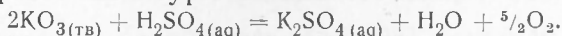


Г. П. НИКОЛЬСКИЙ, Л. И. КАЗАРНОВСКАЯ, З. А. БАГДАСАРЬЯН  
и член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ

# ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНИДА КАЛИЯ И СРОДСТВО МОЛЕКУЛЫ ОЗОНА К ЭЛЕКТРОНУ

Изучение термодинамических свойств озонида калия,  $\text{KO}_3$ , открытого в нашей лаборатории в 1948 г. <sup>(1)</sup>, представляет интерес ввиду того, что это вещество является представителем нового класса окислов — озонидов, содержащих молекулярный ион озона,  $\text{O}_3^-$  \*.

Мы определили теплоту образования озонида калия путем измерения его теплоты растворения в разбавленной серной кислоте. Эта реакция протекает по уравнению:



Озонид калия был получен, как это описано ранее <sup>(1)</sup>, действием озона на сухой порошкообразный гидрат окиси калия с последующей экстракцией  $\text{KO}_3$  жидким аммиаком и испарением аммиака. Для проведения калориметрических опытов были приготовлены 2 образца озонида калия весом в 3,5 г. Препараты хранились при  $-80^\circ$  <sup>(1)</sup>. Их анализы и состав приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ препарата	Содержание в вес. %			Состав препарата в вес. %			
	активный кислород	перекисный кислород	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{KO}_3$	$\text{KO}_2$	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	KOH
1	42,03	0,48	55,21	88,4	4,3	7,3	—
2	44,28	0,55	55,12	92,8	4,9	1,2	1,1

Теплоты растворения измерялись при помощи адиабатической калориметрической установки. Теплостойкость раствора определялась отдельно в каждом опыте. Измерения проводились при температуре  $21-21,5^\circ$ . В качестве калориметрической жидкости применялась 3% серная кислота.

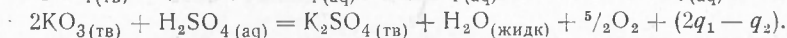
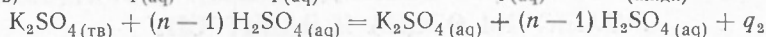
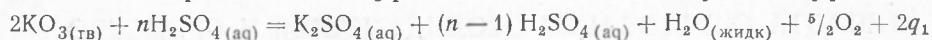
Ввиду бурного течения реакции  $\text{KO}_3$  с разбавленной серной кислотой, а также самопроизвольного распада  $\text{KO}_3$  при комнатной температуре, применялась следующая методика работы: навеска препарата бралась в U-образную стеклянную трубочку, помещенную в двойной бюкс; трубочка имела диаметр 6 мм и была снабжена свинцовым грузом. Загрузка препарата производилась в специальной „сухой“ камере, охлаждаемой льдом. Трубочку с препаратом доводили в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали, после чего ее опускали в калориметр и производили термохимическое измерение. Всего препарат находился при комнатной температуре в течение

\* В настоящее время в нашей лаборатории получены также озониды рубидия, цезия и натрия.

25—30 минут; за это время озонид калия не претерпевает заметного разложения (1). Длительность главного периода была 4—7 мин.

При расчете теплового эффекта растворения  $\text{KO}_3$  вносились ряд поправок. Из измеренного значения вычитались теплоты растворения содержащихся в препаратах примесей  $\text{KOH}$ ,  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KO}_2$ . Теплоты растворения  $\text{KOH}$  и  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в разбавленной серной кислоте составляют 27,20 и 17,71 ккал/моль \*. Теплота растворения  $\text{KO}_2$  измерена в нашей лаборатории; она равна 15,85 ккал/моль \*\*. Вносились также поправки на теплоту растворения кислорода (3,19 ккал/моль на испарение воды при выделении кислорода и на теплоту разбавления серной кислоты в процессе реакции.

Теплота образования  $\text{KO}_3$  рассчитывалась из следующих уравнений



Входящая в расчет теплота растворения твердого сульфата калия в разбавленной серной кислоте,  $q_2$  (1 моль  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на 28 молей  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5190$  молей  $\text{H}_2\text{O}$ ) была нами измерена и составляет 9,42 ккал/моль. Остальные термохимические данные брались из таблиц (2).

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ препарата	Навеска в г	Подъем температуры в градусах (испр.)	Измеренный тепловой эффект в кал	Теплота растворения $\text{KO}_3$ в ккал/моль ( $q_1$ )	Теплота образования $\text{KO}_3$ в ккал/моль
1	0,8557	0,582	313,1	33,24	61,81
1	0,8300	0,568	306,7	33,62	61,44
2	0,9425	0,625	339,8	31,98	63,07

Для теплоты образования  $\text{KO}_3$  из элементов имеем  $62,1 \pm 0,9$  ккал/моль. Полученное значение  $Q_{\text{KO}_3}$  позволяет определить тепловые эффекты и константы равновесия реакций образования и распада озонида калия.

Для реакции распада  $\text{KO}_3$  по уравнению



находим

$$q_3 = -\Delta H = 2 \cdot 67,9^{**} - 2 \cdot 62,1 = 11,6 \text{ ккал.}$$

$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{\text{KO}_2} + S^\circ_{\text{O}_2} - 2S^\circ_{\text{KO}_3} = 49,0^{(4)} + 2 \cdot 25^{***} - 2 \cdot 33^{****} = 33$  кал/град;  
 $\Delta F^\circ_{298} = -21\,630$  кал. Константа равновесия реакции  $p_{\text{O}_2} = 10^{16}$  (при  $298^\circ \text{K}$ ).

Для реакции образования  $\text{KO}_3$  из гидрата окиси калия и озона



имеем  $q_4 = -\Delta H = 4 \cdot 62,1 + 2 \cdot 179,8^{(2)} - 6 \cdot 102,0^{(2)} + 4 \cdot 34,5^{(2)} = 134,0$  ккал.  $\Delta S^\circ = 4S^\circ_{\text{KO}_3} + 2S^\circ_{\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} + S^\circ_{\text{O}_2} - 6S^\circ_{\text{KOH}} - 4S^\circ_{\text{O}_3} = 4 \cdot 33 + 2 \cdot 32^{*****} + 49 - 6 \cdot 23^{(5)} - 4 \cdot 57^{(4)} = -121$  кал/град;  $\Delta F^\circ_{298} = -97\,940$  кал;  
 $p_{\text{O}_3}/p_{\text{O}_2}^4 = 10^{72}$  (при  $298^\circ \text{K}$ ).

\* По данным термохимических таблиц (2).

\*\* Измерения теплоты образования  $\text{KO}_2$  будут опубликованы в другом месте.

\*\*\* По нашим неопубликованным данным.

\*\*\*\* При оценке энтропии  $\text{KO}_3$  исходили из того, что разность энтропий между  $\text{KO}_3$  и  $\text{KO}_2$  такая же, как между  $\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ , т. е. 8 кал/град.

\*\*\*\*\* Энтропия воды в  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  принята равной энтропии льда, 9 кал/град; это подтверждается данными по энтропии кристаллогидратов.

Эти данные объясняют как образование  $\text{KO}_3$  при реакции озона с гидратом окиси калия, так и самопроизвольный распад  $\text{KO}_3$  на  $\text{KO}_2$  и кислород при обыкновенной температуре.

При рассмотрении возможных механизмов реакции озона с гидратом окиси калия было ранее указано, что первичное вытеснение гидроксила озоном по схеме  $\text{KOH} + \text{O}_3 = \text{KO}_3 + \text{OH}$ , повидимому, противоречит термодинамическим данным <sup>(1)</sup>. Действительно, для этой реакции  $q_5 = -\Delta H = 62,1 - 10$  <sup>(6)</sup> + 34,5 - 102 = -15,4 ккал;  $\Delta S^\circ = 33 + 43,9$  <sup>(4)</sup> - 23,0 - 57,1 = -3,2 кал/град;  $\Delta F^\circ_{298} = 16\,350$  кал. Таким образом, эта схема отпадает и остается вторая из рассмотренных схем с промежуточным образованием  $\text{HO}_2$  согласно  $\text{KOH} \cdot \text{O}_3 + \text{O}_3 = \text{KO}_3 + \text{HO}_2 + \text{O}_2$  и т. д.

Определение теплоты образования  $\text{KO}_3$  дает также возможность оценить сродство молекулы озона к электрону. Кристаллическая структура  $\text{KO}_3$ , по предварительным данным Г. С. Жданова и З. В. Звонковой, аналогична структуре азиды калия,  $\text{KN}_3$ , и элементарная ячейка  $\text{KO}_3$  имеет те же размеры, что и ячейка  $\text{KN}_3$ . Это тетрагональная структура типа бифлуорида калия с параметрами:  $a = 6,094$  Å;  $c = 7,056$  Å;  $\gamma = c/a = 1,158$ ;  $z = 4$ . Вычисленный из рентгеновских данных молекулярный объем озонида калия составляет 39,45 см<sup>3</sup>, а плотность 2,21. При расчете энергии решетки было использовано значение константы Маделунга для решеток типа хлористого цезия, так как в обоих типах имеет место восьмерная координация. Подставляя в уравнение

$$U = \frac{Ne^2A_\delta}{\delta} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad A_\delta = 2,0354; \quad \delta = 4,031 \text{ Å}, \quad n = 9,$$

получаем для энергии решетки  $U_{\text{KO}_3} = 149$  ккал. Отсюда находим для сродства молекулы озона к электрону  $E_{\text{O}_3} = Q_{\text{KO}_3} - Q_{\text{O}_3} + S_K + J_K - U_{\text{KO}_3} = 62,1 + 34,5$  <sup>(2)</sup> + 19,8 <sup>(2)</sup> + 99,7 <sup>(2)</sup> - 149 = 67 ккал.

В предыдущей статье <sup>(1)</sup> было приведено ориентировочное значение величины  $E_{\text{O}_3} = 60 \div 70$  ккал, найденное из оценки энергии связей и энергии делокализации электрона в ионе  $\text{O}_3^-$ . Эта величина была выведена с помощью уравнения  $E_{\text{O}_3} = E_{\text{O}} + 2D_{\text{O}-\text{O}} + E_R - D_{\text{O}_3} = 52$  <sup>(7)</sup> + 2·59\* + 40 - 142 = 70 ккал. Для энергии делокализации электрона ( $E_R$ ) было принято значение 30 ÷ 40 ккал, исходя из экспериментального значения энергии трехэлектронной связи в ионе  $\text{O}_2^-$  <sup>(8)</sup>.

Данные этой оценки  $E_{\text{O}_3}$  удовлетворительно совпадают со значением, полученным иным путем из кристаллохимических и термохимических данных. Обращает внимание большое значение сродства молекулы озона к электрону, которое в три раза больше, чем у молекулы кислорода ( $E_{\text{O}_2} = 22$  ккал <sup>(9)</sup>). Если при явлениях аутоокисации молекула кислорода присоединяется первично как целое <sup>(10)</sup>, то у молекулы озона эта способность еще более выражена, что находится, повидимому, в связи с большим сродством озона к электрону.

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

Поступило  
6 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Казарновский, Г. П. Никольский и Т. А. Аблецова, ДАН, 64, 69 (1949). <sup>2</sup> F. R. Bichowsky and F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936. <sup>3</sup> W. A. Roth и H. L. Kaule, Zs. anorg. Chem., 253, 352 (1947). <sup>4</sup> K. K. Kelley, Bur. Mines Bull. 434 (1941). <sup>5</sup> Landoit-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Ergänzungsband III, S. 2856. <sup>6</sup> R. J. Dwyer and O. Oldenberg, Journ. Chem. Phys., 12, 351 (1944). <sup>7</sup> W. W. Lozier, Phys. Rev., 46, 268 (1934); M. Metlaya and G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys., 16, 774 (1948). <sup>8</sup> И. А. Казарновский, ЖФХ, 13, 320 (1940). <sup>9</sup> И. А. Казарновский, ДАН, 59, 67 (1948). <sup>10</sup> А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897).

\* По данным нашей лаборатории.