

Член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ, Г. П. НИКОЛЬСКИЙ
и Т. А. АБЛЕЦОВА

НОВЫЙ ОКИСЕЛ КАЛИЯ

В словаре по чистой и прикладной химии Вюртца (1), изданном в 1868 г., упоминается уже о реакции озона с едким калием. Попытки установить природу образующегося при этой реакции оранжевого вещества были до сих пор безуспешны.

Байер и Виллигер (2) наблюдали, что сухой порошкообразный едкий калий при действии озона моментально окрашивается в оранжево-коричневый цвет. При добавлении воды окраска быстро исчезает и бурно выделяется кислород. Оранжевое вещество, названное „озоновокислый калий“, эти авторы считали идентичным с высшим окислом калия, K_2O_4 . Озон они рассматривали как ангидрид гипотетической „озоновой кислоты“ H_2O_4 . А. Н. Бах (3) пришел к выводу, что оранжевое вещество представляет кислую соль „озоновой кислоты“, KHO_4 . По Маншо и Кампшулте (4) озон дает оранжевые продукты и с гидроксидами щелочноземельных металлов. Они опровергли гипотезу об „озоновой кислоте“, показав, что найденная ранее проводимость водных растворов озона обусловлена примесью окислов азота (5). Траубе (6) установил, что продукт реакции озона с едким калием представляет механическую смесь непрореагировавшего едкого калия с небольшой примесью оранжевого вещества, которому он приписывает состав $KOH \dots O_2$ или $(KOH)_2 \dots O_2^*$. В 1935 г. Вейсс (7) указывает, что озонвокислый калий идентичен с KO_2^{**} .

Приступая к новому исследованию этой реакции, мы стояли перед задачей выделить озонвокислый калий в возможно более чистом виде с тем, чтобы установить его состав и структуру. Обнаруженная нами растворимость оранжевого вещества в жидком аммиаке дала ключ к решению этой задачи.

Применяемая экспериментальная техника*** обеспечивала тщательное устранение влаги при всех операциях. Препараты едкого калия содержали после обезвоживания 98—99% КОН. Размол едкого калия в тонкий порошок, взятие навесок, загрузка препаратов в различные приборы и другие операции проводились в специальной „сухой“ камере. Озонированный кислород содержал 6—8% озона и подвергался очистке и сушке. Реакция с КОН проводилась обычно при температуре от -10 до $-15^\circ C$ с навесками порошка едкого калия до 4 г и скорости тока озонированного кислорода $300 \text{ см}^3/\text{мин}$. За 2,5—3 часа в продукте реакции достигалось содержание активного кислорода 4—5%. Экстракция этого продукта жидким аммиаком велась при температуре от -60 до -70° в приборе, основная часть которого

* Этот вывод Траубе вошел во многие учебники и монографии.

** Образование озонвокислого калия наблюдалось и в растворе при действии озона на охлажденные концентрированные растворы едкого калия (2), а также при реакции фтора с этими растворами (8) и при их электролизе (9).

*** Более подробное изложение экспериментальной части будет дано в другом месте.

изображена на рис. 1. Порция в 10—20 г продукта переносилась на стеклянный фильтр *f* (рис. 1) и в приборе создавалась атмосфера аммиака. С помощью дьюаров со смесью твердой углекислоты и ацетона конденсировался на фильтре аммиак и производилась экстракция озонОВО-кислого калия *.

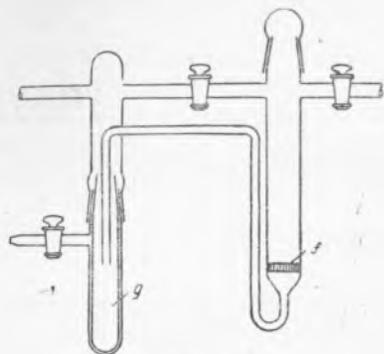


Рис. 1

Полученный красный раствор переводился в ампулу *g*, а нерастворимый в аммиаке едкий калий оставался на фильтре. После испарения аммиака озонОВОкислый калий выделялся в виде красно-коричневых иголок и корок. За один опыт получали до 1 г чистого препарата. Анализы 8 препаратов приведены в табл. 1**.

Результаты этих анализов неожиданно привели к составу KO_3 . Препараты содержали 88—93% KO_3 и в виде основной примеси КОН. В качестве примера приводится состав препарата № 15: KO_3 93,3%; KO_2 1,3%; КОН 4,0%. Недостача в 1,4% падает главным образом на кристаллогидратную воду в виде $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

№ препарата	Навеска в г	Содержание в % (по весу)			
		активный кислород	K_2O	H_2O	Сумма
3	0,1153	42,4	55,8	—	98,2
5	0,1505	42,8	55,7	—	98,5
9	0,2217	43,5	54,6	—	98,1
11	0,3511	42,9	54,6	—	97,5
13	0,0803	41,9	55,0	—	96,9
14	0,1651	43,1	54,7	—	97,8
15	0,1558	43,3	54,7	—	98,0
16	0,1402	42,4	55,5	—	97,9
Вычисленные значения для					
	$\text{KOH} \cdot \text{O}$	22,2	65,3	12,5	100
	$\text{KOH} \cdot \text{O}_2$	36,3	53,5	10,2	100
	$\text{KOH} \cdot \text{O}_3$	46,1	45,3	8,6	100
	KO_2	33,7	66,3	—	100
	KO_3	45,9	54,1	—	100

Исследование химических свойств полученного вещества показало, что оно обладает высокой реакционной способностью и является сильнейшим окислителем. С водой бурно выделяется кислород. Эта реакция протекает, повидимому, по схеме: $\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}} = \text{K}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 + \text{OH}$; $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

ОзонОВОкислый калий неустойчив при комнатной температуре и медленно выделяет кислород согласно реакции $\text{KO}_3 = \text{KO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Исследование кинетики этой реакции дало кривую с характерным топохимическим максимумом (рис. 2). Период полураспада при 17—20° длился 90 час., а полное разложение достигалось за 11 суток. Исходный препарат содержал 93,4% KO_3 и 5% КОН, а конечный продукт— 89,8% KO_2 и 8,6% КОН. Всего при распаде взятой навески в 0,351 г выделилось 43,4 см³ кислорода (0°, 760 мм), что находится в соответ-

* Растворение озонОВОкислого калия в жидком аммиаке протекает без выделения газов.

** В анализах принимала участие З. А. Багдассарян и в препаративной части ст. лаборант Н. А. Бегунов.

ствии с анализами исходного и конечного продуктов. При температуре 50—60° распад заканчивается за ~30 мин.

В сосудах Дьюара с сухим льдом можно хранить ампулы с препаратами озонвокислого калия продолжительное время без заметного разложения.

Свойства красного вещества весьма напоминали ненасыщенные радикалы и можно было ожидать, что оно парамагнитно. Измерения магнитной восприимчивости с помощью весов Гюи подтвердили это*.

На двух образцах, содержащих 88% KO_3 и 4% KO_2 (состав которых во время измерений практически не изменился), было найдено при 20° $\chi_g = +12,5 \cdot 10^{-6}$ и отсюда $\chi_{g(\text{испр})} = +13,6 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{\text{мол}} = +1185 \cdot 10^{-6}$. Это дает магнитный момент $\mu = 1,67$ борвских магнетона, что близко совпадает с теоретическим значением 1,73 б. м. для KO_3 с одним неспаренным электроном. Магнитный критерий отвергает другие формулы, как, например, K_2O_6 и $\text{KOH} \cdot \text{O}_3$, и подтверждает формулу KO_3 .

Измерения электропроводности 0,118 N и 0,331 N растворов озонвокислого калия

в жидком аммиаке при температуре -50° дали для молекулярной электропроводности предварительное значение 34 обратных омов, что соответствует электролиту средней силы**.

Аналитический состав, поведение при термическом распаде и магнитные свойства выделенных нами препаратов озонвокислого калия указывают на то, что это вещество не является соединением едкого калия с кислородом, а представляет новый высший окисел — триоксид калия, KO_3 . Этот окисел, имеющий структуру K^+O_3^- с молекулярным ионом озона O_3^- , может быть также назван „озонидом калия“.

На основании магнитных данных иону O_3^- можно приписать следующие две резонирующие структуры с одной свободной валентностью: $\{\bar{\text{O}}-\text{O}-\text{O}-, -\text{O}-\text{O}-\bar{\text{O}}\}$, или в духе представлений о трехэлектронной связи⁽¹⁰⁾ $\{\bar{\text{O}}-\text{O} \cdots \text{O}, \text{O} \cdots \text{O}-\bar{\text{O}}\}$ ***.

Связь между атомами кислорода в ионе O_3^- является с этой точки зрения гибридом между ординарной и ординарной и трехэлектронной связью. Отсюда находим для длины этой связи приближенно:

$$d_{\text{O}-\text{O}}(\text{KO}_3) = \frac{1}{2} [d_{\text{O}-\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) + d_{\text{O}-\text{O}}(\text{KO}_2)] = \frac{1}{2} [1,48 + 1,28] = 1,38 \text{ \AA}.$$

Представлялось вероятным, что озонид калия обладает такой же кристаллической решеткой, как азид калия KN_3 ⁽¹¹⁾, т. е. относится к типу бифлуорида калия, и что ион O_3^- имеет так же, как и ион

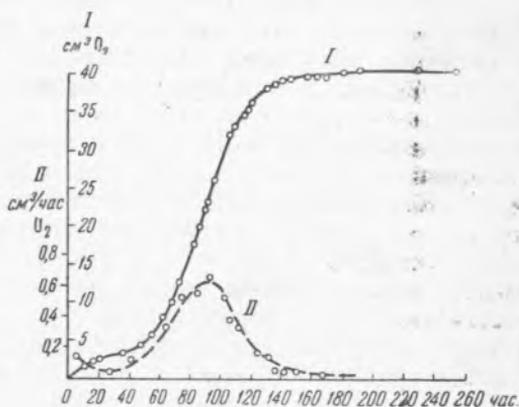


Рис. 2. Кинетика распада KO_3 . I—количество O_2 , выделившееся с начала опыта, II— скорость выделения O_2

* Измерения были проведены в ИОНХ АН СССР В. И. Беловой, за что выражаем ей искреннюю благодарность.

** Приносим благодарность В. А. Плескову, который провел эти измерения.

*** Эта формулировка включает, помимо $\bar{\text{O}}-\text{O}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{O}-\bar{\text{O}}$, еще третью структуру: $\text{O}-\text{O}-\text{O}$.

N_3^- , линейную форму. Начатое в институте им. Л. Я. Карпова Г. С. Ждановым и З. В. Звонковой исследование показало действительно близкое сходство между элементарными ячейками KO_3 и KN_3 .

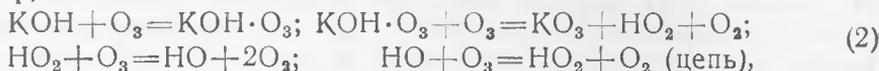
К установленным до сих пор трем окислам калия K_2O , K_2O_2 , KO_2 (¹²) прибавляется, следовательно, высший окисел KO_3 . Помимо же известных ранее четырех отрицательных ионов кислорода O^- , O^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} (¹³), имеем еще молекулярный ион O_3^- , обладающий характером свободного радикала.

Описанный нами озонид калия является представителем нового класса окислов, отвечающих общей формуле $\text{Me}^{(n)}(\text{O}_3)_n$. Предложенный метод получения KO_3 применим и к другим окислам этого класса. Растворимость KO_3 в жидком аммиаке открывает вместе с тем возможность синтеза озонидов также и путем обменных реакций. К этим исследованиям мы в настоящее время приступили.

Остается коснуться возможного механизма реакции озона с едким калием. Брутто-реакция сводится к вытеснению озонем конституционной воды, которая связывается избыточным едким калием, например, согласно: $3\text{KOH} + 2\text{O}_3 = 2\text{KO}_3 + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$. Одновременно большое количество озона превращается в кислород и этот процесс органически связан с образованием KO_3 . Распад озона происходит, по-видимому, в результате экзотермических реакций: $\text{KO}_3 + \text{O}_3 = \text{KO}_2 + 2\text{O}_2$; $\text{KO}_2 + \text{O}_3 = \text{KO}_3 + \text{O}_2$ и т. д. Механизм самой реакции образования KO_3 весьма сложен. Ограничимся сейчас лишь предварительным обсуждением следующего вопроса: в виде какой летучей молекулы удаляется водород из KOH при образовании KO_3 ? А priori напрашиваются две схемы: а) первичное вытеснение гидроксила озонем согласно:



с последующим превращением OH в H_2O ($\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) и молекулярный кислород. Эта схема не подкрепляется термодинамическими данными, так как оценка свободной энергии реакции (1) дала $\Delta F > 0$. б) Первичный акт состоит в присоединении O_3 к решетке едкого калия с образованием $\text{KOH} \cdot \text{O}_3$ и дальнейшей реакцией с озонем, например, согласно:



причем в конечном итоге снова получают H_2O ($\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) и молекулярный кислород. Образование $\text{KOH} \cdot \text{O}_3$ энергетически возможно лишь при высоком значении сродства молекулы озона к электрону (E_{O_3}). Предварительная оценка этой величины из энергий связи и энергии резонанса в ионе O_3^- дала $E_{\text{O}_3} \cong 60-70$ ккал. в то время, как для сродства молекулы кислорода к электрону ранее найдено $E_{\text{O}_2} = 22 \pm 10$ ккал. (¹⁴).

Для выяснения истинного механизма этой интересной реакции намечены новые исследования.

Лаборатория неорганической химии
Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступило
15 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Wurtz, Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, II, 721, 1868. ² A. Bayer u. V. Villiger, Ber., 35, 3038 (1902). ³ A. Bach, Ber., 35, 342 (1902). ⁴ W. Manchot u. W. Kampschulte, Ber., 40, 4984 (1907). ⁵ W. Manchot u. W. Kampschulte, Ber., 41, 471 (1908). ⁶ W. Traube, Ber., 45, 2201 (1912); 491, 1670 (1916). ⁷ J. Weiss, Trans. Farad. Soc., 31, 668 (1935). ⁸ F. Fichter, Z. f. Elektroch., 33, 573 (1927). ⁹ E. Riesenfeld u. B. Rheinhold, Ber., 42, 2977 (1909). ¹⁰ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ¹¹ S. В. Hendricks and L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 47, 2908 (1925). ¹² И. Казарновский и С. Райхштейн, ЖФХ, 21, 245 (1947). ¹³ И. Казарновский, ЖФХ, 13, 320 (1940). ¹⁴ И. Казарновский, ДАН, 59, № 1 (1948).