

А. И. КАРЕЛИН, В. Я. РОСОЛОВСКИЙ, С. А. ТОКАРЕВА,
И. И. ВОЛЬНОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ОЗОНИДА КАЛИЯ И СТРОЕНИЕ АНИОНА O_3^-

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 12 IV 1972)

Герман и Жигер ⁽¹⁾ идентифицировали четыре полосы поглощения в низкотемпературном и.к. спектре продукта озонирования твердого аммиака и отнесли их к основным и составному колебаниям ν_1 , ν_2 , ν_3 и $\nu_1 + \nu_2$ озонид-иона O_3^- . Отмечалось ⁽¹⁾, что по сравнению с параметрами молекулы озона основные частоты озонид-иона испытывают сдвиги, противоположные тем, которые предсказывает теория валентности.

Для выяснения причины расхождения оценок ^(3, 4) и экспериментальных данных ^(1, 5) мы исследовали колебательные спектры поликристаллических образцов озонида калия. Озонид калия получали озонированием KO_2 с последующей экстракцией жидким аммиаком ⁽²⁾. Исследуемые образцы содержали 95,3% KO_3 , 3,7% K_2CO_3 и 0,6% КОН.

И.к. спектры поглощения ($400-4000\text{ см}^{-1}$) озонида калия, нанесенного в виде порошка или суспензии в вазелиновом масле на окошки AgCl и KBr, записывались на спектрофотометре UR-20 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота.

Спектры комбинационного рассеяния ($200-1800\text{ см}^{-1}$) порошка KO_3 в запаянных стеклянных капиллярах записывались на спектрофотометре Coderg РНО. Источником света служил гелий-неоновый лазер Spectra-Physics 124 А мощностью 18 мвт ($\lambda = 6328\text{ \AA}$). Для охлаждения исследованных образцов использованы стандартный криостат фирмы Coderg и стеклянный вакуумный криостат с внешними окошками из бромида калия. Результаты, полученные для низкой и комнатной температур, практически совпадали.

Изучение и.к. спектра поглощения (и.к.с.) и спектра комбинационного рассеяния (с.к.р.) серии образцов озонида калия показало, что в и.к.с. (рис. 1) воспроизводятся две полосы поглощения: около 621 см^{-1} — полоса средней интенсивности и 818 см^{-1} — интенсивная несимметричная полоса. В с.к.р. обнаружена одна интенсивная линия около 1020 см^{-1} (рис. 2). Она не совпадает по частоте с пиками $\nu\text{ O}-\text{O}$ перекисного O_2^{2-} ($738; 794\text{ см}^{-1}$ ⁽⁶⁾) и надперекисного O_2^- (1146 см^{-1} ⁽⁷⁾) ионов.

Медленное разложение KO_3 на оптических стеклах или запаянной стеклянной ампуле ($\sim 18^\circ$) приводит к исчезновению пиков около $621; 818$ и 1020 см^{-1} , обесцветиванию образца и появлению в с.к.р. линии 1145 см^{-1} иона O_2^- . Найденные частоты озонида калия находятся в том же диапазоне, что и частоты $\nu_1 = 1074\text{ см}^{-1}$ (газ), $\nu_2 = 572\text{ см}^{-1}$ (газ), $\nu_3 = 930,7\text{ см}^{-1}$ (матрица в азоте) изоэлектронного радикала NF_2 ⁽⁸⁾. Теоретический спектр O_3^- , который можно предсказать по известным данным для молекулы озона ⁽⁹⁾ и дифторида кислорода ⁽¹⁰⁾, хорошо согласуется с наблюдаемым колебательным спектром KO_3 . Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сообщенные частоты 1140 и 1260 см^{-1} в ⁽¹⁾ не принадлежат озонид-иону.

Исходя из установленных значений частот и интенсивностей пиков и.к.с. и с.к.р. озонида калия (рис. 1, 2 и табл. 1), к валентному антисим-

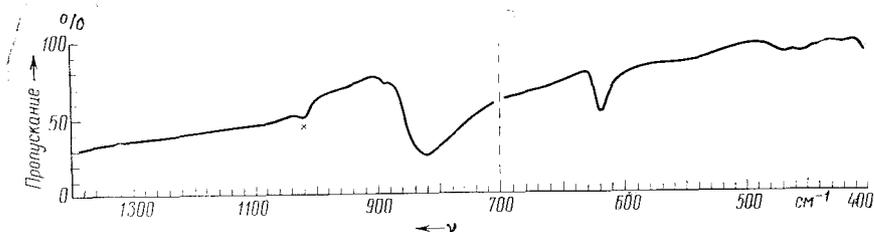


Рис. 1. И.-к. спектр поглощения порошка KO_3 при комнатной температуре (крестиком отмечено поглощение окошек из AgCl)

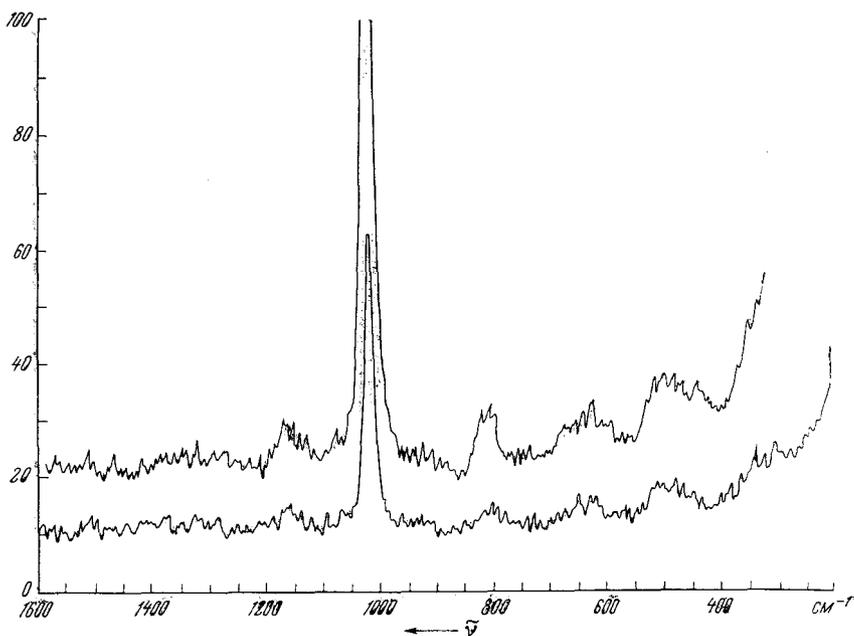


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния порошка KO_3 при комнатной температуре

метричному колебанию ν_{as} ($\text{O} - \text{O}$) аниона O_3^- мы отнесли наиболее интенсивную полосу поглощения 818 cm^{-1} . К валентному симметричному колебанию $\nu_s(\text{O} - \text{O})$ отнесены интенсивный пик с максимумом около 1020 cm^{-1} . Полоса поглощения с частотой 1020 cm^{-1} в и.к.с. малоинтенсивна и нами не обнаружена. Деформационному колебанию $\delta(\text{O} - \text{O})$ должна соответствовать полоса поглощения с наименьшей частотой, 621 cm^{-1} . Сходное чередование частот и интенсивностей пиков $\nu_1 > \nu_3 > \nu_2$, $D\nu_3 > D\nu_2$ и $D\nu_1$; $I_{\nu_1} > I_{\nu_2}$ и $I_{\nu_1}^* > I_{\nu_3}^*$ наблюдается в спектрах дифтораминного радикала (8), озона (9) и дифторида кислорода (10). Последовательное изменение частот в ряду O_3 , O_3^- , OF_2 (табл. 2) и структурная информация о группах Cl_2^- (11), ClF_2^+ (12, 13); $\text{XO}_2^{n\pm}$ ($n = 0,1$), $\text{X} = \text{N}$ (14), Cl (15); $\text{O}_2^{n\pm}$ ($n = 0,1$) (7, 16) свидетельствует о том, что значения $r(\text{O} - \text{O})$ и $\theta(\text{O} - \text{O} - \text{O})$ озонид-иона должны быть близки к среднеарифметическому от параметров O_3 , $r = 1,278 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\theta = 116^\circ 45' \pm 30'$ (17) и OF_2 ($r = 1,4053 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $\theta = 103^\circ 4' \pm 3'$ (18), т. е. равны $r = 1,35 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $\theta = 110 \pm 6^\circ$. Следует отметить, что колебательные спектры нелинейного озонид-иона приближенно удовлетворяют правилам отбора для линейной молекулы, подобно спектрам молекул NF_2 , O_3 (8) и OF_2 .

* D — оптическая плотность полосы поглощения, I — интенсивность линии с.к.р.

Основные колебательные частоты (см⁻¹) озонид-иона (KO₃)

И. к. с.			С. к. р.				Отнесение
301° К			77° К			294° К	
а	б	в	г	д	е	ж	
—	—	—	—	—	1020	1019	ν_1
621	618	619	623	622	—	—	ν_2
814	813	817	823	822	—	—	ν_3

Примечание. а — суспензия в вазелиновом масле (окошки (о.) из KBr); б — порошок (о. KBr); в — порошок (о. AgCl); г — суспензия в вазелиновом масле (о. AgCl); д — порошок (о. AgCl); е, ж — порошок (в стеклянном капилляре). При отнесении для симметричного (C_{2v}) аниона O₃⁻ основные колебания классифицируются по типам симметрии как ν_1 (A₁), ν_2 (A₁), ν_3 (B₁).

Таблица 2

Сравнение параметров молекул O₃, OF₂ и аниона O₃⁻

Параметр	Ед. измер.	O ₃	O ₃ ⁻	OF ₂
ν_1	см ⁻¹	1103,16	1020	928
ν_2		701,42	621	461
ν_3		1042,10	818	831
$K_{(O-X)}$	10 ³ см ⁻²	8,89	6,4±0,3	6,16
X = O, F				
F ₃₃ ^{B₁}		6,52	4,2	4,90
$r_{(O-X)}$	А	1,278	1,34±0,03	1,4053
θ	град.	116°40'	110°±6°	103°4'

Длина связи O—O в O₃⁻ может быть рассчитана также на основе валентной силовой константы $K(O-O)$ и графика зависимости $\lg K(O-O)$ от $\lg r(O-O)$, построенного по данным для O₂²⁻, O₂⁻, O₂ (⁶, ⁷), O₂⁺ (¹⁶), H₂O₂ (⁷) и O₃ (¹⁷, ¹⁹). Для этой цели по наблюдаемым частотам ν_1 и ν_3 озонид-иона при использовании двухмассовой модели вычислено приближенное значение силовой константы $K(O-O)$ 6,3₅·10⁶ см⁻². Аналогичный расчет силовой константы для молекул озона и дифторида кислорода, для которых есть точные расчеты (¹⁸, ¹⁹), показал, что приведенное выше значение K не должно отличаться от точного более чем на 4%. В согласии с первой оценкой, рассчитанное значение r_{O-O} иона O₃⁻ оказалось равным 1,34 ± 0,03 Å*. Контрольное значение r , вычисленное тем же способом для молекулы озона, равно 1,27 Å.

Структурные параметры, принятые в данной работе для озонид-иона (табл. 2), не совпадают с результатами рентгенографического исследования порошка KO₃ ($r = 1,19$ Å, $\theta = 100^\circ$ (⁵)) и теоретического расчета CNDO/г структуры O₃⁻ (²⁰), но согласуются со значениями r и θ , предсказанными Смитом (³) (1,34 ± 0,05 Å, 110 ± 5° экстраполяцией данных для O₃ и NO₂^{n±}, $n = 0,1$), и Полингом (⁴) (1,35 Å, 108° — методом валентных схем). Равновесные значения для связей и валентных углов сравнительно близки у иона O₃⁻ и радикала NF₂, для которого $r = 1,363 \pm 0,008$ Å, $\theta = 102^\circ 30' \pm 54'$ (²¹). Отметим, что при отрыве электрона от аниона O₃⁻ происходят те же изменения частот валентных колебаний, валентной силовой константы, длины связи O—O, что и в ряду O₂²⁻, O₂⁻, O₂,

* Пределы ±Δг найдены по графику с учетом погрешности определения $K(O-O)$ 4%.

O_2^+ . В отличие от симметричных систем O_3^- и NF_2 , параметры связей несимметричного изоэлектронного радикала OOF^\bullet резко различаются: $K(\text{O}-\text{O}) = 16,3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, $K(\text{O}-\text{F}) = 2,23 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$; основные частоты $^{18}\text{OF } \nu_1 = 1499,7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 586,4 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 376,0 \text{ см}^{-1}$ (²²).

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Нерман, Р. А. Giguère, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1746 (1965). ² И. И. Вольнов, Е. И. Соковнин, В. В. Матвеев, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1127. ³ P. Smith, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1471 (1956). ⁴ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, N. Y., 1960, p. 354. ⁵ L. V. Azaroff, J. Corvin, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **49**, 1 (1963). ⁶ J. C. Ewans, *Chem. Commun.*, **12**, 682 (1969). ⁷ F. J. Blunt, P. J. Hendra, J. R. Mackenzie, *Chem. Commun.*, **6**, 278 (1969). ⁸ B. Selig, J. H. Holoway, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **33**, 3169 (1971). ⁹ D. J. McCaa, J. H. Shaw, *J. Mol. Spectr.*, **25**, 374 (1968). ¹⁰ J. W. Nebgen, F. J. Metz, W. B. Rose, *J. Mol. Spectr.*, **21**, 99 (1966). ¹¹ R. B. Gillespie, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, *Acta crystallogr.*, **12**, 867 (1959). ¹² A. J. Edwards, R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2697. ¹³ H. Lynton, J. Passmore, *Canad. J. Chem.*, **49**, 2539 (1971). ¹⁴ Ю. Я. Харитонов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1953. ¹⁵ А. И. Карелин, Э. К. Никитина и др., *ЖНХ*, **15**, 4, 941 (1970). ¹⁶ J. Schamiz, J. Binneboim, H. H. Claassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6222 (1968). ¹⁷ R. H. Hughes, *J. Chem. Phys.*, **24**, 131 (1956). ¹⁸ Y. Morino, S. Saito, *J. Mol. Spectr.*, **19**, 435 (1966). ¹⁹ L. Pierce, *J. Chem. Phys.*, **24**, 139 (1956). ²⁰ H. S. Randhawa, K. C. Patil, *Current Sci.*, **40**, 8, 187 (1971). ²¹ R. K. Bohn, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, **6**, 304 (1967). ²² R. D. Spratley, J. J. Turner, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2063 (1966).