

УДК

## ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ СУПЕРОКСИДА КАЛИЯ РАЗЛОЖЕНИЕМ ДИПЕРОКСОГИДРАТА ПЕРОКСИДА КАЛИЯ

© 2005 г. Г.В. Семенова, Н.Ф. Гладышев, Т.П. Сушкова, Т.В. Гладышева

*Воронежский государственный университет*

Препараты, содержащие не менее 50 % супероксида калия, получены разложением дипероксогидрата пероксида калия при 180–200°С. Наличие супероксида калия подтверждено методами ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа и измерением магнитной восприимчивости. Полученный препарат помимо супероксида калия содержит гидроксид и карбонат калия. На основании ИК спектроскопического исследования и измерения магнитной восприимчивости установлено, что при взаимодействии пероксида водорода и гидроксида калия содержание супероксида калия в растворе и в твердом остатке, полученном его дегидратацией при комнатной температуре, не превышает 2–5 %.

Неорганические пероксидные соединения привлекают внимание как источники химически связанного легко выделяющегося кислорода [1]. В случае регенерации атмосферы веществами на основе супероксидов щелочных металлов (калия или натрия), протекают процессы поглощения диоксида углерода и паров воды с одновременным выделением кислорода. Существующая технология получения  $\text{KO}_2$ , заключающаяся в сжигании металлического калия, имеет целый ряд существенных недостатков. Поэтому разработка нового способа получения супероксида калия является актуальной. Решение этой проблемы возможно лишь на основе изучения процесса взаимодействия пероксида водорода и гидроксида калия, диспропорционирования промежуточного продукта – дипероксогидрата пероксида калия, а также характера взаимодействия полученного препарата с подложкой. Это представляет и самостоятельный научный интерес, поскольку позволяет глубже понять характер взаимодействия этих важнейших неорганических соединений, особенности процесса разложения промежуточных аддуктов, образующихся в растворе.

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование процесса формирования слоев препаратов, содержащих супероксид калия, при разложении дипероксогидрата пероксида калия.

В настоящей работе супероксид калия получали при взаимодействии пероксида водорода и гидроксида калия по методике [2], при этом образующийся промежуточный продукт – пероксогидрат пероксида калия на следующей стадии процесса подвергали дегидратации. Пероксогидраты специально не отделяли от маточного раствора, т. е. дегидратации подвергали не-

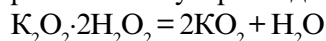
посредственно маточный раствор с последующим диспропорционированием промежуточных аддуктов.

В качестве исходных веществ для получения супероксида калия были использованы следующие реагенты: пероксид водорода ГОСТ 177–88; гидроксид калия ГОСТ 24363–80 квалификации ЧДА. Для того чтобы стабилизировать раствор 50%-ного пероксида водорода в качестве стабилизатора использовали сульфат магния. Измельченный до порошка твердый КОН малыми порциями при постоянном перемешивании и охлаждении до температуры не выше 10°С добавляли к 100 мл стабилизированного 50%-ного раствора пероксида водорода. Раствор оставляли на сутки в темноте без доступа кислорода, после чего образуется желтоватый раствор с содержанием пероксидного кислорода около 15%.

Для формирования слоев препарата пластины стекла или подложки из других материалов смачивали раствором, давали стечь избытку и помещали в изотермический участок печи, нагретой до 180–200°С. Полученный препарат может содержать в своем составе супероксид, пероксид, гидроксид, карбонат калия. Возможными компонентами могут также быть пероксид водорода и вода.

При изучении процесса формирования слоев супероксида калия из сольватов пероксида калия важным моментом является установление характера взаимодействия в водных растворах исходных веществ – пероксида водорода и гидроксида калия. Методом растворимости в [3] установлено, что из водных растворов, содержащих гидроксид калия и пероксид водорода, выделены соединения состава  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом уже при комнатной темпе-

ратуре пероксигидраты пероксида калия самопроизвольно разлагаются с выделением кислорода и образованием супероксида калия:



а вторичным процессом является разложение супероксида водой



Таким образом, в зависимости от условий проведения процесса взаимодействия  $H_2O_2$  и КОН в растворе может присутствовать супероксид калия в тех или иных количествах. Дальнейшая дегидратация раствора приводит к получению препарата, содержание  $KO_2$  в котором может достигать более 50 %.

Поскольку супероксид калия обладает парамагнитными свойствами, исследование магнитной восприимчивости как исходных растворов, так и полученного продукта дает возможность фиксировать его образование. Для проведения измерений магнитной восприимчивости в настоящей работе была использована установка, использующая принцип Гуи [4]. Данные по измерению магнитной восприимчивости  $\chi$  растворов, используемых при приготовлении препаратов супероксида калия, а также собственно полученного продукта представлены в таблице 1. В таблице приведены также значения удельной или молярной магнитной восприимчивости для чистых веществ, известные в лите-

ратуре. Пользуясь правилом аддитивности, рассчитывали соответствующие характеристики для растворов. Как следует из приведенных данных, для 50%-го раствора пероксида водорода наблюдается хорошее соответствие с измеренным значением  $\chi$ .

Проведенные измерения показывают, что значения  $\chi$  исходных растворов близки к значению магнитной восприимчивости смеси гидроксида калия и пероксида водорода, хотя и являются более положительными. Таким образом, супероксид калия практически не образуется при смешивании исходных компонентов и дальнейшей выдержке раствора в течение 24 часов. При последующей дегидратации этого раствора в потоке горячего воздуха образуется супероксид калия, при этом продукт характеризуется положительным значением магнитной восприимчивости (см. табл. 1).

Если считать раствор состоящим из двух подсистем: диамагнитной и парамагнитной (за счет образования супероксид-иона), можно оценить содержание  $x$  парамагнитной составляющей в смеси:

$$x = (\chi_{\text{mix}} - \chi_{\text{dia}}) / (\chi_{\text{par}} - \chi_{\text{dia}}),$$

где  $\chi_{\text{mix}}$  – магнитная восприимчивость раствора,  $\chi_{\text{par}}$  – магнитная восприимчивость супероксида калия,  $\chi_{\text{dia}}$  – магнитная восприимчивость диамагнитной подсистемы, представляющей собой аддитивную сумму характеристик всех диамагнитных компонен-

Таблица 1

### Магнитная восприимчивость реагентов при получении образцов супероксида калия

Компонент	$\Delta m \cdot 10^{-3}$ , кг	$\chi / \chi_{\text{уд}}$ , $M^3/кг$	$\chi_{\text{уд}}$ , $M^3/кг$ по лит. данным	$\chi$ , расчет по лит. данным
КОН	- 0,0209	- $0,647 \cdot 10^{-6} /$ - $0,32 \cdot 10^{-9}$	- $0,39 \cdot 10^{-9}$ [5]	- $0,78 \cdot 10^{-6}$ [5]
50 % раствор $H_2O_2$	- 0,0248	- $0,74 \cdot 10^{-6} /$ - $0,51 \cdot 10^{-9}$	- $0,015 \cdot 10^{-9}$ [1] -100%	- $0,74 \cdot 10^{-6}$ [1]; - $0,63 \cdot 10^{-6}$ [6]
$K_2CO_3$			- $0,427 \cdot 10^{-9}$ [5]	- $0,1 \cdot 10^{-5}$ [5]
Исходный раствор ( сразу после приготовления)	- 0,0270	- $0,835 \cdot 10^{-6}$	-	- $0,873 \cdot 10^{-6}$
Исходный раствор ( через 24 часа)	- 0,0259	- $0,78 \cdot 10^{-6}$	-	-«-
Исходный раствор ( через 72 часа)	- 0,0236	- $0,69 \cdot 10^{-6}$	-	-«-
Полученный твердый препарат	+0,029	+ $0,9 \cdot 10^{-6}$	-	-
Промышленный твердый образец	+0,087	+ $0,27 \cdot 10^{-5}$	-	-

тов, взятых в соответствующих количествах.

Для оценки  $\chi_{\text{пар}}$  были использованы данные для промышленного твердого препарата, содержащего 91,4 %  $\text{KO}_2$ , с учетом того, что известны значения суммарной магнитной восприимчивости этого образца (см табл. 1). Итак, для образца, содержащего 0,953 мол. д.  $\text{KO}_2$  и 0,047 мол. д.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (диамагнитный компонент) значение магнитной восприимчивости по нашим данным  $\chi = 2,7 \cdot 10^{-5}$  (или  $\chi_m = 0,36 \cdot 10^{-4}$  моль/кг). Тогда для  $\text{KO}_2$   $\chi = +0,271 \cdot 10^{-5}$  ( $\chi_m = 0,38 \cdot 10^{-4}$  моль/кг). С учетом этого нетрудно рассчитать, что содержание супероксида калия в свежеприготовленном растворе составляет 1,5%, через 24 часа после смешивания исходный раствор содержит 3,7%  $\text{KO}_2$ , а через 72 часа после приготовления – 7,5% супероксида калия.

ИК спектроскопическое исследование твердого остатка, полученного при удалении воды из тонкого слоя раствора при комнатной температуре, показало отсутствие супероксид-иона. Таким образом, изучение процесса образования супероксида калия при взаимодействии растворов пероксида водорода и гидроксида калия показывает, что для формирования значительных концентраций  $\text{KO}_2$  необходимо интенсивное разложение дипероксогидрата пероксида калия при повышенных температурах в изотермическом участке печи, нагретой до 180 – 200 С.

Твердые препараты, содержащие супероксид калия, были изучены методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, путем измерения магнитной восприимчивости. Для сравнения подобные исследования были проведены и для промышленного образца, полученного окислением металлического калия, что позволяет сделать вывод о влиянии способа получения на состав и свойства препарата. Результаты химического анализа образцов  $\text{KO}_2$ , полученных окислением металлического калия (№ 1) и при диспропорционировании пероксосолявата  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в потоке горячего воздуха при температуре 180 – 200 °С (№ 2) представлены в таблице 2.

Исследование магнитной восприимчивости, как исходных препаратов, так и полученных веществ дает возможность фиксировать образование парамагнитного супероксида калия (табл. 1). Проведен-

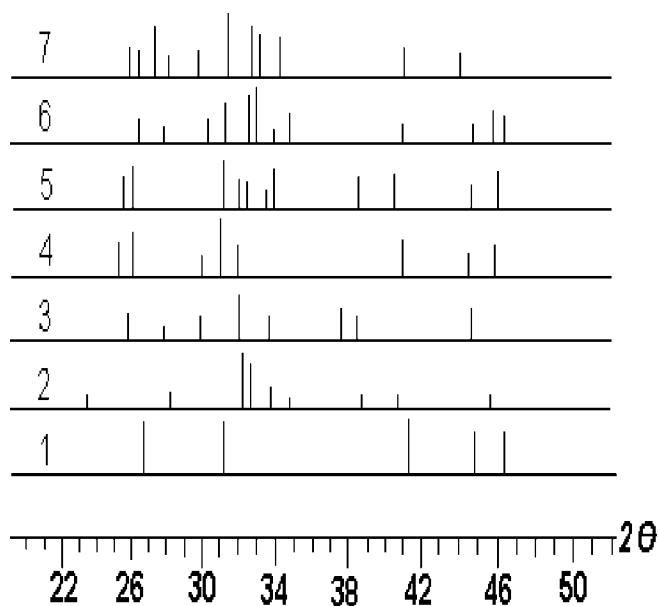


Рис. Результаты рентгенофазового анализа для твердых препаратов: 1- $\text{KO}_2$ ; 2- $\text{KOH}$ ; 3- $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 4- $\text{KO}_2$ , полученный окислением калия; 5- $\text{KO}_2$ , полученный разложением  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6- препарат на фторопласте; 7-препарат на  $\text{SiO}_2$ .

ные измерения показывают, что при дегидратации исходного раствора в потоке горячего воздуха образуется супероксид калия, при этом продукт характеризуется положительным значением магнитной восприимчивости. Образец, полученный окислением металлического калия, имеет большее по величине значение магнитной восприимчивости, что должно отвечать большему содержанию  $\text{KO}_2$  в образце.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1 в виде штрихдиаграмм. Дифракционные линии  $\text{KO}_2$  обнаружены при изучении всех образцов. Среди них наибольшую интенсивность имеет линия при  $2\theta = 31,1^\circ$ , что отвечает межплоскостному расстоянию  $2,87 \text{ \AA}$ . Для образцов, полученных сжиганием металлического калия и синтезированных из растворов, а также в слоях на  $\text{SiO}_2$  эта линия имеет 100 % относительную интенсивность, в то время как для препаратов, осажденных на подложки из фторопласта, она не является самой интенсивной ( $I/I_{\text{max}} \sim 60\%$ ). Для препаратов, полу-

Таблица 2

Содержание различных компонентов (в%) в образцах  $\text{KO}_2$  по результатам химического анализа

Компонент	Образец № 1	Образец № 2
$\text{KO}_2$	91,4	52,7
$\text{KOH}$	-	5,1
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,6	38,8
$\text{K}_2\text{O}_2$	-	-

## Определение различных групп в образцах, содержащих супероксид калия по данным ИК спектроскопии

Группа	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ [16]	Окисление металлического калия	Разложение $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{O}_2^-$	1108	1077	1073
$\text{O}_2^{2-}$	738	-	-
ОН	3528	-	3526
$\text{CO}_3^{2-}$	$\nu_2=880$	889	867
	$\nu_3=1430$	*	1400;1462
$\text{H}_2\text{O}$	$\nu$ : 3200 - 3550	-	2930 - 3243
Крист	$\delta$ : 1600 - 1630	-	1615,1633
$\text{H}_2\text{O}$	$\nu$ 3450	-	-
Изол.	$\delta$ : 1590	-	-

\* – полоса может быть “замаскирована” линиями вазелинового масла.

ченных из растворов, фиксируются линии гидроксида калия, а также  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , в то время, как для промышленного образца помимо  $\text{KO}_2$  характерно присутствие только карбоната калия.

Было проведено ИК спектроскопическое исследование твердых препаратов, полученных при разложении дипероксигидрата пероксида калия при температуре 180 – 200° С и при окислении металлического калия, Как следует из данных таблицы 3, в обоих образцах супероксид калия обнаруживается по полосе поглощения в области  $\approx 1075 \text{ см}^{-1}$  [7].

Метод ИК спектроскопии не подтверждает присутствия  $\text{K}_2\text{O}_2$  в исследованных образцах. Нет также признаков существования пероксида водорода.

Таким образом, на основании ИК спектроскопического исследования и измерения магнитной восприимчивости установлено, что при взаимодействии пероксида водорода и гидроксида калия содержание супероксида калия в растворе и в твердом остатке, полученном его дегидратацией при комнатной температуре, не превышает 2 – 5 %.

Препараты, содержащие ~ 50% супероксида калия, получены разложением дипероксигидрата пероксида калия при 180 – 200° С. Наличие супероксида калия подтверждено методами ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа и измерением магнитной восприим-

чивости. Полученный препарат помимо супероксида калия содержит гидроксид и карбонат калия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольнов И. И.* Перекисные соединения щелочных металлов / И. И. Вольнов. – Москва: Наука, 1980. – 161 с.
2. *Ферапонтов Ю. А.* Синтез надперекиси калия. / Ю.А. Ферапонтов, Н. Ф. Гладышев, С. И. Симаненков // Труды VIII Региональной конференции “Проблемы химии и химической технологии”, 2000 г., Воронеж. – 2000. - С. 340.
3. *Добрынина Т. А.* Физико-химическое исследование тройной системы  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  / Т.А. Добрынина, Н.А. Охупкина, А.М. Чернышева // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1967.- №11. – С. 2569.
4. *Чечерников В.И.* Магнитные измерения / В.И. Чечерников.- Москва: Изд. МГУ, 1963. – 285 с.
5. *Физические величины. Справочник* / Под ред. Григорова И.С., Мейлихова Е.З. – Москва: Энергоиздат, 1991. – 1231 с.
6. *Handbook of Chemistry and Physics.* 21 ed. Chem. Rubber Publ. Comp. 1936. 2024 p.
7. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.