

В. КАСАТОЧКИН

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНОВАЛЕНТНОЙ ПЕРЕКИСНОЙ  
ГРУППЫ**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 18 VII 1944)

Можно наблюдать прогрессивное накопление фактического материала, указывающего на определенную роль одновалентной перекисной группы в химизме многих важных процессов, протекающих при участии молекулярного кислорода.

Например, в цепной реакции окисления водорода молекулярным кислородом в развитии цепей предполагается участие радикала  $\text{HO}_2$  (1, 2). Радикалы  $\text{HO}_2$ , повидимому, участвуют также в процессах каталитического разложения перекиси водорода (3), в реакциях окисления двухвалентного железа в растворах (4) и т. д., играя роль активных центров развития цепей. В цепных газовых реакциях низкотемпературного окисления углеводородов подобную же роль играют перекисные радикалы  $\text{RO}_2$  (5).

Во всех перечисленных случаях одновалентная перекисная группа, связанная в радикалах, имеет непродолжительное время существования, являясь промежуточной ступенью в цепном процессе. С этим связаны трудности экспериментального исследования ее строения. Однако мы имеем интересный случай фиксации одновалентной перекисной группы в кристаллической решетке высших перекисей щелочных металлов ( $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ ) в виде однозарядного молекулярного иона  $\text{O}_2'$ .

Кристаллическая решетка высшей перекиси калия, изученная нами рентгенографическим методом (7), имеет простую структуру типа несколько деформированной решетки хлористого калия, с перемежающимися ионами калия и однозарядными ионами молекулы кислорода. Найденная структура позволяет произвести детальные расчеты размеров однозарядного иона  $\text{O}_2'$  и сравнить их с соответствующими размерами нейтральной молекулы кислорода и обычного двухзарядного перекисного иона  $\text{O}_2''$  (см. таблицу).

Величину малого диаметра ( $l_m$ ) молекулы кислорода, форма которой принимается за эллипсоид вращения, можно определить, исходя из размеров кристаллической решетки  $\gamma$ -модификации твердого кислорода.

Бегардом, а также Кеезомом и Таконисом для этой модификации была установлена структура плотной упаковки сфер, образованных вращающимися группами  $\text{O}_4$  (8, 9). Если исходить из предположения, что группа  $\text{O}_4$  образуется из двух соприкасающихся эллипсоидальных молекул  $\text{O}_2$  с наиболее вероятным параллельным расположением больших осей, то величина малого диаметра будет равна радиусу вращающейся группы  $\text{O}_4$ . Отсюда:  $l_m = a\sqrt{2}/4 = 2,40 \text{ \AA}$ , где  $a = 6,83 \text{ \AA}$  — константа гранецентрированной кубической решетки,

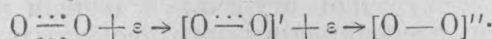
Величина большого диаметра молекулы оказывается равной утроенному межатомному расстоянию  $l_6 = 3d_{O-O} = 3,60 \text{ \AA}$ , если представить молекулу кислорода составленной из двух сферических атомов, расстояние между центрами которых  $d_{O-O} = 1,20 \text{ \AA}$  <sup>(10)</sup> (по рентгенографическим и спектроскопическим данным), а радиус каждого атома равен половине малого диаметра молекулы. Величина, близкая к  $3,60 \text{ \AA}$ , получается также при вычислении из коэффициента вязкости кислорода <sup>(11)</sup>. Размеры двухзарядного ( $O_2''$ ) иона, полученные Берналем и соотр. <sup>(12)</sup> из анализа структуры кристаллической решетки перекисей  $SrO_2$  и  $BaO_2$ , для сравнения с однозарядным ионом  $O_2'$  необходимо было привести к моновалентным размерам <sup>(13)</sup>.

|         | $d_{O-O}$<br>Å | $l_M$<br>Å | $l_6$<br>Å | $l_M/l_6$ | $v$ Å <sup>3</sup> | Электр.<br>структ.     | Энергия<br>разрыва<br>связи, eV |
|---------|----------------|------------|------------|-----------|--------------------|------------------------|---------------------------------|
| $O_2$   | 1,20           | 2,40       | 3,60       | 0,67      | 10,6               | $O \vdots \vdots O$    | 5,03                            |
| $O_2'$  | 1,27           | 3,04       | 4,05       | 0,75      | 19,5               | $[O \vdots \vdots O]'$ | 3,82                            |
| $O_2''$ | 1,35           | 3,34       | 5,15       | 0,65      | 29,9               | $[O - O]''$            | 2,0                             |

Из таблицы можно видеть, что переход от нейтральной молекулы к однозарядному молекулярному иону и, далее, к двухзарядному сопровождается последовательным увеличением размеров, а также расстояния между центрами атомов кислорода  $d_{O-O}$ .

Межатомные расстояния являются существенным критерием характера химической связи.

Увеличение межатомных расстояний при присоединении электронов нейтральной молекулой кислорода, повидимому, является следствием последовательного разрыва двух трехэлектронных резонансных связей, содержащихся в молекуле <sup>(7, 14)</sup>.



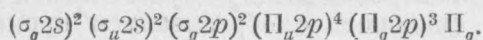
Размеры однозарядного молекулярного иона кислорода оказываются сравнимыми с размерами сферического иона хлора ( $l_M < R_{Cl} < l_6$ ). Благодаря сходству структур энергия решетки высшей перекиси калия, вероятно, мало отличается от энергии решетки хлористого калия:  $U_{KO_2} \cong U_{KCl} = 7,24 \text{ eV}$ . Этим обстоятельством можно воспользоваться для приближенной оценки энергии диссоциации однозарядного молекулярного иона  $D_{O_2}'$  и электронного сродства молекулы кислорода  $A_{O_2}$  из следующих соотношений <sup>(11)</sup>:

$$A_{O_2} = s_K + q_{KO_2} + I_K - U_{KO_2}; \quad D_{O_2}' = D_{O_2} + A_{O_2} - A_O.$$

Здесь:  $D_{O_2} = 5,09 \text{ eV}$  — энергия диссоциации молекулы кислорода;  $A_O = 2,2 \text{ eV}$  — электронное сродство атома кислорода;  $I_K = 4,32 \text{ eV}$  — ионизационный потенциал калия,  $s_K = 0,94 \text{ eV}$  — энергия сублимации калия;  $q_{KO_2} = 2,91 \text{ eV}$  — энергия образования  $KO_2$ .

В результате расчета для энергии диссоциации однозарядного молекулярного иона на однозарядный атомный ион и нейтральный атом кислорода получаем:  $D_{O_2}' = 3,82 \text{ eV}$  и для электронного сродства молекулы кислорода  $A_{O_2} = 0,93 \text{ eV}$ . Точность определения этих величин в наших расчетах зависит, однако, от разницы в величинах энергии решеток  $KO_2$  и  $KCl$ . При сопоставлении межатомного расстояния в ионе  $O_2'$  и электронного сродства молекулы кислорода с относительным положением минимума энергии на потенциальных

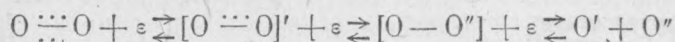
кривых для этого иона в разных состояниях, предложенных Мас-сеем (14), можно было сделать заключение, что однозарядный молекулярный ион кислорода  $O_2'$  в кристаллической решетке  $KO_2$  находится в основном  $\Pi_g$ -состоянии. Электронная структура для этого иона запишется:



Этот вывод не согласуется с утверждением Е. Неймана (15), по которому наблюдаемое им полиморфное превращение  $KO_2$  при  $-75^\circ C$  должно быть объяснено переходом компонент электронного состояния иона  $\Pi_u \rightarrow \Pi_g$ .

Положительным знаком электронного сродства, иначе говоря, эффектом понижения энергии при присоединении электрона к молекуле кислорода, следует, повидимому, объяснить как самый факт химической активности молекулярного кислорода (его окислительное действие), так и большую вероятность образования одновалентной перекисной группы в качестве первичного акта при разнообразных процессах взаимодействия кислородной молекулы.

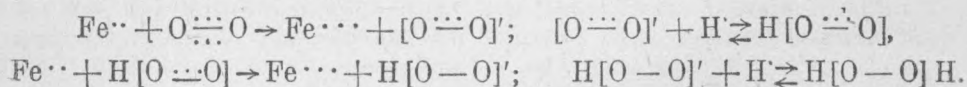
Исходя из изложенных соображений, совокупность многочисленных процессов с образованием и распадом перекисей, в которые вступает молекула кислорода, а также окислительно-восстановительные свойства перекисей возможно описать общей электронной схемой моновалентного течения реакции:



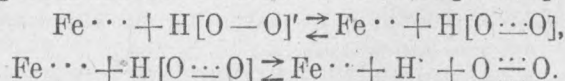
(последняя стадия распада перекисей и обратный процесс рекомбинации радикалов и атомарных ионов может протекать и другими путями).

Согласно приведенной схеме, в первой стадии химического взаимодействия за счет присоединения электрона, принадлежащего окисляемой молекуле или атому, в молекуле кислорода разрывается одна трехэлектронная резонансная связь. При этом образуется перекись типа  $R - [O \text{ : } \cdot \cdot O]$ , которая обладает ненасыщенными свойствами свободного радикала и при дальнейшем взаимодействии переходит в обычную перекись типа  $R - [O - O] - R$ . Процесс перехода в обычную перекись сопровождается разрывом второй трехэлектронной связи.

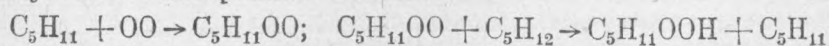
В качестве примера можно привести реакцию окисления молекулярным кислородом двухвалентного железа в растворе (4)



Далее каталитическое разложение перекиси водорода при действии иона трехвалентного железа в кислом растворе (3)



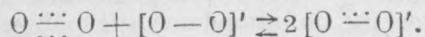
Взаимодействие молекулы кислорода с органическими веществами происходит также с участием перекисного радикала  $RO_2$ . Например, окисление пентана, которое по Убеллоде, а также М. Нейману и сотр. идет через алкильные и перекисные радикалы, хорошо согласуется с электронной схемой:



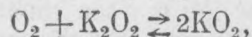
Для объяснения образования альдегидов, спиртов и других продуктов для окисления углеводов, необходимо рассмотреть по-

следнюю фазу в электронной схеме распада перекисной группы. При этом могут возникнуть новые центры цепей: альдегидные, гидроксильные радикалы, а также радикалы  $\text{HO}_2$ .

Как частный случай приведенной электронной схемы можно рассматривать обмен электроном между двухвалентной перекисной группой и молекулой кислорода с образованием промежуточной одновалентной перекисной группы:



Например, образование высшей перекиси калия  $\text{KO}_2$  при взаимодействии перекиси калия с молекулярным кислородом:



В этой реакции молекула кислорода связывает один электрон, принадлежащий двузарядному перекисному иону. В результате образуются два однозарядных перекисных иона.

Рассмотренная электронная схема описывает возможную и вероятную последовательность превращений молекулы кислорода и поэтому может служить также дополнительным критерием при выборе возможных элементарных процессов в трактовке результатов исследования кинетики и химизма реакций низкотемпературного окисления.

Институт стали  
им. И. В. Сталина, Москва

Поступило  
18 VII 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Marshall, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2763 (1927). <sup>2</sup> H. S. Taylor, Trans. Acad. Soc., **21**, 560 (1926). <sup>3</sup> F. Haber u. J. Weiss, Naturwiss., **20**, 948 (1932). <sup>4</sup> F. Haber u. R. Willstätter, Ber., **64**, 2844 (1931). <sup>5</sup> A. R. Ubbehlode, Proc. Roy. Soc., **153**, 109 (1935). <sup>6</sup> В. Касаточкин, ЖФХ, IX, 932 (1937). <sup>7</sup> В. Касаточкин и В. Котов, ЖТФ, VII, 1418 (1937). <sup>8</sup> L. Vegard, Z. Phys., **93**, 1 (1935). <sup>9</sup> W. H. Keesom u. K. W. Takonis, Physica, **3**, 141 (1936). <sup>10</sup> H. Gajewski, Phys. Z., **33**, 122 (1932). <sup>11</sup> В. Касаточкин, Диссертация, 1940, Моск. хим.-техн. ин-та. <sup>12</sup> J. Bernal, E. Djalowa, J. Kasarnowsky, A. Ward, Z. Krist. (A), **344** (1935). <sup>13</sup> L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3225 (1931). <sup>14</sup> H. S. W. Massey, Negative Ions. Cambridge, 1938. <sup>15</sup> F. W. Neumann, J. Chem. Phys., **3**, 243 (1935).