

Т. В. РОДЕ

О ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ НАДПЕРЕКИСЕЙ КАЛИЯ И НАТРИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 IV 1953)

Как известно, калий и натрий, наряду с окислами (K_2O и Na_2O) и перекисями (K_2O_2 и Na_2O_2), образуют высшие перекисные соединения, или, как их можно назвать, надперекиси (KO_2 и NaO_2). Надперекись калия была известна уже почти 100 лет назад: впервые ее синтезировал и определил ее состав Харкурт (1). В. И. Касаточкин в В. П. Котов (2) установили ее рентгеновскую структуру с тетрагональной решеткой типа карбида кальция, образованной ионами калия и однозарядными ионами кислорода O_2^- . Ион O_2^- можно назвать надперекисным ионом. Л. И. Казарновская и И. А. Казарновский (3) исследовали теплоту образования, а И. А. Казарновский и С. И. Райхштейн (4) — упругость диссоциации и некоторые другие свойства надперекиси калия.

Надперекись натрия была впервые синтезирована в СССР в 1936 г. И. А. Казарновским и сотр. (5), а затем, в 1948 г., Клейнбергом и сотр. (6-9). Надперекись натрия имеет решетку типа хлористого натрия, в которой парамагнитный однозарядный ион кислорода O_2^- (надперекисный ион) обладает сферической симметрией, как это установили И. А. Казарновский и сотр. (5) и затем подтвердили Темплетон и Даубен (10).

Магнитные свойства надперекиси калия при низких температурах изучал Нейман (11), а надперекиси натрия — А. Б. Нейдинг и И. А. Казарновский (12).

Нами проведено термографическое исследование (кривые охлаждения и нагревания) надперекисей калия и натрия в интервале от комнатной температуры до температуры жидкого азота ($-195,8^\circ$). Термограммы для обоих веществ были записаны на фоторегистрирующем пирометре системы Н. С. Курнакова, подробно описанном в книге (13). Охлаждение проводилось жидким азотом в металлическом блоке, опоясанном по своей боковой поверхности винтовой нарезкой. Блок был плотно впрессован в толстостенный металлический цилиндр для замыкания поверхности нарезки, которая, таким образом, служила каналом для пропускания жидкого азота. Скорость охлаждения отвечала в среднем $18-20^\circ/\text{мин}$. Величина навесок $0,06-0,09$ г. Присоединение сосудов Н. И. Степанова ((13), стр. 54), в которых велось охлаждение и нагревание препаратов, к измерительной бюретке позволяло вести наблюдение за выделением или поглощением газа в процессе охлаждения и нагревания навесок.

Надперекись калия. При изучении магнитных свойств надперекиси калия Нейман (11) заметил изменение цвета этого соединения при опускании его в жидкий воздух. Имевшееся в его распоряжении темнооранжевое вещество принимало при этом кремовую окраску.

С целью определения температуры изменения цвета автор снял кривые охлаждения до температуры жидкого воздуха, а затем кривые нагревания до комнатной температуры. Наблюдение за температурами велось визуально по показаниям потенциометра.

На кривых охлаждения и нагревания автор заметил перегиб при температуре $-75,5^\circ$, который он связал с изменением цвета вещества. Наличие указанного перегиба автор объясняет или «истинным», как он выражается, полиморфным превращением или переходом электронов надперекисного иона O_2^- от одного состояния к другому. С возможностью последнего объяснения, однако, не соглашается В. И. Касаточкин (14).

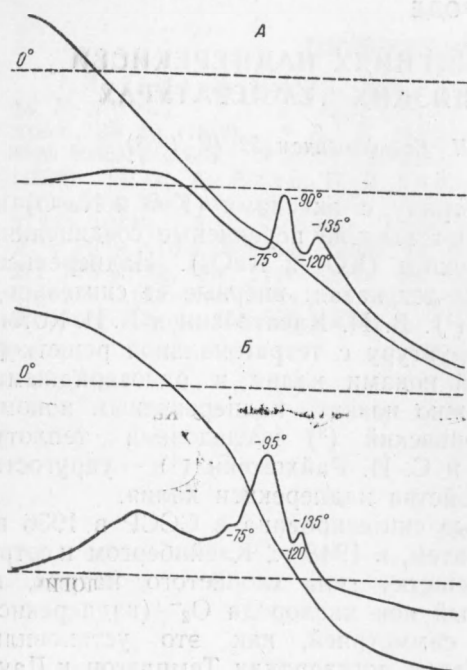


Рис. 1. Кривые охлаждения надперекиси калия от комнатной температуры до температуры жидкого азота. А — кривые охлаждения исходного препарата; Б — кривые охлаждения, проведенные повторно с тем же препаратом

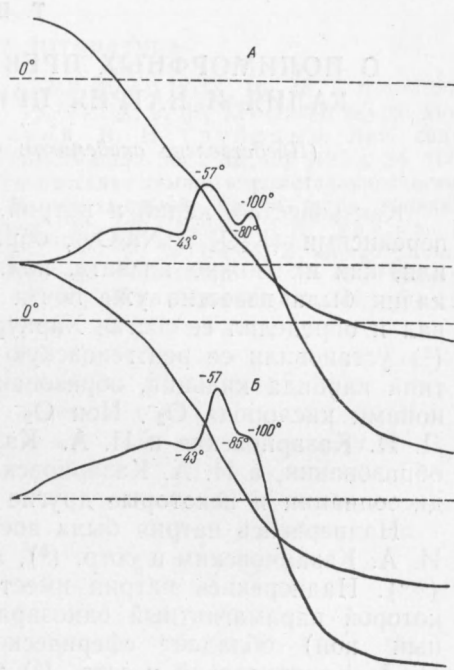


Рис. 2. Кривые охлаждения надперекиси натрия от комнатной температуры до температуры жидкого азота. А — кривые охлаждения исходного препарата; Б — кривые охлаждения, проведенные повторно с тем же препаратом

На дифференциальной кривой охлаждения надперекиси калия (см. рис. 1 А), наблюдаются два хорошо выраженных экзотермических эффекта при -75 и -120° . Эффекты эти обратимы, как показывают кривые нагревания до комнатной температуры и кривые повторного охлаждения тех же навесок (рис. 1 Б), на которых указанные экзотермические эффекты полностью сохраняются. На кривых охлаждения как первичных, так и повторных данные эффекты выявляются более четко, чем на соответствующих кривых нагревания.

Вес надперекиси калия до и после его охлаждения и последующего нагревания до комнатной температуры оставался неизменным. Наблюдение за объемом газа во время охлаждения и последующего нагревания до комнатной температуры в сосудике Степанова показало, что ни поглощения, ни выделения газа во время опыта не происходило; это, вместе с постоянством веса, указывает на то, что рассматриваемые термические эффекты на термограммах не связаны с изменением валового состава вещества.

Наличие и обратимость термических эффектов при постоянстве состава вещества дают основание полагать, что экзотермические эффекты на кривых охлаждения надперекиси калия отвечают полиморфным превращениям при температурах -75 и -120° .

Для выяснения вопроса о том, которому из двух указанных термических эффектов сопутствует изменение цвета вещества, мы применили выдерживание навесок в течение часа в термостате для низких температур при -73 , -114 и -128° , т. е. до первого, между первым и вторым и после второго эффектов (см. рис. 1). Выдерживание в течение часа при -73 и -114° не привело к изменению цвета вещества, тогда как при -128° цвет надперекиси калия из желтого почти немедленно перешел в белый. Таким образом, мнение Неймана ⁽¹¹⁾, приписывающего изменение цвета надперекиси калия термическому эффекту, наблюдаемому при -75° , не отвечает действительности. Это изменение цвета связано не с первым, а со вторым эффектом, наблюдаемым на термограммах при -120° .

Надперекись натрия. На дифференциальной кривой охлаждения надперекиси натрия (см. рис. 2 А), так же как и на кривой охлаждения надперекиси калия, наблюдаются два экзотермических эффекта, но температуры этих эффектов лежат для натрия несколько выше, чем калия, а именно при -43 и -80° . Оба эффекта обратимы, как показали кривые нагревания и повторные кривые охлаждения, записанные с теми же навесками (см. рис. 2 Б). Так же как и у надперекиси калия, эффекты как на первичных, так и на повторных кривых охлаждения более четкие, чем на соответствующих кривых нагревания.

Охлаждение до температуры жидкого азота, так же как и у надперекиси калия, не сопровождается изменением веса вещества и выделением или поглощением газа. Это указывает на то, что наблюдаемые на термограммах эффекты не связаны с изменением состава надперекиси натрия.

Наличие и обратимость эффектов при постоянстве состава вещества дают основание полагать, что эффекты эти, так же как и аналогичные эффекты на термограмме надперекиси калия, объясняются полиморфными превращениями.

Со вторым эффектом, наблюдаемым на термограммах при -80° , связано изменение цвета вещества из желтого в белый. Нами это подтверждено выдерживанием препаратов в термостате при -63 и -117° , т. е. между первым и вторым эффектами и после второго эффекта. При -63° цвет вещества оставался неизменным, тогда как при -117° он переходил из желтого в белый.

А. Б. Нейдинг и И. А. Казарновский ⁽¹²⁾ нашли, что кривая зависимости магнитной восприимчивости от температуры имеет максимум при -80° , т. е. при температуре обнаруженного нами второго термического эффекта на кривой охлаждения надперекиси натрия. Авторы ⁽⁹⁾ тоже отмечали изменение цвета около -80° .

Таким образом, в результате термографического изучения надперекисей калия и натрия нами установлено наличие двух низкотемпературных полиморфных превращений, наблюдаемых у надперекиси калия при -75 и при -120° , а у надперекиси натрия при -43 и при -80° .

Поступило
21 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. Harcourt, J. Chem. Soc., 14, 267 (1862). ² В. И. Касаточкин, В. П. Котов, ЖФХ, 8, 620 (1936); ЖТФ 7, 1468 (1937). ³ Л. И. Казарновская, И. А. Казарновский, ЖФХ, 25, 293 (1951). ⁴ И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, ЖФХ, 21, 245 (1947). ⁵ И. А. Казарновский, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 221 (1949). ⁶ J. Kleinberg, Unfamiliar Oxidation State and

their Stabilization, 1950. — ⁷ W. Schechter, H. Sisler, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **70**, 267 (1948). — ⁸ W. Schechter, J. Thompson, J. Kleinberg, *ibid.*, **71**, 1816 (1949). — ⁹ S. Stephanou, W. Schechter, W. Argersinger, J. Kleinberg, *ibid.*, **71**, 1819 (1946). — ¹⁰ D. Templeton, C. Dauben, *ibid.*, **72**, 2251 (1950). — ¹¹ E. Neuman, J. Chem. Phys., **3**, 243 (1935). — ¹² А. Б. Нейдинг, И. А. Казарновский, ЖФХ, **24**, 1407 (1950). — ¹³ Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, изд. АН СССР, М., 1944. — ¹⁴ В. И. Касаточкин, ДАН, **47**, 199 (1945).