

ХИМИЯ

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

ОЗОНИДЫ НАТРИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Исследование взаимодействия озона с гидратом окиси калия показало, что продуктом этой реакции является неизвестный ранее высший окисел калия — озонид калия KO_3 ⁽¹⁾. Следовало полагать, что подобные окислы образуют также и другие щелочные металлы. Известно, что при действии озона на гидраты окисей натрия, рубидия и цезия эти вещества окрашиваются, так же как и KOH , в оранжевый цвет⁽²⁻⁴⁾. Нами были проведены исследования реакций озона с $NaOH$, $RbOH$ и $CsOH$, и методом, аналогичным синтезу KO_3 ⁽¹⁾, получены высокопроцентные препараты озонидов натрия, рубидия и цезия. Что касается озонида лития, то экспериментальные данные⁽³⁾ и теоретические соображения указывают на невозможность получения этого соединения указанным выше способом.

Озонид натрия. При действии озонированного кислорода (8—9% O_3) на тонкий порошок обезвоженного едкого натра (98,2% $NaOH$) при температуре от —50 до —60° наблюдалось появление интенсивно-желтой окраски. Экстракция жидким аммиаком и все дальнейшие операции ввиду особой неустойчивости препаратов озонида натрия проводились при температурах от —50 до —70°. После испарения жидкого аммиака озонид натрия получался в виде мелкокристаллического продукта темнокрасного цвета. В табл. 1 приведены данные анализа и состав выделенных препаратов.

Таблица 1

№ препарата	Навеска в г	Данные анализа в вес. %			Состав препарата в вес. %			
		Na_2O	активный кислород	H_2O	NaO_3	$NaOH$	H_2O	Σ
1	0,2331	41,7	50,8	6,9	90,2	3,0	6,2	99,4
2	0,2305	41,6	51,5	4,2	91,4	2,2	3,7	97,3
3	0,1997	41,9	50,8	5,9	90,2	3,2	5,2	98,6

В этих препаратах, полученных и хранившихся при низких температурах, вода находилась в виде кристаллогидратов $NaOH$. Наличие заметной примеси воды следует объяснить тем, что при экстракции продуктов озонирования жидким аммиаком одновременно с NaO_3 частично извлекается вода из кристаллогидрата $NaOH \cdot H_2O$. В случае гидратов окисей других щелочных металлов (KOH , $RbOH$ и $CsOH$), у которых кристаллогидратная вода связана болееочно, чем у едкого натра, это явление дегидратации жидким аммиаком имеет место лишь в незначительной степени.

Озонид натрия весьма неустойчив и при комнатной температуре разлагается с выделением кислорода и образованием супероксида натрия по уравнению $NaO_3 = NaO_2 + \frac{1}{2} O_2$. Этот процесс практически полностью заканчивается за 53 часа. Цвет препарата при этом менялся с темнокрасного на желтый. Исследование кинетики этой реакции

осложнялось одновременным протеканием реакций разложения NaO_3 и NaO_2 кристаллогидратной водой, содержащейся в препарате. Данные о составе продуктов термического распада озонида натрия, полученных нагреванием до 100° , приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ препарата	Навеска в г	Данные анализа в вес. %		Состав препарата в вес. %		
		Na_2O	активный кислород	NaO_3	NaOH	Σ
1	0,1474	65,9	22,2	50,8	48,0	98,8
2	0,1608	59,6	30,5	69,8	26,1	95,9
3	0,1313	63,7	25,2	57,8	40,2	98,0

Следует отметить, что супероксид натрия NaO_2 был получен в нашей лаборатории другим методом еще в 1936 г.*.

Озонид рубидия. Изготовленный нами гидрат окиси рубидия содержал 99,0% RbOH . Реакция с озоном проводилась при температуре -30° . Из раствора в жидким аммиаке были выделены оранжевые мелкокристаллические препараты озонида рубидия. Данные о составе полученных препаратов приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Навеска в г	Данные анализа в вес. %		Состав препарата в вес. %		
		Rb_2O	активный кислород	RbO_3	RbOH	Σ
1	0,4452	76,36	16,67	55,6	41,0	96,6
2	0,4530	75,85	18,55	61,9	35,6	97,5
5 (1-я фракция)	0,1267	72,71	19,95	66,6	28,6	95,2
5 (2-я фракция)	0,1759	79,49	12,74	42,5	54,5	97,0

В опыте № 5 первая фракция представляет продукт, выкристаллизовавшийся при выпаривании аммиака на стенках ампулы, вторая фракция — продукт, собранный на дне ампулы. Наличие в препаратах RbO_3 значительной примеси RbOH обусловлено обнаруженной нами заметной растворимостью RbOH в жидким аммиаке. Определение растворимости показали, что при -40° в 100 см³ жидкого аммиака растворяется около 0,9 г RbOH **. При комнатной температуре озонид рубидия медленно распадается по уравнению $\text{RbO}_3 = \text{RbO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Озонид цезия. Полученный нами гидрат окиси цезия содержал 98,9% CsOH . После экстрагирования жидким аммиаком продуктов реакции CsOH с озоном были получены кристаллические препараты озонида цезия красно-коричневого цвета. Состав препаратов приведен в табл. 4.

Так же как и RbOH , гидрат окиси цезия обладает заметной растворимостью в жидким аммиаке, что затрудняло получение более чистых препаратов CsO_3 . Определение растворимости CsOH при -40° показало, что в 100 см³ жидкого аммиака растворяется около 1,0 г CsOH . Озонид цезия, как и озониды других щелочных металлов, распадается при комнатной температуре по уравнению $\text{CsO}_3 = \text{CsO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

*См. реферат доклада И. А. Казарновского „Новые окислы щелочных металлов“ на сессии Отделения химических наук АН СССР от 29 IX 1948 г. (5).

** По литературным данным (6) до сих пор принималось, что RbOH практически нерастворим в жидким аммиаке.

Однако процесс распада CsO_3 идет значительно медленнее, чем у озонида калия. При температуре 17—19° для полного распада препарата (№ 2) потребовалось 28 дней, в то время как в случае KO_3 этот процесс заканчивался за 11 суток (1). Продукты термического распада имели желтую окраску и содержали 60—65% CsO_2 и 35—37% CsOH .

При действии озона на гидрат окиси лития окрашивания последнего не наблюдается (3). Невозможность получения озонида лития указанным путем делается понятной, исходя из предложенного ранее механизма образования озонидов (1): $\text{MeOH} + \text{O}_3 = \text{MeOH}\cdot\text{O}_3$; $\text{MeOH}\cdot\text{O}_3 + \text{O}_3 = \text{MeO}_3 + \text{HO}_2 + \text{O}_2$; суммарно $\text{MeOH} + 2\text{O}_3 = \text{MeO}_3 + \text{HO}_2 + \text{O}_2$ (1); $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$ (2); $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3). Брутто-реакция: $3\text{MeOH} + 4\text{O}_3 = 2\text{MeO}_3 + \text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + 3\frac{1}{2}\text{O}_2^*$. (4).

Расчет показывает, что брутто-реакция (4) для гидратов окислов всех щелочных металлов должна протекать слева направо. Однако лимитирующей стадией процесса является, повидимому, реакция (1), в результате которой образуется озонид щелочного металла, а водород удаляется в виде HO_2 . Действительно, оценка свободной энергии этой реакции приводит к отрицательным значениям ΔF для NaOH , KOH , RbOH и CsOH , но дает положительное значение для LiOH . Для реакции $\text{KOH} + 2\text{O}_3 = \text{KO}_3 + \text{HO}_2 + \text{O}_2$ имеем: $-\Delta H = 62,1$ (7) — 2** + + 2·34,5 (8) — 102 (8) = 27 ккал; $\Delta S^\circ = 49$ (8) + 52*** + 33 (7) — — 2·57·1 (8) — 16,9**** = 3 кал/град; $\Delta F_{298}^0 = -28$ ккал.

Для других озонидов теплоты образования могут быть приближенно определены, исходя из известной теплоты образования KO_3 и оценки энергий решеток с помощью уравнения:

$$Q_f(\text{MeO}_3) = Q_f(\text{KO}_3) - (U_{\text{KO}_3} - U_{\text{MeO}_3}) + (S_{\text{K}} - S_{\text{Me}}) + (I_{\text{K}} - I_{\text{Me}}).$$

Энергии решеток озонидов вычислялись по формуле:

$$U_{\text{MeO}_3} = A_{r_0} \frac{N e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где r_0 — кратчайшее расстояние между центрами катионов и анионов.

Ввиду того что элементарные ячейки озонида калия и азида калия обладают одинаковыми размерами (1), мы принимаем то же и для

* Наряду с этим наблюдается сильный каталитический распад озона, который может, повидимому, протекать тремя путями: а) $\text{HO}_2 + \text{O}_3 = \text{OH} + 2\text{O}_2 + 27$ ккал; $\text{OH} + \text{O}_3 = \text{HO}_2 + \text{O}_2 + 43$ ккал (цепь); $\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 69$ ккал (обрыв цепи). б) $\text{MeO}_3 + \text{O}_3 = \text{MeO}_2 + 2\text{O}_2$ (+40,3 ккал для KO_3); $\text{MeO}_2 + \text{O}_3 = \text{MeO}_3 + \text{O}_2$ (+28,7 ккал для KO_2). в) $\text{MeOH} + \text{O}_3 = \text{MeOH}\cdot\text{O}_3$; $\text{MeOH}\cdot\text{O}_3 + \text{O}_3 = \text{MeOH} + 3\text{O}_2$. Механизм в) вероятен для каталитического распада озона на LiOH .

** Различные оценки теплоты реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$ дают значения от +40 до +60 ккал. Иост и Россель (9) приводят +52 ккал. Нами взято среднее значение +50 ккал, что дает для $Q_f(\text{HO}_2) = 2$ ккал.

*** Для $S_{\text{HO}_2}^0$ принимаем среднее значение между $S_{\text{O}_2}^0$ (49 кал/град) и $S_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ (54 кал/град) (10).

**** Вычислено по методу В. А. Киреева (11). В статье (7) нами было использовано значение $S_{\text{KO}_3}^0 = 23$ кал/град (12), которое представляется менее достоверным.

Таблица 4

№ препарата	Навеска в г	Данные анализа в вес. %		Состав препарата в вес. %		
		Cs_2O	активный кислород	CsO_3	CsOH	Σ
1	0,6290	83,6	14,9	67,3	31,2	98,5
2	0,4159	81,2	14,1	63,9	33,5	97,4

NaO_3 и RbO_3 , где соответствующие структуры азидов известны⁽¹³⁾. Для CsO_3 принята структура, аналогичная RbO_3 , и для LiO_3 — аналогичная NaO_3 . Для KO_3 , RbO_3 и CsO_3 , имеющих координационное число 8, принято $A_r = 1,7627$ (тип CsCl). Для NaO_3 и LiO_3 с координационным числом 6 взято $A_r = 1,7476$ (тип NaCl). В табл. 5 приведены вычисленные указанным способом теплоты образования озонидов щелочных металлов.

Таблица 5

Соединение	r_0 в Å	n	U в ккал	S_{Me} в ккал (°)	I_{Me} в ккал (°)	Q_f в ккал
(LiO_3)	3,09	7	161	36,4	123,8	36
NaO_3	3,29	8	154	26,0	118,0	45
KO_3	3,52	9	148	21,5	99,6	62,1
RbO_3	3,68	10	143	20,5	95,9	62
CsO_3	3,84	10	137	18,8	89,4	64

В табл. 6 приведены значения теплового эффекта — ΔH и изменения свободной энергии ΔF° для реакций (1) и (4).

Таблица 6

Реакция	— ΔH в ккал					ΔF°_{298} в ккал				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	K	Na	Rb	Cs
$\text{MeOH} + 2\text{O}_3 = \text{MeO}_3 + \text{HO}_2 +$ + O_2 (1)	-12	10	27	28	31	+11	-11	-28	-29	-32
$3\text{MeOH} + 4\text{O}_3 = 2\text{MeO}_3 +$ + $\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ (4)	53	97	136	138	146	-48	-92	-131	-133	-141

Из наших приближенных расчетов вытекает, что при действии озона на едкие щелочи может иметь место образование озонидов натрия, калия, рубидия и цезия, но не озонида лития. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными и говорит в пользу предложенного механизма реакции озона с щелочами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
30 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Казарновский, Г. П. Никольский и Т. А. Аблецова, ДАН, **64**, 69 (1949).
- А. Bayege и V. Villiger, Ber., **35**, 3038 (1902).
- W. Manczot и W. Kampschulte, Ber., **40**, 4984 (1907).
- W. Traube, Ber., **49**, 1670 (1916).
- Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 221 (1949).
- M. Rengade, Ann. chim. phys., (8), **11**, 348 (1907); А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, **1**, 1934, стр. 101.
- Г. П. Никольский, Л. И. Казарновская, З. А. Багдасарьян и И. А. Казарновский, ДАН, **72**, 713 (1950).
- Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949.
- M. Jost and H. Russel, Systematic Inorganic Chemistry, N. Y., 1944, p. 268.
- P. A. Giguere, Canadian Journ. of Research, **28**, 485 (1950).
- Б. А. Киреев, Сборн. работ по физ. химии, 1947, стр. 181.
- Landolt-Bornstein, Phys.-chem. Tabellen, Ergänzungsband III, S. 2856.
- S. Hendricks and L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc., **47**, 2904 (1925); P. Günther, J. Porger и P. Rosband, Zs. Phys. Chem. (B), **6**, 459 (1929); L. Pauling, ibid., **8**, 326 (1930); W. Bussem, P. Rosband и P. Günther, ibid., **15**, 58 (1931).