

Neorganisko peroksīdu savienojumu pētījumi Rīgas Politehniskā institūta Vispārīgās ķīmijas katedrā (1961-1991)

Aivars Blums, *Riga Technical University*, Vera Brunere, *State Emeritus scientist*

Kopsavilkums. 1958. gadā pēc Rīgas Politehniskā institūta atjaunošanas darbu sāka Vispārīgās ķīmijas katedra. Katedras vadītājs doc. J.Sauka meklēja katedras zinātniskā darba virzienu. Doc. J.Sauka izvēlējās pētīt skābekļa savienojumus. Pētījumi attīstījās vairākos virzienos: sārmu un sārmzemju metālu superoksīdu un peroksīdu īpašības, polisulfīdu īpašības, kā arī peroksoskābju un to sāļu īpašības. 1973. gadā kopīgi ar PSRS Zinātņu akadēmiju tika noorganizēta Vissavienības zinātniskā konference par neorganiskajiem peroksīdu savienojumiem.

Atslēgas vārdi: zinātniskā darba virzieni, Rīgas Tehniskā universitāte, Vispārīgās ķīmijas katedra.

1958.gadā pēc Rīgas Politehniskā institūta atjaunošanas darbu sāka Vispārīgās ķīmijas katedra. Pirmais katedras vadītājs bija doc. Jānis Sauka (dzim. 1911.g.), pagājušā gada 22. aprīlī atzīmējām viņa 100. dzimšanas dienu) (1.att.).



1.att. Vispārīgās ķīmijas katedras vadītājs
doc. Jānis Sauka (1958-1970).

Līdztekus mācību procesa organizācijai doc. Jānis Sauka intensīvi meklēja arī katedras zinātniskā darba virzienu. Pēc dažu gadu darba par hroma un niobija savienojumu īpašībām u.c., doc. Jānis Sauka izvēlējās pētīt izplatītākā un pazīstamākā elementa – skābekļa savienojumus. Tā ar 1961.

gadu sākās aktīvi pētījumi par neorganisko peroksīdu savienojumu un polisulfīdu iegūšanu, uzbūvi un īpašībām.

Pētījumi attīstījās vairākos virzienos: sārmu un sārmzemju metālu superoksīdu un peroksīdu īpašības, polisulfīdu īpašības, kā arī peroksoskābju un to sāļu īpašības.

Plaši attīstījās pētījumi par augstas tīrības kālija superoksīda ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām. Kālija superoksīdu lieto gaisa reģenerēšanai slēgtās telpās: zemūdenēs, kosmosa kuģos u.c. Tolaik tas bija vēl samērā maz pieejams savienojums, kura iegūšana ir visai sarežģīta, bet mūsu dienās var brīvi iegādāties dažādu firmu preparātus. Kālija superoksīda iegūšanai bija nepieciešams arī ļoti tīrs kālijs. Atceros, kā doc. Jānis Sauka kādu dienu man, kad tikai nesen biju sācis strādāt katedrā un ar neorganiskās ķīmijas problēmām daudz nebiju nodarbojies, paziņoja, ka jāķeras pie tīrā kālija iegūšanas. Zinot, ka kālijs ir viens no visaktīvākajiem metāliem, teicu, ka ar tik sarežģītu darbu netikšu galā. Doc. Jānis Sauka paziņoja, ka katrs sarežģīts darbs sastāv no vienkāršām secīgām darbībām, un bija jāsāc strādāt. Pēc mūsu rasējuma fakultātes virtuozais stikla pūtējs Hlevickis izgatavoja vajadzīgo aparāturu. Kālija destilāciju veicu tiem laikiem pieklājīgā vakuumā – ap 10^{-4} mm Hg staba. Šajā vakuumā kāliju papildīju ampulās un tās aizkausējām. Sakarā ar to, ka kālijs ļoti strauji reaģē ar gaisā esošo mitrumu, skābekli un ogļskābo gāzi, visi turpmākie darbi ar kāliju bija jāveic inertā atmosfērā.

Kālija superoksīda sintēzi veica Vera Brunere. Viņai izdevās, lēni oksidējot tīro kāliju ar skābekli, iegūt ļoti tīru (99,8 %) preparātu, kura tīrība bija augstāka, nekā līdz tam gan ASV, gan Padomju Savienībā sintezētajiem preparātiem, un pat PSRS ZA peroksīdu pētniecības laboratorijas zinātnieki lūdza no mums tīro kālija superoksīdu dažiem saviem pētījumiem.

Ar diferenciāli-termiskās analīzes palīdzību tika noskaidrots, ka KO_2 tetragonālā modifikācija atgriezeniski pāriet kubiskajā 146°C temperatūrā un KO_2 termiskā stabilitāte atmosfēras spiedienā ir 533°C . Tika arī konstatēts, ka kālija superoksīds bez redzamas sadalīšanās šķīst izkausētos kālijā, rubīdijā un cēzijā nitrātos, veidojot viendabīgus dzeltenus šķīdumus.

Izpētīta sistēmas $\text{KNO}_3\text{-KO}_2$ kušanas diagramma; eitektikas sastāvs atbilst 20 % KO_2 un kūst 197°C temperatūrā. Aktīvā skābekļa sadalīšanās šajā sistēmā atkarībā no sākotnējā sastāva notiek $300\text{-}345^\circ\text{C}$ temperatūrā. Līdzīga ir arī sistēmu $\text{RbNO}_3\text{-KO}_2$ un $\text{CsNO}_3\text{-KO}_2$ stabilitāte. Savukārt sistēmas $\text{LiNO}_3\text{-KO}_2$ un $\text{NaNO}_3\text{-KO}_2$ ir nestabilākas. Visās šajās sistēmās ir liels skābekļa saturs.



2.att. Diferenciāli-termisko analīzi veic A.Saltā un V.Brunere.

Ar krioskopisko mērījumu palīdzību tika noteikts, ka kālija superoksīds kālija nitrāta šķīdumā un rubīdija superoksīds rubīdija nitrātā ir dimēri. Kaut gan pašreiz uzskata, ka kālija superoksīda formula ir KO_2 , tomēr dažās publikācijās ir sastopama arī dimērā formula K_2O_4 .



2.att. Superoksīdu īpašības pētīja arī V.Martinsone.

Vēlāk tika sintezēts arī kālija peroksīds, termiski sadalot kālija superoksīdu vakuumā, un iegūti preparāti, kuru tīrība bija līdz 99,8% (Dz.Peiča, V.Brunere). Ja agrāk tika noskaidrots, ka kālija superoksīds reakcijās ar halogēniem ir reducētājs, tad izrādījās, ka kālija peroksīdam nepolāros šķīdinātājos (tetrahlorogleklī) šādas īpašības nepiemīt. Tomēr polārā aprotonā šķīdinātājā (dimetilsulfoksīdā) tas reducē bromu un jodu, veidojot kālija bromīdu un jodīdu, izdalot skābekli. Mēģinājumā iegūt arī kālija ozonīdu, tomēr tas neizdevās (S.Rožlapa). Tika sintezēti arī polisulfīdi (B.Pētersone) un salīdzinātas to īpašības ar peroksīdu īpašībām.



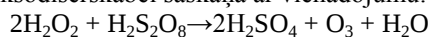
4.att. Ar peroksīdu savienojumiem inertā atmosfērā strādā S.Rožlapa.

Ar peroksīdu un polisulfīdu savienojumu pētīšanu nodarbojās arī Dzintra Peiča, Valentīna Martinsone, Aija Saltā, Baiba Pētersone un citi katedras darbinieki.



5.att. Dz.Peiča pēta peroksīdu īpašības.

Viena no interesantākajām peroksoskābju un to sāļu īpašībām ir ozona veidošanās to sadalīšanās reakcijās. Bija zināms, ka ozons rodas, sadaloties dažādiem savienojumiem, bet tas tieši nebija pierādīts. Mums izdevās noskaidrot, ka ozons veidojas, reaģējot ūdeņraža peroksīdam un peroksodisērskābei saskaņā ar vienādojumu:



Pirmo reizi pasaulē izdevās šādi iegūto ozonu kā tumši violetu šķidrumu kondensēt -196°C temperatūrā ampulā tīrā

veidā. Izmantojot skābekļa izotopu ^{18}O , pierādījām, ka ozonu veido divi skābekļa atomi no ūdeņraža peroksīda un viens atoms no peroksodisulfāta jona. Tika iegūts ozons, kurā ar skābekļa izotopu ^{18}O iezīmēts viens, divi un visi trīs skābekļa atomi.

Sintezēti kālija, rubīdija un cēzija hidroperoksomonosulfāti, kā arī dažādu sāļu peroksohidrāti un noteiktas to fizikāli ķīmiskās īpašības un stabilitāte. Šos savienojumus izmanto par balinātājiem mazgāšanas līdzekļos.

Strādājot ar peroksīdu savienojumiem, gadījās arī ekstrēmāki notikumi. Tā reiz, veicot peroksomonosērskābes sintēzi no hlorsulfonskābes un 100% ūdeņraža peroksīda (kuru ieguvām speciālā destilēšanas iekārtā no pārdošanā esošā 30% ūdeņraža peroksīda), nespēju vairs reakcijas maisījumu pienācīgi atdzesēt. Notika eksplozija, un no aparātūras palika pāri tikai dzelzs statīvs, no laboratorijas divu logu rūtīm stikli palika tikai vienā rūtī.

Neraugoties uz to, ka doc. J.Saukas uzsāktā zinātniskā darba tēma fakultātē bija pilnīgi jauna, pēc dažiem gadiem jau 1968. gadā tika aizstāvēta pirmā zinātņu kandidāta disertācija un vēlāk vēl četras.

Attīstījās radoša sadarbība ar PSRS ZA Vispārīgās un neorganiskās ķīmijas institūta Peroksīdu laboratoriju, Ukrainas PSR ZA Fizikālās ķīmijas institūtu un līgumdarbi ar Dzeržinskas ķīmisko rūpnīcu par jaunu mazgājamo līdzekļu radīšanu, izmantojot tajos perborātu un peroksosulfātu vietā par balinātājiem ekoloģiski daudz nekaitīgākos peroksomonosulfātus.

Viens no lielākajiem notikumiem katedras dzīvē bija 1973. gadā kopīgi ar PSRS Zinātņu akadēmiju noorganizētā Vissavienības zinātniskā konference par neorganiskajiem

peroksīdu savienojumiem, kurā piedalījās pāri par 200 zinātnieku. Divās plenārsēdēs un 8 sekciju sēdēs tika nolasīti 117 referāti par peroksīdu savienojumu sintēzi, īpašībām un praktiskās pielietojšanas iespējām [1-3].

Docentam Jānim Saukam bija ļoti daudz ideju, kuras vajadzēja pārbaudīt, un nākotnes sapnis – ka kādreiz Latvijā tiks nodibināts Skābekļa ķīmijas institūts. Diemžēl 1970.g. 16. februārī pēc grūtas slimības pārtrūka Jāņa Saukas dzīve un palika nerealizētas daudzas ieceres.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Тезисы докладов на всесоюзном совещании по химии неорганических перекисных соединений, отв. ред. И.И.Вольнов, А.Я.Блум, Рига, РПИ, 1973.
- [2] Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений, научн.ред. И.И.Вольнов, отв.ред. А.Я.Блум, Рига, РПИ, 1974.
- [3] Неорганические перекисные соединения, отв.ред. И.И.Вольнов. Москва, Наука, 1975, 212 стр.

Aivars Blums, Dr.chem., Leading researcher at the Institute of Applied chemistry, Riga Technical University.

Obtained the degree of Candidate of Science in inorganic chemistry in 1967 at Riga Polytechnical Institute, Dr.chem in 1992. Address: Institute of Applied chemistry, Riga Technical University 14/24 Azenes St., LV-1048, Riga, Latvia.

e-mail: aivars@ktf.rtu.lv

Vera Brunere, Dr.chem, State Emeritus scientist.

Obtained the degree of Candidate of Science in inorganic chemistry in 1968 at Riga Polytechnical Institute, Dr.chem in 1992, State Emeritus scientist in 2008 at Council of State Emeritus Scientists.

Address:Elizabetes St. 89-19, LV-1050, Riga, Latvia.

e-mail: verabru@inbox.lv

Aivars Blums, Vera Brunere. Research of inorganic peroxide compounds at the Department of General Chemistry of Riga Polytechnical Institute (1961 – 1991)

After the reestablishment of the Riga Polytechnical institute in 1958 the Department of General chemistry was created. The first head of department docent J. Sauka was actively seeking a direction for the department's scientific work alongside organising the teaching process. Docent J.Sauka chose to research the compounds of one of the most common and well-known elements - oxygen. The research was expanded in multiple directions - the properties of superoxides and peroxides of alkali and alkali earth metals, the properties of polysulphides as well as properties of peroxoacids and their salts. Widely expanded the research of chemical and physicochemical properties of high purity potassium superoxide. The synthesis of potassium superoxide was carried out by V. Brunere. She managed to achieve an extremely pure (99.8 %) substance. It was also established that potassium superoxide dissolves in melted nitrates of potassium, rubidium and caesium without any visible decomposition and this creates homogeneous yellow solutions. One of the most interesting properties of peroxoacids and their salts is the formation of ozone from their decomposing reactions. We managed to establish that ozone is created by peroxodisulphuric acid reacting to hydrogen peroxide. For the first time in the world the ozone that was obtained this way was condensed in an ampule in pure form at -196°C as a dark violet liquid. By using the ^{18}O oxygen isotope we proved that the ozone was created by two oxygen atoms from the hydrogen peroxide and one atom from the peroxodisulphate ion. Ozone, where one, two and all three oxygen atoms were marked by the ^{18}O isotope, was obtained. Potassium, rubidium and cesium hidroperoxomonosulphates as well as peroxihydrates of several salts were synthesised and their physicochemical properties and stability was determined. These compounds are used as bleach in many washing agents. In 1973 in association with USSR Sciences academy a scientific conference on inorganic peroxide compounds was organised. More than 200 scientists took part in the conference.

Айвар Блум, Вера Брунере. Исследование неорганических перекисных соединений на кафедре общей химии Рижского политехнического института (1961 -1991)

В 1958 году после воссоздания Рижского политехнического института работу начала кафедра Общей химии. Первый заведующий кафедрой доц. Я.Саука наряду с организацией учебного процесса интенсивно искал направление научной работы кафедры. Доц. Я.Саука выбрал исследование соединений кислорода – одного из самых распространенных и известных соединений. Работы развивались в нескольких направлениях: свойства супероксидов и пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов, свойства полисульфидов и также пероксокислот и их солей. Широко развились исследования о химических и физико-химических свойствах супероксида калия высокой чистоты. Синтезом супероксида калия занималась В.Брунере. Ей удалось получить очень чистый (99,8 %) препарат. Обнаружено, что супероксид калия без видимого разложения растворяется в расплавленных нитратах калия, рубидия и цезия, образуя однородные желтые растворы. Одно из интересных свойств при разложении пероксокислот и их солей является образование озона. Нам удалось установить, что озон образуется при взаимодействии пероксодисерной кислоты и перекиси водорода. Первый раз в Мире таким образом полученный озон нам удалось конденсировать в чистом виде при -196°C . Используя изотоп кислорода ^{18}O , было доказано, что озон образует два атома кислорода из перекиси водорода и один атом из пероксодисульфатного иона. Был получен озон, в котором изотопом кислорода ^{18}O был помечен один, два и все три атома кислорода. Синтезированы гидропероксомоносульфаты калия, рубидия и цезия и также пероксогидраты различных солей и определены их физико-химические свойства и устойчивость. Эти соединения используются в качестве отбеливателей в моющих средствах. В 1973 году совместно с Академией Наук СССР было организовано Всесоюзное научное совещание по химии неорганических перекисных соединений, на котором участвовало более чем 200 ученых.