

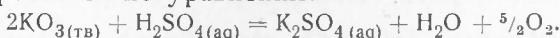
ХИМИЯ

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,  $KO_3$ , открытого в нашей лаборатории в 1948 г. (1), представляет интерес ввиду того, что это вещество является представителем нового класса окислов — озонидов, содержащих молекулярный ион озона,  $O_3^-$ .

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 (1), действием озона на сухой порошкообразный гидрат окиси калия с последующей экстракцией  $KO_3$  жидким аммиаком и испарением аммиака. Для проведения калориметрических опытов были приготовлены 2 образца озонида калия весом в 3,5 г. Препараты хранились при  $-80^\circ$  (1). Их анализы и состав приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ препарата	Содержание в вес. %			Состав препарата в вес. %			
	активный кислород	перекисный кислород	$K_2O$	$KO_3$	$KO_2$	$KON \cdot H_2O$	КОН
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. Теплоемкость раствора определялась отдельно в каждом опыте. Измерения проводились при температуре 21—21,5°. В качестве калориметрической жидкости применялась 3% серная кислота.

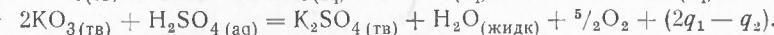
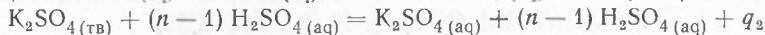
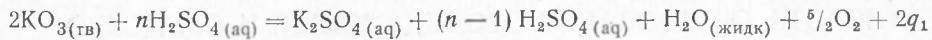
Ввиду бурного течения реакции  $KO_3$  с разбавленной серной кислотой, а также самопроизвольного распада  $KO_3$  при комнатной температуре, применялась следующая методика работы: навеска препарата бралась в U-образную стеклянную трубочку, помещенную в двойной бюкс; трубочка имела диаметр 6 мм и была 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 <sup>(1)</sup>. Длительность главного периода была 4—7 мин.

При расчете теплового эффекта растворения  $KO_3$  вносился ряд поправок. Из измеренного значения вычитались теплоты растворения содержащихся в препаратах примесей  $KOH$ ,  $KOH \cdot H_2O$  и  $KO_2$ . Теплоты растворения  $KOH$  и  $KOH \cdot H_2O$  в разбавленной серной кислоте составляют 27,20 и 17,71 ккал/моль <sup>\*</sup>. Теплота растворения  $KO_2$  измечена в нашей лаборатории; она равна 15,85 ккал/моль <sup>\*\*</sup>. 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  $KO_3$  рассчитывалась из следующих уравнений



Входящая в расчет теплота растворения твердого сульфата калия в разбавленной серной кислоте,  $q_2$  (1 моль  $K_2SO_4$  на 28 молей  $H_2SO_4$  + 5190 молей  $H_2O$ ) была нами измерена и составляет 9,42 ккал/моль. Остальные термохимические данные брались из таблиц <sup>(2)</sup>.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ препарата	Навеска в г	Подъем температуры в градусах (испр.)	Измеренный тепловой эффект в кал	Теплота растворения $KO_3$ в ккал/моль ( $q_1$ )	Теплота образования $KO_3$ 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  $KO_3$  из элементов имеем  $62,1 \pm 0,9$  ккал/моль. Полученное значение  $Q_{KO_3}$  позволяет определить тепловые эффекты и константы равновесия реакций образования и распада озонода калия.

Для реакции распада  $KO_3$  по уравнению

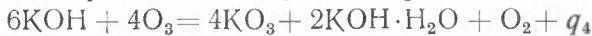


находим

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

$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{KO_3} + S^\circ_{O_2} - 2S^\circ_{KO_2} = 49,0^{(4)} + 2 \cdot 25^{***} - 2 \cdot 33^{****} = 33 \text{ кал/град;}$   
 $\Delta F^\circ_{298} = -21\,630 \text{ кал. Константа равновесия реакции } p_{O_2} = 10^{16} \text{ (при } 298^\circ \text{ К).}$

Для реакции образования  $KO_3$  из гидрата окиси калия и озона



имеем  $q_4 = -\Delta H = 4 \cdot 62,1 + 2 \cdot 179,8^{(2)} - 6 \cdot 102,0^{(2)} + 4 \cdot 34,5^{(2)} = 134,0 \text{ ккал. } \Delta S^\circ = 4S^\circ_{KO_3} + 2S^\circ_{KOH \cdot H_2O} + S^\circ_{O_2} - 6S^\circ_{KOH} - 4S^\circ_{O_2} = 4 \cdot 33 + 2 \cdot 32^{****} + 49 - 6 \cdot 23^{(5)} - 4 \cdot 57^{(4)} = -121 \text{ кал/град; } \Delta F^\circ_{298} = -97\,940 \text{ кал; } p_{O_2}/p_{O_3}^4 = 10^{72} \text{ (при } 298^\circ \text{ К).}$

\* По данным термохимических таблиц <sup>(2)</sup>.

\*\* Измерения теплоты образования  $KO_2$  будут опубликованы в другом месте.

\*\*\* По нашим неопубликованным данным.

\*\*\*\* При оценке энтропии  $KO_3$  исходили из того, что разность энтропий между  $KO_3$  и  $KO_2$  такая же, как между  $O_3$  и  $O_2$ , т. е. 8 кал/град.

\*\*\*\*\* Энтропия воды в  $KOH \cdot H_2O$  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>)<sup>+ 34,5 - 102 = -15,4</sup> ккал;  $\Delta S^\circ = 33 + 43,9(<sup>4</sup>)<sup>- 23,0 - 57,1 = -3,2</sup> кал/град;  $\Delta F_{298}^\circ = 16\,350$  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 азода 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:  $a = 6,094 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,056 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = c/a = 1,158$ ;  $z = 4$ . Вычисленный из рентгеновских данных молекулярный объем озонида калия составляет  $39,45 \text{ см}^3$ , 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

$$U = \frac{Ne^2 A_\delta}{\delta} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad A_\delta = 2,0354; \quad \delta = 4,031 \text{ \AA}; \quad n = 9, \quad \text{получаем для} \\ \text{энергии решетки } U_{\text{ко.}} = 149 \text{ ккал. Отсюда находим для сродства} \\ \text{молекулы озона к электрону } E_{\text{о.}} = Q_{\text{ко.}} - Q_{\text{о.}} + S_{\text{k}} - U_{\text{ко.}} = 62,1 + \\ + 34,5$$
<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  $E_{\text{о.}} = 60 \div 70$  ккал, найденное из оценки энергии связей и энергии делокализации электрона в ионе  $\text{O}_3^-$ . Эта величина была выведена с помощью уравнения  $E_{\text{о.}} = E_{\text{o}} + 2D_{\text{o-o}} + E_{\text{R}} - D_{\text{o}} = -52$ 
<sup>(7)</sup> + 2 · 59 \* + 40 - 142 = 70 ккал. Для энергии делокализации электрона ( $E_{\text{R}}$ ) было принято значение  $30 \div 40$  ккал, исходя из экспериментального значения энергии трехэлектронной связи в ионе  $\text{O}_2^-$ <sup>(8)</sup>.

Данные этой оценки  $E_{\text{о.}}$  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 ( $E_{\text{o.}} = 22$  ккал<sup>(9)</sup>). Если при явлениях аутоксидации 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

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

\* По данным нашей лаборатории.