

УДК 546.214.1

## ОЗОНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*C. A. Tokareva*

Критически рассмотрены и систематизированы данные отечественной и иностранной литературы об озонидах щелочных и щелочноземельных металлов. Рассмотрены способы их получения, физико-химические свойства и реакционная способность. Изложены некоторые представления о механизме образования озонидов.

Библиография — 87 наименований.

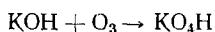
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Общие сведения об озонидах щелочных металлов . . . . .	295
II. Современные представления об озонидах щелочных металлов . . . . .	297
III. Озониды щелочных металлов . . . . .	298
IV. Озониды щелочноземельных металлов . . . . .	306
V. Озониды аммония и тетраметиламмония . . . . .	307
VI. Некоторые представления о механизме образования озонидов . . . . .	308

## I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОЗОНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

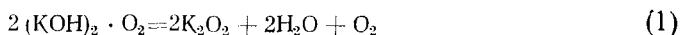
Еще в середине XIX века некоторые исследователи<sup>1, 2</sup> заметили, что гидроокиси щелочных металлов реагируют с озоном, образуя окрашенные продукты, природа которых не была установлена. Однако исследования в этой области, проведенные до 1949 года, носили в основном качественный характер.

Байер и Виллигер<sup>3</sup> высказали предположение, что окрашенные продукты взаимодействия озона с KOH и RbOH являются солями гипотетической озоновой кислоты H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Бах<sup>4</sup> считал, что реакция озона с гидроокисью калия протекает по уравнению:

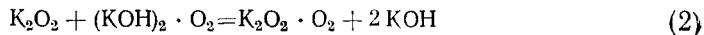


Первая попытка исследовать природу озонидов относится к 1912 г. Траубе<sup>5</sup> показал, что в продуктах реакции озона с KOH, кроме двух высших окислов калия K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и непрореагировавшей гидроокиси калия, содержится небольшое количество вещества, окрашенного в оранжевый цвет. Это вещество при комнатной температуре медленно разлагалось до K<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Траубе предположил, что K<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является продуктом распада высшей окиси калия, названной им «озонатом».

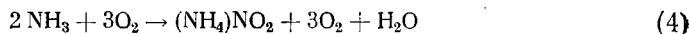
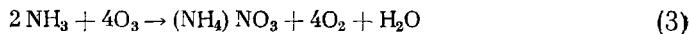
В более поздней работе Траубе<sup>6</sup> пытался определить количество кислорода, которое выделяется при разложении «озоната» калия. Он рассматривал «озонат» калия как соединение, в котором молекула кислорода присоединена побочными валентностями к одной или двум молекулам KOH, т. е. KOH·O<sub>2</sub> или (KOH)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub>. По мнению Траубе, эти формулы подчеркивают способность озонидов выделять молекулярный кислород при взаимодействии с водой. Переход озонида калия в тетраокись он представлял как реакцию, идущую в две стадии: в первой стадии проходит внутримолекулярное окисление «озоната калия» по уравнению:



и во второй стадии, образующаяся перекись калия реагирует с другой молекулой «озоната» с образованием тетраокиси и гидроокиси калия:



Для проверки предположения, что озониды металлов не содержат водорода, Штрехер и Тинеман<sup>7</sup> изучали взаимодействие озона с чистыми металлами, растворенными в жидким аммиаке. При введении озона в синий раствор калия в жидким аммиаке первоначально образовывалась белая масса, затем синяя окраска исчезала и появлялся темно-коричневый осадок и темно-оранжевый раствор.<sup>1</sup> Осадок, по предположению авторов, содержал примесь соединения металла с озоном. Таким же путем были получены осадки с примесью озонидов натрия, рубидия и цезия. Устойчивость осадков уменьшалась от цезия к натрию, что отметили ранее Маншо и Кампшульте<sup>8</sup>. Штрехеру и Тинеману не удалось получить чистые препараты «озоновых соединений» и точно установить их состав вследствие сильного загрязнения продуктов реакции нитратами и нитритами аммония. Поэтому необходимо было исследовать взаимодействие озона с аммиаком. Штрехер и Тинеман<sup>7</sup> показали, что при взаимодействии озона с жидким аммиаком образуются нитраты и нитриты по следующим реакциям:



Авторы<sup>7</sup> наблюдали, что при пропускании озона через жидккий аммиак появляется интенсивная оранжевая окраска раствора, которая быстро исчезает при испарении аммиака. Это же явление наблюдали Маншо и Кампшульте<sup>8</sup>. Штрехер и Тинеман предположили, что здесь так же, как и в случае щелочей, образуется неустойчивое соединение аммиака, которое легко переходит в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ .

В 1927 г. Фихтер и Бладергрон<sup>9</sup> опубликовали результаты исследований, в которых «озонид калия» был получен при прохождении фтора через концентрированный раствор KOH при  $-20^\circ$ . Полученные препараты были окрашены в коричневый цвет. Фихтер и Бладергрон предположили, что получили такие же продукты, как Байер и Виллигер при взаимодействии озона с гидроокисью калия.

Таким образом, в работах, опубликованных до 1949 г., не было единого мнения о составе продуктов озонирования. Это объяснялось тем, что исследователям не удавалось выделить в чистом виде и выяснить природу окрашенных веществ, полученных в результате взаимодействия озона с гидроокисями щелочных металлов. Эти вещества были названы «озонатами» и им приписывали составы, идентичные производным гипотетической озоновой кислоты в виде нормальных ( $\text{K}_2\text{O}_4$ ) и кислых ( $\text{KHO}_4$ ) солей. Позже эти соединения рассматривали как молекулярные соединения кислорода с одной или двумя молекулами щелочи  $\text{KOH...O}_2$  или  $(\text{KOH})_2\text{...O}_2$ .

Современный интерес к химии неорганических озонидов вызван работами Казарновского с сотр.<sup>10-14</sup>, в которых впервые была показана возможность выделения озонидов щелочных металлов в кристаллическом состоянии. Были получены кристаллические  $\text{KO}_3$  — чистой  $\sim 91\%$ , незначительное количество  $\text{NaO}_3$  — чистотой до 90%,  $\text{RbO}_3$  и  $\text{CsO}_3$  — чистотой до 66%.

## II. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОЗОНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучение физико-химических свойств озонидов щелочных металлов, проведенное в последнее время<sup>10, 15</sup> показало, что озониды представляют собой высшие окислы  $M^+O_3^-$  с молекулярным ионом  $O_3^-$ .

Наличие молекулярного иона  $O_3^-$  в озонидах установлено магнитными<sup>10</sup>, рентгеноструктурными<sup>12, 16</sup> измерениями и подтверждено методом спектрофотометрии<sup>17, 18</sup> и электронного парамагнитного резонанса<sup>17–21</sup>.

На основании магнитных данных иону  $O_3^-$  приписывают две резонирующие структуры с одной свободной валентностью<sup>10, 22</sup>. Измерения магнитной восприимчивости подтвердило это<sup>10</sup>. При  $20^\circ$  было найдено  $\chi_g = +12,5 \cdot 10^{-6}$ , отсюда  $\chi_{\text{испр.}} = +13,6 \cdot 10^{-6}$ ; это дает  $\mu = 1,76 \text{ } \mu_B$ , что близко совпадает с теоретическим значением  $1,73 \text{ } \mu_B$  для одного неспаренного электрона.

По данным Полинга<sup>22</sup>, длина связи  $O—O$  равна  $1,35 \text{ \AA}$  и угол между атомами кислорода  $\angle OOO$  равен  $108^\circ$ . Смит<sup>23</sup>, исходя из углковой формы молекулы  $O_3$  с углом между связями  $(O—O—O)$ , равным  $116 \pm 0,5^\circ$  и расстоянием  $O—O = r = 1,278 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , экстраполяцией нашел, что ион  $O_3^-$  так же, как и озон не линейный, а с углом, равным  $110 \pm 5^\circ$  и расстоянием  $r = 1,34 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с данными Полинга. Рентгенографическое исследование<sup>16</sup> показало, что ион  $O_3^-$  имеет углковую конфигурацию с  $\angle OOO = 100^\circ$  и  $r = 1,19 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с данными Хермана и Жигера<sup>18</sup>, которые на основании ИК-спектра озонида аммония определили длину связи  $O—O$  в ионе  $O_3^-$ , равную  $1,22 \text{ \AA}$ . В работе<sup>18</sup> было также показано, что ион  $O_3^-$  не имеет тенденции к димеризации в противоположность изоэлектронному иону  $NO_2^{2-}$ , который димеризуется в молекулу  $NO_2$ <sup>24, 25</sup>.

Пискунов, Маленков, Багдасарьян<sup>19</sup> при исследовании образцов озонида калия методом ЭПР при комнатной температуре и температуре жидкого азота подтвердили данные Беннетта<sup>20</sup> и Маршала<sup>21</sup>. Близость полученного  $g$ -фактора к двум, а также наличие значительных обменных взаимодействий подтверждает высказанное ранее предположение, что магнетизм молекулярного иона  $O_3^-$ , которым обусловлен наблюдаемый парамагнитный резонанс в  $KO_3$ , обладает характером свободного радикала<sup>19</sup>. Ион  $O_3^-$ , с нечетным числом электронов, является носителем огромной химической активности озонидов, которые можно рассматривать как свободные радикалы с необычно большой продолжительностью жизни. Измерение  $g$ -фактора для перпендикулярной и параллельной ориентации  $KO_3$  дали значения:  $g_\perp = 2,012 \pm 0,002$  и  $g_\parallel = -2,005 \pm 0,003$ .

Никольский, Багдасарян и Казарновский оценили значения теплот образования озонидов щелочных металлов<sup>11</sup>, исходя из известной теплоты образования  $KO_3 = -62,1 \text{ ккал/моль}$ <sup>14</sup> и оценки энергии решетки. В табл. 1 приведены вычисленные ими теплоты образования озонидов щелочных металлов.

Приведенные в табл. 1 значения  $r_0$  рассчитаны авторами в предположении, что элементарные ячейки озонидов построены так же, как соответствующие элементарные ячейки азидов, что не подтвердилось в дальнейших исследованиях<sup>16, 26</sup>. Автором настоящей статьи также была оценена теплота образования озонидов щелочных металлов из простых веществ методом сравнительного расчета, описанного в работе<sup>27</sup>. Первоначально было проверено, подчиняется ли зависимость свойств соединений элементов первой группы линейному уравнению. Для сравнения

ТАБЛИЦА 1  
Теплота образования озонидов щелочных металлов<sup>11</sup>

Соединение	$r_0$ , Å	$n$	$U$ , ккал	$S_M^*$ , ккал	$I_M^*$ , ккал	$-\Delta H$ , ккал		
						по данным <sup>11</sup>	по расчетным данным автора <sup>15</sup>	по дан- ним <sup>28</sup>
(LiO) <sub>3</sub>	3,09	7	(161) (215)***	36,4	123,8	36	70 ± 10	63 ±
NaO <sub>3</sub>	3,29	8	154	26,0	118,0	45	60 ± 10	—
KO <sub>3</sub>	3,52	9	148	21,5	99,6	62,1**	—	—
RbO <sub>3</sub>	3,68	10	143	20,5	95,9	62	57 ± 10	—
CsO <sub>3</sub>	3,84	10	137	18,8	89,4	64	57 ± 10	—

\* Данные, взятые автором<sup>11</sup> из справочника<sup>29</sup>.

\*\* Значение, получено из экспериментальных данных<sup>14</sup>.

\*\*\* Оценено авторами<sup>28</sup>.

были выбраны соединения: окислы, перекиси, надперекиси, гидроокиси, хлориды, перхлораты, нитраты, карбонаты и сульфаты. Полученные значения также представлены в табл. 1.

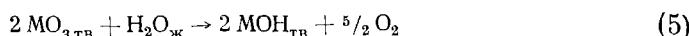
Вуд и Оразио<sup>28</sup> методом экстраполяции оценили энергию решетки озонида лития в  $215 \pm 10$  ккал/моль и из этого значения рассчитали теплоту образования озонида лития  $\text{LiO}_3$ , равную —  $63 \pm 15$  ккал/моль. Они же оценили абсолютную энтропию и свободную энергию образования  $\text{LiO}_3$ , равную 60 энтр. ед. и 45 ккал/моль соответственно.

Казарновский с сотр.<sup>14</sup>, используя кристаллографические данные Жданова и Звонковой<sup>12</sup>, рассчитали энергию решетки  $\text{KO}_3$ , равную 149 ккал/моль. Зная энергию решетки и теплоту образования  $\text{KO}_3$ , они оценили значение сродства молекулы озона к электрону в 66,5 ккал/моль. Эта величина в три раза больше, чем у молекулы кислорода ( $E_{\text{O}_2} = 22$  ккал/моль<sup>30</sup>).

Авторы<sup>28</sup> оценили значение сродства молекулы озона к электрону в  $44 \pm 10$  ккал/моль и сродство электрона к молекуле кислорода = 14,9 ккал/моль. Эти значения значительно ниже, чем значения, данные в работах<sup>14, 30</sup>. Кроме того, Вуд и Оразио<sup>28</sup> оценили теплоту образования газообразного озонид-иона  $\Delta H(\text{O}_3^-) = -11 \pm 10$  ккал/моль.

Соломон и Какмарек<sup>31</sup> показали, что спектр в видимой области растворов озонидов щелочных металлов в жидким аммиаке не зависит от катиона и характеризуется максимумом при 450 мкм.

Реакционная способность озонидов изучена мало. Основные работы касаются реакционной способности озонида калия. Озониды щелочных металлов реагируют с водой по реакции (5), образуя кислород и гидроокись:



Отсюда следует, что твердые озониды могут являться источниками кислорода.

### III. ОЗОНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 1. Озонид лития

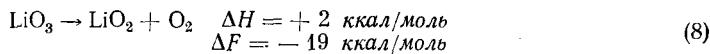
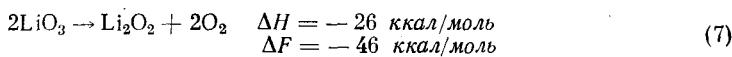
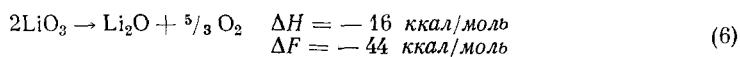
Озонид лития в чистом виде не получен, но известен его тетрааммиакат  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{O}_3$ . Тетрааммиакат синтезирован<sup>32</sup> взаимодействием озono-кислородной смеси, содержащей 3% озона, с гидроокисью лития, увлажненной жидким аммиаком (отношение  $\text{LiOH} : \text{NH}_3 = 5 : 0,2$ ) при  $-112^\circ$ . Озонированная гидроокись подвергалась экстракции жидким ам-

миаком. Из раствора жидкого аммиака тетрааммиакат озонида лития высаливался трифторметаном. После испарения трифторметана и аммиака соответственно при  $-126$  и  $-78^\circ$  красный твердый осадок представлял собой  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{O}_3$  со значительной примесью  $\text{LiOH}$ . Стандартная энталпия образования тетрааммиаката озонида лития из простых веществ равна  $-135 \pm 5$  ккал/моль.

За несколько месяцев до появления работы<sup>32</sup> автор настоящей статьи провела опыты по синтезу озонида лития из гидроокиси лития и перекиси лития<sup>33</sup>. Озонирование проводилось при  $-110^\circ$ , почти на пределе сжижения озона, в реакторе со шнековой мешалкой в течение трех часов. Экстракцию проводили жидким аммиаком, после испарения которого на дне сосуда оставалась маслянистая густая жидкость, окрашенная в темно-оранжевый цвет. Проведенный анализ показал отношение лития к кислороду, равное 1 : 2,56. На основании результатов проведенных опытов, можно с уверенностью утверждать, что гидроокись и перекись лития реагируют с озоном с образованием соединения озонидного типа, о чем свидетельствует характерная окраска и отношение лития к кислороду, установленное анализом.

По-видимому, причиной того, что при способе, аналогичном способу получения озонидов натрия и калия, озонид лития не образуется, а образуется только его тетрааммиакат, является малый радиус иона лития  $\text{Li}^+$  ( $0,60 \text{ \AA}$ ). Комплексный ион  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ , обладающий большим размером, чем  $\text{Li}^+$ , способен соединяться с малоустойчивым ионом  $\text{O}_3^-$ .

Вуд и Оразио<sup>28</sup> оценили энергию решетки  $\text{LiO}_3$ , равную 215  $\pm$  10 ккал/моль. Теплота образования  $\text{LiO}_3$ , рассчитанная из этого значения, равна  $-63 \pm 15$  ккал/моль. Авторы<sup>28</sup> оценили абсолютную энтропию  $\text{LiO}_3$  в 20 энтр. ед., энтропию и свободную энергию образования  $\text{LiO}_3$  в 60 энтр. ед. и 45 ккал/моль соответственно и на основании этих данных рассчитали энталпию и свободную энергию следующих реакций:



## 2. Озонид натрия

Озонид натрия впервые выделили Никольский, Багдасарьян и Казарновский<sup>11</sup> в 1951 г. При изучении взаимодействия обезвоженной порошкообразной гидроокиси натрия (98,2%) с озоно-кислородной смесью (8—9%  $\text{O}_3$ ) при температуре от  $-50$  до  $-60^\circ$  авторы<sup>11</sup> наблюдали, что щелочь приобретала интенсивную желтую окраску. Экстракцией жидким аммиаком при этих же температурах был получен темно-красный раствор, из которого после испарения жидкого аммиака выпадал мелко-кристаллический продукт темно-красного цвета с содержанием озонида натрия до 90%,  $\text{NaOH}$  2—3% и  $\text{H}_2\text{O}$  4,6%; вода связана с гидроокисью в виде гидрата. Авторы отметили, что озонид натрия весьма неустойчив и при комнатной температуре разлагается с выделением кислорода и надперекиси натрия по уравнению:



Этот процесс, по данным<sup>11</sup>, заканчивается за 53 часа.

Одновременно с работой<sup>11</sup> Фолей и Кляйнберг<sup>15</sup> исследовали природу продуктов реакции озона с гидроокисями щелочных металлов. Авторы<sup>15</sup> подтвердили данные<sup>11</sup> о том, что при озонировании NaOH при —60° образуется желтое вещество, растворимое в жидким аммиаке. Кроме того, авторы<sup>15</sup> озонировали гидроокись натрия при комнатной температуре, и показали, что полученный желтый продукт нерастворим в жидким аммиаке и стабилен при комнатной температуре. Авторы считали, что ими получен озонид натрия, хотя в чистом виде он выделен не был. Присутствие его в озонированном продукте доказывалось косвенным методом—магнитными измерениями. Макляхлям, Симонс и Тоунсенд<sup>17</sup> также отметили, что при озонировании NaOH при комнатной температуре образуется вещество, окрашенное в желтый цвет. Они предположили, что окраска обусловлена наличием озонида натрия, причем озонид не растворялся в жидким аммиаке, а озонированная щелочь была устойчива в течение нескольких часов при хранении в закрытых трубках.

Грифит, Лот и Симонс<sup>34</sup>, исследовав УФ-спектры (200—600 мк) гидроокиси натрия, озонированной при комнатной температуре, показали, что полученные ими спектры идентичны со спектрами, полученными для раствора озонида калия в жидким аммиаке. На основании этих данных они предположили, что озонид натрия образуется и при положительной температуре. Установлено также<sup>15, 35</sup>, что при озонировании гидроокиси натрия как при комнатной, так и при отрицательной температурах, наряду с озонидом образуется надперекись  $\text{NaO}_2$ .

Как видно, данные по синтезу и свойствам озонида натрия противоречивы. Никольский, Багдасарьян и Казарновский<sup>11</sup> выделили озонид натрия, синтезированный при —60°, растворимый в жидким аммиаке и нестабильный при комнатной температуре. Фолей, Кляйнберг<sup>15</sup> и другие исследователи<sup>17, 34</sup> подтвердили эти данные и показали, кроме того, что озонирование гидроокиси натрия протекает и при комнатной температуре. Озонированная при комнатной температуре гидроокись натрия стабильна, но выделить из нее озонид натрия экстракцией жидким аммиаком не удалось. Авторы<sup>15</sup> выдвигают два объяснения. Первое — озонид натрия может существовать в двух кристаллических формах. Это предположение не подтверждено экспериментальными данными. Второе — при озонировании гидроокиси натрия при комнатной температуре выход озонида натрия чрезвычайно мал и его частицы окружены и защищены гидроокисью натрия, которая предохраняет его от термического разложения и затрудняет его растворимость в жидким аммиаке, что малоубедительно.

Позже была доказана возможность образования озонида натрия как при положительной, так и при отрицательной температурах<sup>36</sup>. Кроме того, было показано, что при озонировании наряду с озонидом образуется и надперекись натрия. Изучение процесса экстракции озонида натрия из озонированной NaOH жидким аммиаком показало, что выделение озонида натрия, синтезированного при положительных температурах, связано с большими экспериментальными трудностями, чем выделение озонида натрия, синтезированного при отрицательных температурах. Эти трудности заключаются в том, что озонид натрия, синтезированный при положительных температурах, мгновенно разлагается при прекращении тока озона. Желтая окраска продукта, оставшаяся после разложения озонида натрия, обусловлена присутствием надперекиси натрия, образовавшейся в процессе озонирования. По-видимому, это и явилось источником противоречий, отмеченных выше, о различных свойствах озонида натрия, синтезированного при различных температурах.

Проведенные исследования<sup>36</sup> по получению озонида натрия через

надперекись натрия показали, что, как и в случае калия и цезия<sup>37</sup>, реакция  $\text{MO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_3 + \text{O}_2$  возможна и для  $\text{NaO}_2$ . Но процесс озонирования надперекиси натрия имеет только познавательное значение для объяснения механизма озонирования, из-за низкого выхода озонида и трудности проведения процесса<sup>36</sup>.

Дифференциально-термический анализ озонида натрия<sup>38</sup> показал, что разложение озонида натрия сопровождается экзотермическим эффектом при  $-10 \pm 2^\circ$ , обусловленным бурным выделением кислорода; это согласуется с характером термического разложения озонидов других щелочных металлов. Сравнивая кривые нагревания озонидов щелочных металлов, можно отметить закономерность повышения термической устойчивости с увеличением атомного номера элемента.

Термогравиметрическое исследование озонида натрия<sup>38</sup>, проведенное с помошью весов Мак-Бена, дало возможность определить степень превращения озонида натрия и его скорость разложения при температурах  $-10$ ,  $-20$ ,  $0$  и  $+10^\circ$ . Характерно, что наибольшая скорость разложения озонида натрия наблюдается в начале процесса разложения. Термическое разложение  $\text{NaO}_3$  при температурах  $-20$  и  $-10^\circ$  идет до образования  $\text{NaO}_2$ . При температурах выше  $0^\circ$  термическое разложение озонида натрия сопровождается взаимодействием образующейся  $\text{NaO}_2$  с кристаллизационной водой, присутствующей в озониде натрия, и идет до образования  $\text{NaOH}$ . При температурах  $-20$  и  $-10^\circ$  вода в реакцию не вступает. Значение плотности<sup>39</sup>  $\text{NaO}_3$  лежит в пределах  $1,56$ — $1,60 \text{ г}/\text{см}^3$ . Кристаллы озонида натрия окрашены в яркий буро-красный цвет, в поляризованном свете они проявляют плеохроизм: в направлении  $N_p$  кристаллы окрашены в светло-желтый цвет, в направлении  $N_g$  — в красно-бурый. Кристаллы озонида натрия одноосные, положительные. Показатели преломления равны:  $N_p = 1,405$ ,  $N_g = 1,49$ .

Необходимо отметить, что анализ озонида натрия связан с большими экспериментальными трудностями. Взятие павески прямым путем исключалось ввиду чрезвычайной неустойчивости озонида натрия при комнатной температуре. Поэтому была специально разработана методика анализа озонида натрия<sup>40</sup>, которую впоследствии применяли для анализа других нестойких озонидов.

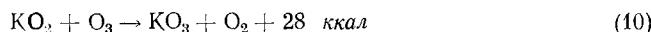
В предварительном рентгенографическом исследовании<sup>41</sup> озониду натрия ориентировочно приписана тетрагональная ячейка с параметрами  $a = 10,43 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,88 \text{ \AA}$  и  $c/a = 0,660$ . В дальнейшей работе<sup>52</sup> эти значения были уточнены. Индицирование рентгенограмм посредством кривых Хэлла дало хорошее согласие межплоскостных расстояний, измеренных и вычисленных для объемно-центрированной тетрагональной решетки с отношением  $c/a = 0,660$  и параметрами  $a = 11,65 \text{ \AA}$  и  $c = 7,66 \text{ \AA}$ . Ориентировочно выбрана пространственная группа  $I4/mmm$ .

### 3. Озонид калия

Впервые озонид калия в кристаллическом состоянии выделили в 1949 г. Казарновский, Никольский и Аблецова<sup>10</sup> взаимодействием озоно-кислородной смеси с гидроокисью калия при отрицательных температурах с последующей экстракцией жидким аммиаком. Полученные препараты содержали до 83—88%  $\text{KO}_3$  и в виде основной примеси  $\text{KOH}$ . В последние годы был проведен ряд работ, направленных на изыскание новых методов синтеза озонида калия. Было показано, что озонид калия может образовываться при положительной температуре  $+5^\circ$ <sup>43</sup> и  $+40^\circ$ <sup>44</sup>. Наилучший выход озонида калия достигался при проведении реакции озонирования пылевидной  $\text{KOH}$  в псевдоожижении слое<sup>43, 44</sup>. В работе<sup>44</sup> показано, что применение метода кипящего слоя позволяет значи-

тельно расширить температурный интервал озонирования гидроокиси калия не только в безводном состоянии, но и в гидратированной форме.

Синтез озонида калия при положительных температурах имеет существенное значение для практических целей. Озонид калия образуется также при озонировании алкоголятов калия<sup>45, 46</sup>. При озонировании трет.-бутилата и трет.-пербутилата калия образуется KO<sub>3</sub>, соответственно с выходом ~10 и 40%. Однако выделить озонид из озонированных алкоголятов жидким аммиаком не удается, так как алкоголяты тоже растворяются в жидким аммиаке<sup>45, 46</sup>. Кроме того, озонид калия может быть получен при озонировании надперекиси калия<sup>37, 45, 47, 48</sup>. Исследования, проведенные в лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР<sup>37</sup> на основании оценки теплового эффекта реакции



показали, что озонид калия образуется при озонировании KO<sub>2</sub> при 40° с таким же выходом, как при озонировании KOH, и также успешно может быть экстрагирован жидким аммиаком.

Известны также другие методы получения озонида калия<sup>9, 17, 49</sup>. Среди методов синтеза озонида калия большой интерес представляет озонирование суспензии KOH<sup>50</sup> и особенно суспензии KO<sub>2</sub> во фреонах<sup>51</sup>. Как известно, выход озонида калия при озонировании KOH по методу, предложенному Казарновским и сотр.<sup>10</sup>, и при озонировании надперекиси калия в псевдоожженном слое, созданном током озонированного кислорода<sup>37</sup>, не превышает 5—9%. На выход озонида в основном влияют два фактора — развитие поверхности контакта с озоном и увеличение концентрации озона.

Для интенсификации процесса был разработан способ озонирования надперекиси калия в жидкой фазе.

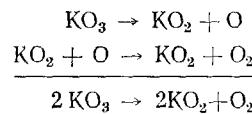
В качестве растворителя озона был применен фреон-12<sup>52</sup>, который обладает избирательной способностью по отношению к озоно-кислородной смеси, растворяя лишь озон; кроме того, он инертен к KO<sub>2</sub> и KO<sub>3</sub>. В работе<sup>51</sup> показано, что при озонировании надперекиси калия, суспендированной во фреоне-12, получается озонированный продукт с содержанием до 80% KO<sub>3</sub>, без применения экстракции жидким аммиаком. Анализ озонида калия проводили по методике, описанной в работе<sup>53</sup>. Новый метод синтеза озонидов щелочных металлов во фреонах открывает возможность получения концентрированных озонидов в одну стадию без экстракции жидким аммиаком и упаривания в вакууме.

Озонид калия — красное кристаллическое вещество, устойчивое лишь при хранении в герметически закрытой таре при отрицательных температурах. Изучение кинетики самопроизвольного распада озонида калия химическим методом<sup>13</sup> показало, что эта реакция протекает по уравнению 2KO<sub>3</sub> → 2KO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> и характеризуется следующими термодинамическими параметрами ΔH°<sub>298</sub> = -11,6 ккал, ΔS°<sub>298</sub> = 33 энтр. ед., ΔF°<sub>298</sub> = -21,6 ккал.

Диссоциация озонида калия — реакция необратимая. Реакция распада KO<sub>3</sub> имеет автокаталитический характер с индукционным периодом, составляющим при +18,0, -9 и -18° соответственно 1,67; 20,54; 205 суток. В последующий активный период скорость распада озонида калия резко возрастает; энергия активации равна 22—23 ккал/моль. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)<sup>19</sup> показано, что распад KO<sub>3</sub> при 22° в интервале времени 2—7 суток идет приблизительно по экспоненциальному закону с постоянной времени 0,02 час<sup>-1</sup>. Методом дифференциального-термического анализа<sup>54</sup> установлено, что предел термической устойчивости озонида калия лежит при 60±2°. При этой темпера-

туре  $\text{KO}_3$  нацело превращается в  $\text{KO}_2$ . Для выяснения механизма распада озонида калия были проведены магнитные измерения<sup>55</sup>, которые проводили при комнатной температуре и при  $0^\circ$ . Найденные отклонения от аддитивности, лежащие далеко за пределами ошибок измерений, говорят о промежуточном образовании сильно парамагнитного продукта. Естественно предположить, что таким продуктом является атомный кислород, магнитная восприимчивость которого в несколько раз больше, чем у  $\text{KO}_3$  и  $\text{KO}_2$ .

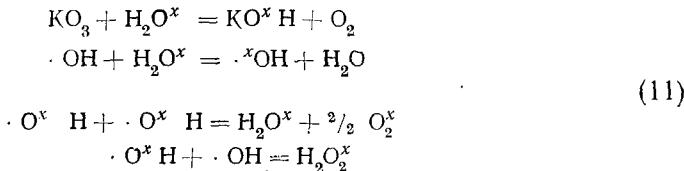
В начале распада содержание кислорода в твердой фазе возрастает, проходит через максимум при степени распада озонида калия  $\sim 60\%$  и затем падает до нуля при  $100\%$ -ном распаде. Оба основных элементарных акта при распаде озонида калия на надперекись калия и кислород могут быть выражены следующими уравнениями:



Плотность озонида калия  $1,990 \text{ г/см}^3$ <sup>39</sup>. По внешнему виду поликристаллы озонида калия не обладают спаянностью, зерна бесформенны и проявляют плеохроизм, что заметили еще Азаров и Корвин<sup>16</sup>. В направлении  $N_p$  они окрашены в светло-желтый цвет, в направлении  $N_g$  — в красно-бурый. Кристаллы озонида калия одноосные, отрицательные, с большим двупреломлением. Показатели преломления следующие:  $N_p = 1,391$ ,  $N_g = 1,670$ . Темпера́тура образования  $\text{KO}_3$  была определена путем измерения его теплоты растворения в разбавленной серной кислоте<sup>14</sup> и составляет  $62,1 \pm 0,9 \text{ ккал/моль}$ .

Растворимость озонида калия в жидким аммиаке определяли двумя методами. При изучении диаграммы состояния системы  $\text{NH}_3 - \text{KO}_3$  изотермическим и визуально-политермическим методами<sup>56</sup> установлено, что максимальное значение растворимости  $14,82 \text{ г}/100 \text{ г } \text{NH}_3$  достигается при  $-35^\circ$ . Определением давления пара насыщенных растворов озонида калия в жидким аммиаке установлено<sup>32</sup>, что растворимость  $\text{KO}_3$  при  $-63,5^\circ$  равна, примерно,  $12 \text{ г}/100 \text{ г } \text{NH}_3$ .

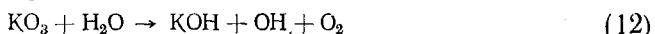
Озонид калия — сильнейший окислитель и содержит 46 вес. % активного кислорода. Он мгновенно реагирует с водой как при комнатной температуре, так и при  $0^\circ$ , выделяя кислород, через промежуточное образование радикала  $\text{OH}$ . В 1957 г. Казарновский, Липихин и Тихомиров<sup>57</sup>, изучая изотопный обмен между свободными гидроксильными радикалами и водой, предложили следующий механизм реакции (5):



При этом по реакции (11) превращается в  $\text{H}_2\text{O}_2$  не более 15% гидроксильных радикалов.

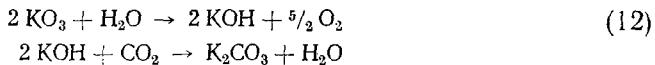
Была исследована при  $0^\circ$  реакция генерируемых озонидом калия гидроксильных радикалов с растворами перекиси водорода<sup>58</sup>. При внесении  $\text{KO}_3$  в воду наблюдается мгновенная реакция с выделением кислорода и образованием  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Степень использования  $\text{OH}$  на образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет 18—24 %. При переходе к растворам перекиси водорода образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  уменьшается и при  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,3 \text{ M}$  становится равным нулю.

Методом ЭПР была исследована смесь порошка озонида калия со льдом при медленном повышении температуры от  $-196$  до  $0^\circ$ <sup>59</sup>. При постепенном нагревании такой смеси до температуры немного ниже  $0^\circ$  наблюдается резкое уменьшение интенсивности сигнала и появление на фоне его узкого сигнала с  $g$ -фактором, равным 2,011. Авторы<sup>59</sup> считают, что обнаруженный сигнал, вероятно, принадлежит свободному гидроксиду, образующемуся при реакции озонида калия с водой:



Изучены реакции муравьиной и уксусной кислот с гидроксильными радикалами и молекулярным кислородом, генерируемым озонидом калия. Опыты при комнатной температуре с водными растворами муравьиной кислоты дали в качестве продуктов реакции углекислый газ, кислород и перекись водорода. При взаимодействии с безводной муравьиной кислотой образуются углекислый газ, кислород, окись углерода и водород<sup>60</sup>. С парами уксусной кислоты реакция протекает мгновенно, почти нацело, с голубым свечением. Основные продукты реакции  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и небольшое количество метана<sup>61</sup>. Озонид калия инертен по отношению к  $\text{F}_2\text{O}_3$ , растворенному во фреоне-13, в интервале температур от  $-183$  до  $103^\circ$ <sup>62</sup>. Более подробно изучено взаимодействие озонида калия с водяным паром и углекислым газом. В интервале температур  $0$ — $20^\circ$  озонид калия энергично взаимодействует с водяным паром с полным выделением активного кислорода и образованием дигидрата гидроокиси калия<sup>63</sup>. При  $+24^\circ$  и 50%-ной влажности гранулы озонида калия при действии водяного пара полностью разлагаются за 30 часов. За первые два часа удаляется 87% кислорода. Средняя скорость выделения кислорода во время активного периода  $10,9 \text{ мл/г/час}$ , но при той же температуре и 100%-ной влажности средняя скорость выделения кислорода  $29,6 \text{ мл/г/час}$ <sup>64</sup>.

Взаимодействие озонида калия с углекислым газом идет только в присутствии водяного пара через стадию полного гидролиза озонида с последующим образованием карбоната калия и его кристаллогидратов. Скорость выделения кислорода определяется скоростью диффузии водяного пара<sup>63, 94</sup>:



В отсутствие влаги реакция между  $\text{KO}_3$  и  $\text{CO}_2$  не идет. Присутствие бикарбоната калия в продуктах реакции определяется потенциометрическим титрованием кислотой. Легкое образование бикарбоната калия увеличивает перспективность использования озонида калия для жизнеобеспечения<sup>64</sup>.

Жданов и Звонкова<sup>12</sup> по рентгенограмме порошка нашли, что озонид калия имеет решетку, близкую к тетрагональной решетке азода калия  $\text{KN}_3$  с параметрами  $a=6,094$  и  $c=7,056 \text{ \AA}$ . Однако отсутствие на рентгенограмме важного отражения с индексом 121, по их данным не подтверждает предположение о линейной конфигурации иона  $\text{O}_3^-$ . Поэтому авторы<sup>12</sup>, считают, что симметрия  $\text{KO}_3$ , вероятно, ниже, чем симметрия  $\text{KN}_3$ . В свете новых данных по строению молекулы озона<sup>23</sup> было высказано предположение, что решетка  $\text{KO}_3$  может быть построена по другому типу. Как было указано выше, Смит<sup>23</sup> определил, что ион  $\text{O}_3^-$  не линейный, а уголковый с углом  $110 \pm 5^\circ$  и  $r=1,34 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Так как эти значения близки соответствующим данным для иона  $\text{NO}_2^-$ , для которого угол ( $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ ) равен  $115 \pm 4^\circ$ , а  $r=1,34 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , то Смит предположил, что структуры  $\text{KO}_3$  и  $\text{KNO}_2$  аналогичны. На основании соответствия рентгенографических данных ( $l$  и  $d$ ) для  $\text{KO}_3$  и  $\text{KNO}_2$  он считает вероятным, что  $\text{KO}_3$  имеет моноклинную ячейку типа  $\text{KNO}_2$  с такой же координацией.

Азаров и Корвин<sup>16</sup> показали, что озонид калия имеет объемноцентрированную тетрагональную ячейку с параметрами  $a=8,597 \pm 0,002$  Å и  $c=7,08 \pm 0,002$  Å; пространственная группа  $I4/mcm$ . На основании сходства интенсивностей отражения  $KO_3$  и  $KN_3$  они считают, что эти структуры являются производными структуры  $CsCl$ , где каждый ион  $N_3^-$  или  $O_3^-$  занимает позицию  $Cl^-$ , а  $K^+$  занимает позицию  $Cs^+$ . По координатам атомов они рассчитали, что ион  $O_3^-$  не линейный, а углковый с углом  $100^\circ$  и  $r=1,19$  Å.

#### 4. Озонид рубидия

Впервые озонид рубидия выделили в 1951 г. Никольский, Багдасарьян и Казарновский<sup>11</sup>. Реакцию между гидроокисью рубидия и озоном проводили при  $-30^\circ$  с последующей экстракцией жидким аммиаком. При испарении жидкого аммиака были выделены оранжевые мелкокристаллические препараты озонида рубидия с содержанием  $RbO_3$  от 55 до 66% (остальное  $RbOH$ ).

Большой процент примеси обусловлен значительной растворимостью  $RbOH$  в жидким аммиаке (при  $-40^\circ$  в 100 мл жидкого аммиака растворяется 0,9 г  $RbOH$ ).

В 1966 г. был получен озонид рубидия, содержащий 96,6% основного вещества<sup>65</sup>. Такое высокое содержание озонида рубидия удалось получить, применяя в качестве исходного продукта надперекись рубидия (93,3%), которая, в свою очередь, была получена распылением металлического рубидия в атмосфере кислорода и аргона при помощи специальной форсунки и аппаратуры, подробно описанных в работе<sup>66</sup>. Озонирование надперекиси рубидия проводили при  $0^\circ$  в течение 50 мин. в псевдоожженном слое, созданном током озонированного кислорода. Озонированная надперекись рубидия до экстракции содержала 70,5%  $RbO_3$ .

При комнатной температуре озонид рубидия медленно распадается по уравнению



Плотность озонида рубидия 2,75 г/см<sup>3</sup><sup>67</sup>. Поликристаллы  $RbO_3$  проявляют плеохроизм, в направлении наименьшего показателя преломления они окрашены в светло-желтый цвет, а в направлении наибольшего — в темно-коричневый;  $N_p=1,456$ ,  $N_m=1,576$  и  $N_g=1,750$ . Кристаллы озонида рубидия оптически двусочные.

Изучена растворимость озонида рубидия в жидким аммиаке в интервале температур от  $-48$  до  $-84^\circ$ . Система  $RbO_3 - NH_3$  относится к типу систем с простой эвтектикой при  $-82 \div -83^\circ$ . Эвтектика содержит 4,0%  $RbO_3$  (4,3 г  $RbO_3$  в 100 г  $NH_3$ )<sup>68</sup>.

#### 5. Озонид цезия

Литературные данные по синтезу озонида цезия до 1963 г. можно оценить лишь как поисковые, так как чистый озонид цезия до этого времени не был получен.

Исследуя взаимодействие озонированного кислорода с  $CsOH$ , Маншо и Кампшульте<sup>8</sup> заметили, что  $CsOH$  окрашивается в красный цвет и что окраска исчезает при нагревании до  $140 \div 160^\circ$ . Траубе<sup>6</sup> подверг озонированию тщательно обезвоженную  $CsOH$  при температурах от 20 до  $0^\circ$ . Окрашенный продукт разлагался водой с выделением 2% кислорода и с образованием незначительного количества перекиси водорода. При хра-

нении цезиевой щелочи на холоде окраска сохранялась в течение 14 суток. Окрашенный неустойчивый продукт эмпирического состава  $\text{CsOH}\cdot\text{O}$  получили Стреккер и Тинеман<sup>69</sup> при озонировании раствора металлического цезия в жидким аммиаке. Ввиду значительной растворимости  $\text{CsOH}$  в жидким аммиаке ( $1,0 \text{ г}/100 \text{ мл } \text{NH}_3$ ) наиболее чистый препарат, полученный авторами<sup>11</sup>, содержал 67,3%  $\text{CsO}_3$  и 31,2%  $\text{CsOH}$ .

Для получения чистого озонида цезия была использована реакция надперекиси цезия с озono-кислородной смесью в псевдоожженном слое при положительной температуре<sup>37, 48</sup> по методике, описанной в работе<sup>66</sup>. Надперекись цезия озонировалась в псевдоожженном слое током озono-кислородной смеси, содержащей до 8% озона. После экстракции жидким аммиаком был получен продукт с содержанием озонида цезия до 92,5%<sup>66</sup>. Озонид цезия весьма неустойчив по отношению к влаге и углекислому газу. Определение содержания озонида цезия в озонированной надперекиси и в самом озониде после экстракции жидким аммиаком проводили по анализу на активный кислород и  $\text{Cs}_2\text{O}$ <sup>48</sup>.

Для определения предела термической устойчивости озонида цезия и процессов, протекающих при его распаде, была снята кривая нагревания с дифференциальной записью на пирометре Курнакова<sup>70</sup>. Одновременно измеряли количество выделившегося при нагревании кислорода. Кривая нагревания характеризуется наличием двух эффектов. Экзотермический эффект, начинающийся при  $70^\circ$  с максимумом при  $100^\circ$ , соответствует распаду  $\text{CsO}_3$  до  $\text{CsO}_2$  и сопровождается выделением кислорода. Эндотермический эффект при  $408^\circ$  отвечает плавлению  $\text{CsO}_2$  с последующим разложением до окиси и выделением кислорода. Была измерена плотность и показатели преломления озонида цезия<sup>71</sup>. Кристаллы  $\text{CsO}_3$  в проходящем поляризованном свете окрашены в темно-вишневый цвет и обладают плеохроизмом. В направлении наименьшего показателя преломления они окрашены в светло-желтый цвет, в направлении наибольшего — в темно-вишневый цвет. В толстых слоях кристаллы почти полностью поглощают свет и становятся непрозрачными. Кристаллы принадлежат к средней категории, оптически одноосные, положительные. Показатели преломления имеют следующие значения:  $N_m = 1,523$ ,  $N_g = 1,69$ . Плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, равна  $3,19 \text{ г}/\text{см}^3$ ; рентгеновская плотность  $3,22 \text{ г}/\text{см}^3$ . Так же, как озониды натрия и калия, озонид цезия обладает наименьшей плотностью по сравнению с перекисью и надперекисью:

	$\text{Cs}_2\text{O}_2$	$\text{CsO}_2$	$\text{CsO}_3$	
$d_4^{20}$	4,47	3,80	3,19	

а в ряду озонидов наибольшей плотностью:

$\text{NaO}_3$	$\text{KO}_3$	$\text{RbO}_3$	$\text{CsO}_3$
$d_4^{20}$	1,6	1,99	3,19

Озонид цезия кристаллизуется в объемноцентрированной тетрагональной решетке с параметрами  $a = 9,75$  и  $c = 8,75 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,9$ <sup>26</sup>. Пространственная группа  $14/mcm$ .

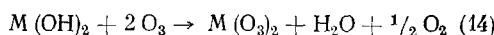
#### IV. ОЗОНИДЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вопрос об образовании озонидов щелочно-земельных металлов до недавнего времени оставался открытым.

Маншо и Кампшульте<sup>8</sup> отметили, что при взаимодействии озono-кислородной смеси, содержащей 8 вес.% озона, с окисями магния, стронция

и бария при комнатной температуре озон разлагался, а при  $-80^\circ$  окись бария резко окрашивалась в желтый цвет, окись кальция окрашивалась слабее, а окись магния — незначительно. Они высказали предположение, что эти окрашенные соединения являлись озонидами. Однако это предположение не было подтверждено ни данными химического анализа, ни другими методами. Блюменталь повторил опыты Маншо и Кампшульте и сообщил<sup>72</sup>, что образуется «какое-то» вещество, которое не обесцвечивает раствор перманганата калия, но выделяет иод из кислого раствора иодистого калия. Штрехер и Тинеман<sup>73</sup> подвергли окислению озона-кислородной смесью растворы металлического бария и кальция в жидком аммиаке. В случае кальция они получили осадок коричневого цвета, который полностью разложился при испарении аммиака и не был проанализирован. Этими данными исчерпываются прежние сведения о продуктах взаимодействия щелочно-земельных металлов с озоном.

Впервые озониды кальция, стронция и бария были синтезированы в 1966 г.<sup>74</sup>. В предположении, что реакция озона с гидроокисями щелочноземельных металлов подчиняется уравнению:



были оценены значения термодинамических функций этой реакции для гидроокисей кальция, стронция и бария<sup>74</sup>. Данные представлены в табл. 2.

Значения  $\Delta H_{298}^0$  образования озонидов из простых веществ оценены методом сравнительного расчета<sup>27</sup>. Показано<sup>74</sup>, что при озонировании гидроокисей кальция, стронция и бария при  $-100^\circ$  они окрашиваются в желтый цвет, причем интенсивность окраски возрастает в ряду  $Ca \rightarrow Ba$ .

Исследование полученных окрашенных осадков методом ЭПР при температуре жидкого азота показало наличие типичного спектра озонидиона со значением  $g = 2,01$ . Термическая стабильность полученных озонидов возрастает от кальция к барнию. Озонид кальция заметно разлагается при  $-35^\circ$ , озонид стронция несколько ниже  $0^\circ$  и озонид бария при  $0^\circ$ .

На основании исследования методом ЭПР можно утверждать, что окрашенные продукты, образующиеся при взаимодействии озона-кислородной смеси с твердыми гидроокисями щелочно-земельных металлов, являются озонидами, содержащими парамагнитный ион  $O_3^-$ .

#### V. ОЗОНИДЫ АММОНИЯ И ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

Способность к образованию озонидов характерна не только для щелочных и щелочно-земельных металлов, но также для аммония и его производных.

Маншо и Кампшульте<sup>8</sup> в 1907 г. впервые предсказали возможность существования озонида аммония. Они нашли, что при прохождении разбавленного озона через жидкий аммиак образуется темно-оранжевая окраска, которая сохраняется до того момента, пока жидкость не начнут нагревать. Они определили, что окраска наиболее интенсивна при  $-70^\circ$  и исчезает при  $-60^\circ$ . Штрехер и Тинеман<sup>7</sup> также наблюдали кратковременную окраску при пропускании разбавленного озона через жидкий

ТАБЛИЦА 2

Оценка значений энталпии образования озонидов щелочноземельных металлов из простых веществ и энталпии и свободной энергии реакции (14) ( $\pm 10$  ккал)

Соединение	$\Delta H_{298}^0$ из простых веществ	По реакции (14)	
		$\Delta H_{298}^0$	$\Delta F_{298}^0$
$Ca(O_3)_2$	-169	-69	-83
$Sr(O_3)_2$	-161	-68	-81
$Ba(O_3)_2$	-157	-67	-80

аммиак, хотя выделенный продукт в основном содержал нитрат аммония. Опыты, проведенные в лаборатории перекисных соединений ИОНХ по озонированию растворов металлического кальция в жидким аммиаке, показали, что растворы принимают ярко-оранжевую окраску, постепенно исчезающую при испарении аммиака<sup>75</sup>.

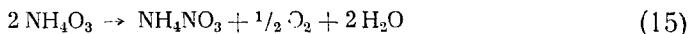
Впервые озонид аммония выделили в 1962 г. Соломон с сотр.<sup>76</sup> при озонировании жидкого аммиака при температуре ниже  $-100^{\circ}$ . Спектр поглощения раствора озонида аммиака в смеси с трифторметаном аналогичен спектру других озонидов. Применение растворителя было необ-

ТАБЛИЦА 3

Соединение	Значения g-фактора
KO <sub>3</sub>	2,0124
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2,0144
NH <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	2,0119

ходимо для того, чтобы сохранять раствор в жидким состоянии при низкой температуре, что требовалось для стабилизации озонида аммония. В спектре озонида аммония наблюдается пик при 450 мкм, характерный для озонид-иона. Кроме того, для идентификации озонида аммония были определены спектры ЭПР озонидов калия, тетраметиламмония и аммония. Во всех этих соединениях показано присутствие озонид-иона. Результаты представлены в табл. 3.

Озонид аммония стабилен лишь при температуре ниже  $-126^{\circ}$ . Его разложение протекает по уравнению



Херман и Жигер<sup>18</sup> также показали, что при температурах ниже  $-126^{\circ}$  озонид аммония начинает разлагаться и при  $-90^{\circ}$  разлагается полностью.

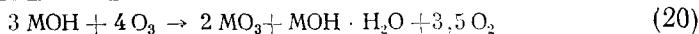
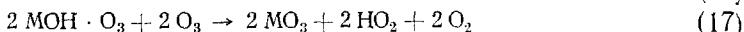
В 1929 г. Траубе и Кубир<sup>77</sup> обработали гидроокись тетраметиламмония озоном. Они получили красное вещество, которому приписали формулу  $(\text{CH}_3\text{NOH})_2 \cdot \text{O}_2$ .

Впервые озонид тетраметиламмония выделили и идентифицировали Соломон с сотр.<sup>78</sup>. Это соединение было получено озонированием гидрата окиси тетраметиламмония при  $25^{\circ}$ . Спектр поглощения раствора озонида тетраметиламмония в жидким аммиаке имеет максимум поглощения при 450 мкм, характерный для всех озонидов.

Озонид тетраметиламмония растворяется в жидким аммиаке при  $-63^{\circ}$  в количестве  $1,3 \pm 1 \text{ г}/100 \text{ г NH}_3$ . Он устойчив до  $25^{\circ}$ , при  $25^{\circ}$  полностью разлагается за 48 часов. Теплота образования  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{O}_3$  из простых веществ составляет  $49,5 \pm 4 \text{ ккал/моль}$ .

## VI. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНИДОВ

Образование озонидов щелочных металлов по схеме, предложенной Казарновским<sup>11, 79</sup>, идет через неустойчивый комплекс типа  $\text{M}^+\text{O}^-\text{H}^+\text{O}_3^-$  с дальнейшей реакцией с озоном:



В итоге образуется смесь озонида и моногидрата гидроокиси щелочного металла и одновременно большое количество озона превращается в кислород. Энергия активации KOH с озоном оценена в 3,1 ккал<sup>80</sup>.

Относительно приведенной схемы механизма образования озонидов щелочных металлов можно высказать следующие соображения. Предло-

женная схема основана на двух гипотезах: гипотезе образования неустойчивого комплекса гидроокисей натрия, калия, рубидия и цезия (но не лития) с молекулой озона  $\text{MOH} \cdot \text{O}_3$  (реакция 16) и на гипотезе участия в реакции образования озонидов этих элементов радикала  $\text{HO}_2$  (по реакции 17).

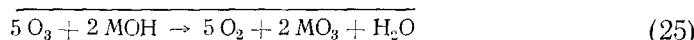
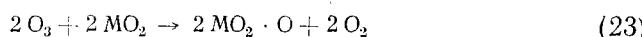
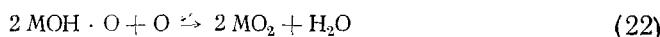
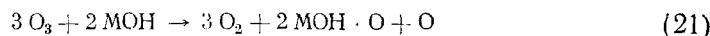
По уравнению (20) соотношение моногидрата металла к озониду составляет 1 : 2. Это значит, что при озонировании гидроокиси натрия содержание озонида должно быть равным 71 %, а при озонировании гидроокиси калия — 66,4 %. Однако показано, что в озонированной гидроокиси натрия обнаруживается не более 4—5 %  $\text{NaO}_3$ <sup>36, 81</sup>.

Это противоречие устранено в предложенной позднее схеме образования озонидов<sup>82</sup>.

Вероятно, реакция озонирования гидроокисей щелочных металлов идет, в основном, на поверхности твердых гидроокисей. Изотопный анализ кислорода озонида калия<sup>75</sup>, синтезированного из  $\text{K}^{18}\text{OH}$  природного состава, показал, что в образовании озонида участвует кислород гидроокиси.

Основываясь на том, что озонид калия образуется и по реакции  $\text{KO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{KO}_3 + \text{O}_2$  из надперекиси и озона<sup>11, 37, 83</sup>, и на данных<sup>80</sup> о катализитическом распаде озона на поверхности  $\text{KOH}$ , более вероятно, что ответственным за образование озонидов является атомный кислород.

Предлагаемый механизм образования озонидов<sup>82</sup> предусматривает последовательное протекание следующих реакций:



Реакция (21) подтверждена данными Шваба<sup>80</sup> и результатами, полученными при изучении процесса озонирования гидроокиси натрия<sup>36</sup>. Реакция (22) доказана при изучении взаимодействия  $\text{KOH}$  с атомным кислородом, генерируемым в тлеющем разряде<sup>84</sup>. Реакции (23) и (24) являются расщепленным выражением реакции (10). Суммарное уравнение (25) основывается на трех экспериментально доказанных промежуточных реакциях и находится в согласии с закономерностью распада озона, согласно которой из  $n$  молей озона должно образоваться  $n$  молей кислорода и  $n$  атомов кислорода.

\* \* \*

Приведенный в обзоре материал показывает, что за последнее время значительно возрос интерес к соединениям, относящимся к классу неорганических озонидов. Химия озонидов привлекает внимание исследователей как у нас, так и за рубежом.

Как видно, основные исследования посвящены вопросам синтеза, изучения структуры и физико-химических свойств озонидов. Очень мало работ касается изучения взаимодействия этих веществ с различными классами соединений: твердыми, жидкими, газообразными, неорганическими и органическими. Совершенно отсутствуют работы по стабилизации озонидов.

Изучение этих вопросов более полно характеризует новый класс соединений — озонидов и приблизит их практическое применение. На-

копление экспериментальных данных по изучению синтеза и свойств озонидов и механизмов их образования поможет понять механизм образования важных неорганических радикалов.

Неорганические озониды, как мощные окислители и источники кислорода — соединения очень перспективные, и дальнейшие углубленные исследования их синтеза и свойств, а также путей их стабилизации приведет к более широкому практическому их использованию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. F. Schonbein, J. prakt. Chem., **45**, 1, 469 (1866).
2. E. Würtz, Dictionnaire de Chimie pure et appl., **2**, 721 (1868).
3. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., **35**, 3038 (1902).
4. A. Bach, Ber., **35**, 2539 (1902).
5. W. Traube, Ber., **45**, 2201 (1912).
6. W. Traube, Ber., **49**, 1670 (1916).
7. W. Strecher, H. Thienemann, Ber., **53**, 2096 (1920).
8. W. Mancot, W. Kampschulte, Ber., **40**, 4984 (1907).
9. F. Fichter, W. Bladergroe, Helv. chim. acta, **10**, 549 (1927).
10. И. А. Казарновский, Г. П. Никольский, Т. А. Аблецова, ДАН, **64**, 69 (1949).
11. Г. П. Никольский, З. А. Багдасарьян, И. А. Казарновский, Там же, **77**, 69 (1951).
12. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, ЖФХ, **25**, 1, 100 (1951).
13. И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, Л. Н. Быкова, ДАН, **108**, 4 (1956).
14. Г. П. Никольский, Л. И. Казарновская, З. А. Багдасарьян, И. А. Казарновский, Там же, **72**, 4, 713 (1950).
15. B. Whaley, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **73**, 79 (1951).
16. L. V. Azagov, J. Corvin, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **49**, 1 (1963).
17. H. McLacklan, M. Symons, M. Townsend, J. Chem. Soc., **1959**, 952.
18. K. Negman, R. Giguere, Canad. J. Chem., **43**, 1746 (1965).
19. А. К. Пискунов, А. А. Маленков, З. А. Багдасарьян, Ж. экспер. теор. физики, **37**, 303 (1959).
20. J. E. Vennet, D. J. E. Ingram, D. Schonland, Proc. Phys. Soc., **A69**, 556 (1956).
21. J. A. Marshall, D. O. van Osterburg, Phys. Rev., **117**, 712 (1960).
22. L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 1956, стр. 354.
23. P. Smith, J. Phys. Chem., **60**, 1471 (1956).
24. R. W. Astrup, Acta Chem. Scand., **12**, 578 (1958).
25. H. C. Clark, A. Harsfield, M. Symons, J. Chem. Soc., **1961**, 7.
26. В. М. Бакулина и др., Ж. структ. химии, **7**, 851 (1966).
27. А. Х. Карапетянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
28. R. H. Wood, L. A. D'Grazio, J. Phys. Chem., **69**, 2562 (1965).
29. Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1959.
30. И. А. Казарновский, ДАН, **59**, 1 (1949).
31. J. J. Solomon, A. J. Kastagek, J. Phys. Chem., **64**, 168 (1960).
32. A. Kastagek, J. M. McMonagh, J. J. Solomon, Inorg. Chem., **1**, 3 (1962).
33. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. Н. Белевский, В. И. Климанов, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1411.
34. T. R. Griffith, K. A. Lott, M. Symons, Ann. chem., **31**, 1338 (1959).
35. С. А. Токарева, М. С. Добролюбова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 739.
36. С. А. Токарева, Исследование процесса озонирования гидроокиси натрия и изучение некоторых свойств озонида натрия, Кандид. диссерт., ИОНХ АН СССР, М., 1964.
37. И. И. Вольнов, Е. И. Соковнина, В. В. Матвеев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1127.
38. С. А. Токарева, Г. П. Пилипенко, Изв. АН СССР, сер. хим., **4**, 1964, 741.
39. В. И. Сокол, С. А. Токарева, Е. И. Соковнина, Там же, **1963**, 2220.
40. С. А. Токарева, Г. П. Пилипенко, Ж. анал. хим., **21**, 380 (1966).
41. В. Г. Кузнецов, С. А. Токарева, М. С. Добролюбова, Ж. неорг. химии, **7**, 967 (1962).
42. В. Г. Кузнецов, В. М. Бакулина, С. А. Токарева, А. Н. Зимина, Ж. структ. химии, **5**, 142 (1964).
43. В. Г. Карпенко, А. С. Потеряйко, сб. Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 193.

44. С. З. Макаров, Е. И. Соковнин, ДАН, **135**, 606 (1960).
45. N. A. Milas, S. M. Djotic, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3098 (1962).
46. N. A. Milas, S. M. Djotic, Chem. Ind., **1962**, 405.
47. M. Marshall, R. F. Bratton, Am. pat. 3 139 327 (June 30, 1964); C. A., **61**, 6658g (1964).
48. C. Bertoglio, T. Tulle-Soldi, Chim. e Ind., **48**, 18, 848 (1966).
49. E. Riesenfeld, B. Reinhold, Ber., **42**, 2930 (1909).
50. F. Mahieu, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 2.
51. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. И. Климанов, Г. П. Пилипенко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1267.
52. A. Chretien, M. Servigne, F. Mahieu, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 49.
53. A. W. Petrocelli, A. Capotosto, Ann. chem., **36**, 2509 (1964).
54. Е. И. Соковнин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 181.
55. И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, ДАН, **123**, 475 (1958).
56. С. З. Макаров, Е. И. Соковнин, Там же, **137**, 612 (1961).
57. И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, М. В. Тихомиров, Там же, **120**, 1038 (1958).
58. И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1332.
59. И. А. Казарновский, Первая Всес. Межвузовская конф. по озону. Тезисы докладов, Изд-во МГУ, 1960, стр. 24.
60. И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, Межвузовское совещ. по проблеме «Теория химического строения, кинетики и реакц. способности», Тезисы докладов, Рига, 1961, стр. 118.
61. И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, С. В. Козлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 956.
62. A. G. Streng, Chem. Rev., **63**, 620 (1963).
63. Т. П. Фирсовая и др., Изв. АН СССР, серия хим., **1967**, 973.
64. A. W. Petrocelli, The synthesis and utilization of low molecular weight osonids for air rawutilization poropos, NASA CR-135, Washington, 1964.
65. И. И. Вольнов, М. С. Добролюбова, А. Б. Ценципер, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1665.
66. И. И. Вольнов, В. В. Матвеев, Исследования в области химии и технологии минеральных солей, «Наука», М., 1965, стр. 304.
67. В. И. Сокол, М. С. Добролюбова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2561.
68. А. Б. Ценципер, М. С. Добролюбова, Ж. неорг. химии, **12**, 2740 (1967).
69. W. Stecker, H. Thiemann, Ber., **53**, 2105 (1920).
70. И. И. Вольнов, В. В. Матвеев, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1136.
71. В. И. Сокол, В. В. Матвеев, И. И. Вольнов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 2235.
72. M. Blumenthal, Roczn. Chem., **13**, 6 (1933); Bull. Inst. Acad. Pol. Sci., A, **543** (1935).
73. W. Stiegher, H. Tiemann, Ber., **40**, 4984 (1907).
74. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. Н. Белевский, Г. П. Пилипенко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 416.
75. И. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочно-земельных металлов, «Наука», М., 1964.
76. I. J. Solomon, K. Hattori, A. J. Kastagak, G. M. Platz, M. K. Klein, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1 (1962).
77. W. Traube, F. Kubier, Ber., **62B**, 809 (1929).
78. I. J. Solomon, A. J. Kastagak, J. M. McDonough, K. Hattori, J. Am. Chem. Soc., **82**, 21, 5640 (1960).
79. И. А. Казарновский, Восьмой Менделеевский съезд по чистой и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений. Изд. АН СССР, М., т. 1, 1959, стр. 18.
80. G. M. Schwab, G. Hartman, Ztschr. phys. Chem., **6**, 60 (1956).
81. С. А. Токарева, М. С. Добролюбова, С. З. Макаров, Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 188.
82. И. И. Вольнов, В. Н. Чамова, Е. И. Латышева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1183.
83. N. A. Milas, S. M. Djotic, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3088 (1962).
84. И. И. Вольнов, В. Н. Чамова, Е. И. Латышева, Е. Я. Филатов, Ж. неорг. хим., **12**, 2253 (1967).
85. И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, ЖФХ, **30**, 1429 (1956).
86. A. W. Petrocelli, R. V. Chiarenzelli, J. Chem. Educ., **11**, 557 (1962).
87. J. J. Heidt, V. R. Landi, J. Chem. Phys., **41**, 1, 176 (1964).