Бюлл. изобр. № 20, 17 (1961); авт. свид. №199109. Бюлл. изобр., № 15, 22 (1967). 12. Сб. «Химия перекисных соединений». М., Изд – во АН СССР, 1963. 13. И.И. Вольнов и др. ЖНХ, 1, 1937 (1956); 2, 259, 263, 1474, 1696 (1957); 3, 1098, 1905, (1958); 4, 253, 1491 (1959); 5, 522 (1960); Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 2032; 14. И.И. Вольнов, С.А. Токарева. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1411,2365. 15. И.И. Вольнов, В.В. Матвеева. Сб. «Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов». М., «Наука», 1965, стр. 304. 16. С.А. Токарева. Канд. Дисс. М., ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР,1964; Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 739, 740; сб. «Химия перекисных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 188; ЖАХ, 21, 380(1966). 17. И.И. Вольнов и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 617; 1963, 1136; 1966, 1665; сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 31. 18. В.М. Бакулина и др. Ж. структ. хим., 5, 142 (1964); 7, 851 (1966); 8,1104 (1967). 19. Л.С. Фурман, И.А. Русинов, С.А. Токарева. Химия неорганических перекисных соединений, кроме перекиси водорода. Библиографический указатель. Под ред. И.И. Вольнова. М., изд. Сектора сети специальных библиотек АН СССР, 1963. 20. Л.С. Фурман, С.А. Токарева. Химия перекиси водорода, ч. 1 и 2. М., изд. Сектора сети специальных библиотек АН СССР, 1967. 21.Т.А. Добрынина. Перекись лития. М., «Наука», 1964. 22. И.И. Вольнов. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. М., «Наука», 1964. 23. Горохов М.А. Безопасность работы с литием, натрием, калием. М., Атомиздат, 1971-176 с.

Поступила в редколлегию 05.05.07