

УДК 546.214.1

ОЗОНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. А. Токарева

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.

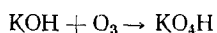
ОГЛАВЛЕНИЕ

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

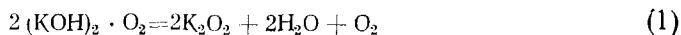
Еще в середине XIX века некоторые исследователи^{1, 2} заметили, что гидроокиси щелочных металлов реагируют с озоном, образуя окрашенные продукты, природа которых не была установлена. Однако исследования в этой области, проведенные до 1949 года, носили в основном качественный характер.

Байер и Виллигер³ высказали предположение, что окрашенные продукты взаимодействия озона с КОН и RbОН являются солями гипотетической озоновой кислоты H₂O₄. Бах⁴ считал, что реакция озона с гидроокисью калия протекает по уравнению:

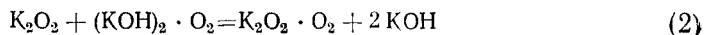


Первая попытка исследовать природу озонидов относится к 1912 г. Траубе⁵ показал, что в продуктах реакции озона с КОН, кроме двух высших окислов калия K₂O₂ и K₂O₄ и непрореагировавшей гидроокиси калия, содержится небольшое количество вещества, окрашенного в оранжевый цвет. Это вещество при комнатной температуре медленно разлагалось до K₂O₄. Траубе предположил, что K₂O₄ является продуктом распада высшей окиси калия, названной им «озонатом».

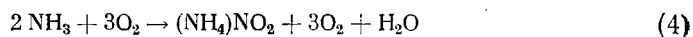
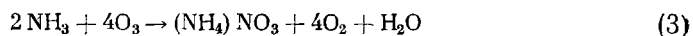
В более поздней работе Траубе⁶ пытался определить количество кислорода, которое выделяется при разложении «озоната» калия. Он рассматривал «озонат» калия как соединение, в котором молекула кислорода присоединена побочными валентностями к одной или двум молекулам КОН, т. е. КОН·O₂ или (КОН)₂·O₂. По мнению Траубе, эти формулы подчеркивают способность озонидов выделять молекулярный кислород при взаимодействии с водой. Переход озонида калия в тетраоксид он представлял как реакцию, идущую в две стадии: в первой стадии протекает 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 Тинеман⁷ изучали взаимодействие озона с чистыми металлами, растворенными в жидком аммиаке. При введении озона в синий раствор калия в жидком аммиаке первоначально образовывалась белая масса, затем синяя окраска исчезала и появлялся темно-коричневый осадок и темно-оранжевый раствор. 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 Кампшульте⁸. 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 Тинеман⁷ показали, что при взаимодействии озона с жидким аммиаком образуются нитраты и нитриты по следующим реакциям:



Авторы⁷ наблюдали, что при пропускании озона через жидкий аммиак появляется интенсивная оранжевая окраска раствора, которая быстро исчезает при испарении аммиака. Это же явление наблюдали Маншо и Кампшульте⁸. Штрехер и Тинеман предположили, что здесь так же, как и в случае щелочей, образуется неустойчивое соединение аммиака, которое легко переходит в NH_4NO_3 и NH_4NO_2 .

В 1927 г. Фихтер и Бладергроен⁹ опубликовали результаты исследований, в которых «озонид калия» был получен при прохождении фтора через концентрированный раствор КОН при -20° . Полученные препараты были окрашены в коричневый цвет. Фихтер и Бладергроен 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 (K_2O_4) и кислых (KHO_4) солей. Позже эти соединения рассматривали как молекулярные соединения кислорода с одной или двумя молекулами щелочи $\text{KOH} \dots \text{O}_2$ или $(\text{KOH})_2 \dots \text{O}_2$.

Современный интерес к химии неорганических озонидов вызван работами Казарновского с сотр.¹⁰⁻¹⁴, в которых впервые была показана возможность выделения озонидов щелочных металлов в кристаллическом состоянии. Были получены кристаллические KO_3 — чистой $\sim 91\%$, незначительное количество NaO_3 — чистотой до 90% , RbO_3 и CsO_3 — чистотой до 66% .

II. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОЗОНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Наличие молекулярного иона O_3^- в озонидах установлено магнитными ¹⁰, рентгеноструктурными ^{12, 16} измерениями и подтверждено методом спектrophотометрии ^{17, 18} и электронного парамагнитного резонанса ¹⁷⁻²¹.

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

По данным Полинга ²², длина связи O—O равна 1,35 Å и угол между атомами кислорода $\angle OOO$ равен 108°. Смит ²³, исходя из угловой формы молекулы O_3 с углом между связями (O—O—O), равным $116 \pm 0,5^\circ$ и расстоянием O—O $r = 1,278 \pm 0,002$ Å, экстраполяцией нашел, что ион O_3^- так же, как и озон не линейный, а с углом, равным $110 \pm 5^\circ$ и расстоянием $r = 1,34 \pm 0,05$ Å, что хорошо согласуется с данными Полинга. Рентгенографическое исследование ¹⁶ показало, что ион O_3^- имеет угловую конфигурацию с $\angle OOO = 100^\circ$ и $r = 1,19$ Å, что хорошо согласуется с данными Хермана и Жигера ¹⁸, которые на основании ИК-спектра озонида аммония определили длину связи O—O в ионе O_3^- , равную 1,22 Å. В работе ¹⁸ 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 ^{24, 25}.

Пискунов, Маленков, Багдасарьян ¹⁹ при исследовании образцов озонида калия методом ЭПР при комнатной температуре и температуре жидкого азота подтвердили данные Беннета ²⁰ и Маршала ²¹. 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 ¹⁹. 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, Багдасарьян и Казарновский оценили значения теплот образования озонидов щелочных металлов ¹¹, исходя из известной теплоты образования $KO_3 = -62,1$ ккал/моль ¹⁴ 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 ^{16, 26}. Автором настоящей статьи также была оценена теплота образования озонидов щелочных металлов из простых веществ методом сравнительного расчета, описанного в работе ²⁷. Первоначально было проверено, подчиняется ли зависимость свойств соединений элементов первой группы линейному уравнению. Для сравнения

ТАБЛИЦА 1

Теплота образования озонидов щелочных металлов¹¹

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

* Данные, взятые автором¹¹ из справочника²⁹.** Значение, полученное из экспериментальных данных¹⁴.*** Оценено авторами²⁸.

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

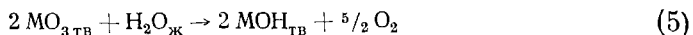
Вуд и Оразно²⁸ методом экстраполяции оценили энергию решетки озонида лития в 215 ± 10 ккал/моль и из этого значения рассчитали теплоту образования озонида лития LiO₃, равную -63 ± 15 ккал/моль. Они же оценили абсолютную энтропию и свободную энергию образования LiO₃, равную 60 энтр. ед. и 45 ккал/моль соответственно.

Казарновский с сотр.¹⁴, используя кристаллографические данные Жданова и Звонковой¹², рассчитали энергию решетки KO₃, равную 149 ккал/моль. Зная энергию решетки и теплоту образования KO₃, они оценили значение сродства молекулы озона к электрону в 66,5 ккал/моль. Эта величина в три раза больше, чем у молекулы кислорода ($E_{O_2} = 22$ ккал/моль³⁰).

Авторы²⁸ оценили значение сродства молекулы озона к электрону в 44 ± 10 ккал/моль и сродство электрона к молекуле кислорода = 14,9 ккал/моль. Эти значения значительно ниже, чем значения, данные в работах^{14, 30}. Кроме того, Вуд и Оразно²⁸ оценили теплоту образования газообразного озонид-иона $\Delta H(O_3^-)_r = -11 \pm 10$ ккал/моль.

Соломон и Какмарек³¹ показали, что спектр в видимой области растворов озонидов щелочных металлов в жидком 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

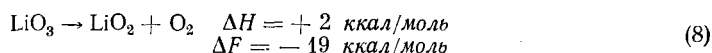
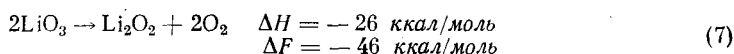
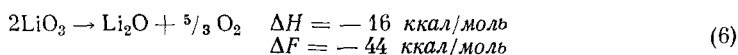
Озонид лития в чистом виде не получен, но известен его тетрааммиакат Li(NH₃)₄·O₃. Тетрааммиакат синтезирован³² взаимодействием озono-кислородной смеси, содержащей 3% озона, с гидроокисью лития, увлажненной жидким аммиаком (отношение LiOH:NH₃ 5:0,2) при -112° . Озонированная гидроокись подвергалась экстракции жидким ам-

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

За несколько месяцев до появления работы³² автор настоящей статьи провела опыты по синтезу озонида лития из гидроокиси лития и перекиси лития³³. Озонирование проводилось при -110° , 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 Li^+ ($0,60 \text{ \AA}$). Комплексный ион $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$, обладающий большим размером, чем Li^+ , способен соединяться с малоустойчивым ионом O_3^- .

Вуд и Оразно²⁸ оценили энергию решетки LiO_3 , равную 215 ± 10 ккал/моль. Теплота образования LiO_3 , рассчитанная из этого значения, равна -63 ± 15 ккал/моль. Авторы²⁸ оценили абсолютную энтропию LiO_3 в 20 энтр. ед., энтропию и свободную энергию образования LiO_3 в 60 энтр. ед. и 45 ккал/моль соответственно и на основании этих данных рассчитали энтальпию и свободную энергию следующих реакций:



2. Озонид натрия

Озонид натрия впервые выделили Никольский, Багдасарьян и Казарновский¹¹ в 1951 г. При изучении взаимодействия обезвоженной порошкообразной гидроокиси натрия (98,2%) с озono-кислородной смесью (8–9% O_3) при температуре от -50 до -60° авторы¹¹ 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 мелкокристаллический продукт темно-красного цвета с содержанием озонида натрия до 90%, NaOH 2–3% и H_2O 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 данным¹¹, заканчивается за 53 часа.

Одновременно с работой¹¹ Фолей и Кляйнберг¹⁵ исследовали природу продуктов реакции озона с гидроокисями щелочных металлов. Авторы¹⁵ подтвердили данные¹¹ о том, что при озонировании NaOH при -60° образуется желтое вещество, растворимое в жидком аммиаке. Кроме того, авторы¹⁵ озонировали гидроокись натрия при комнатной температуре, и показали, что полученный желтый продукт нерастворим в жидком 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 Тоунсенд¹⁷ 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 жидком аммиаке, а озонированная щелочь была устойчива в течение нескольких часов при хранении в закрытых трубках.

Грифит, Лот и Симонс³⁴, исследовав УФ-спектры (200—600 мμ) гидроокиси натрия, озонированной при комнатной температуре, показали, что полученные ими спектры идентичны со спектрами, полученными для раствора озонида калия в жидком аммиаке. На основании этих данных они предположили, что озонид натрия образуется и при положительной температуре. Установлено также^{15, 35}, что при озонировании гидроокиси натрия как при комнатной, так и при отрицательной температурах, наряду с озонидом образуется надперекись NaO_2 .

Как видно, данные по синтезу и свойствам озонида натрия противоречивы. Никольский, Багдасарьян и Казарновский¹¹ выделили озонид натрия, синтезированный при -60° , растворимый в жидком аммиаке и нестабильный при комнатной температуре. Фолей, Кляйнберг¹⁵ и другие исследователи^{17, 34} 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. Авторы¹⁵ 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 жидком аммиаке, что мало убедительно.

Позже была доказана возможность образования озонида натрия как при положительной, так и при отрицательной температурах³⁶. 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 исследования³⁶ по получению озонида натрия через

надперекись натрия показали, что, как и в случае калия и цезия³⁷, реакция $\text{MO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_3 + \text{O}_2$ возможна и для NaO_2 . Но процесс озонирования надперекиси натрия имеет только познавательное значение для объяснения механизма озонирования, из-за низкого выхода озонида и трудности проведения процесса³⁶.

Дифференциально-термический анализ озонида натрия³⁸ 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 натрия³⁸, проведенное с помощью 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 NaO_3 при температурах -20 и -10° идет до образования NaO_2 . При температурах выше 0° термическое разложение озонида натрия сопровождается взаимодействием образующейся NaO_2 с кристаллизационной водой, присутствующей в озониде натрия, и идет до образования NaOH . При температурах -20 и -10° вода в реакцию не вступает. Значение плотности³⁰ NaO_3 лежит в пределах $1,56\text{--}1,60 \text{ г/см}^3$. 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 навески прямым путем исключалось ввиду чрезвычайной неустойчивости озонида натрия при комнатной температуре. Поэтому была специально разработана методика анализа озонида натрия⁴⁰, которую впоследствии применяли для анализа других нестойких озонидов.

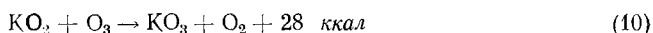
В предварительном рентгенографическом исследовании⁴¹ озониду натрия ориентировочно приписана тетрагональная ячейка с параметрами $a = 10,43 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,660$. В дальнейшей работе⁵² эти значения были уточнены. Индексирование рентгенограмм посредством кривых Хэлла дало 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 Аблецова¹⁰ взаимодействием озон-кислородной смеси с гидроокисью калия при отрицательных температурах с последующей экстракцией жидким аммиаком. Полученные препараты содержали до 83—88% KO_3 и в виде основной примеси КОН. 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 $+5^\circ$ ⁴³ и $+40^\circ$ ⁴⁴. Наилучший выход озонида калия достигался при проведении реакции озонирования пылевидной КОН в псевдоожигенном слое^{43, 44}. В работе⁴⁴ 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^{45, 46}. При озонировании *трет.*-бутилата и *трет.*-пербутилата калия образуется KO_3 , соответственно с выходом ~ 10 и 40% . Однако выделить озонид из озонированных алкоголятов жидким аммиаком не удастся, так как алкоголяты тоже растворяются в жидком аммиаке^{45, 46}. Кроме того, озонид калия может быть получен при озонировании надперекиси калия^{37, 45, 47, 48}. Исследования, проведенные в лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР³⁷ на основании оценки теплового эффекта реакции



показали, что озонид калия образуется при озонировании KO_2 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^{9, 17, 49}. Среди методов синтеза озонида калия большой интерес представляет озонирование суспензии KOH ⁵⁰ и особенно суспензии KO_2 во фреонах⁵¹. Как известно, выход озонида калия при озонировании KOH по методу, предложенному Казарновским и сотр.¹⁰, и при озонировании надперекиси калия в псевдооживленном слое, созданном током озонированного кислорода³⁷, не превышает $5\text{--}9\%$. 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.

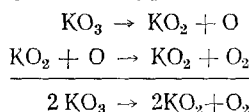
В качестве растворителя озона был применен фреон-12⁵², который обладает избирательной способностью по отношению к озono-кислородной смеси, растворяя лишь озон; кроме того, он инертен к KO_2 и KO_3 . В работе⁵¹ показано, что при озонировании надперекиси калия, суспендированной во фреоне-12, получается озонированный продукт с содержанием до 80% KO_3 , без применения экстракции жидким аммиаком. Анализ озонида калия проводили по методике, описанной в работе⁵³. 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 методом¹³ показало, что эта реакция протекает по уравнению $2\text{KO}_3 \rightarrow 2\text{KO}_2 + \text{O}_2$ и характеризуется следующими термодинамическими параметрами $\Delta H_{298}^\circ = -11,6 \text{ ккал}$, $\Delta S_{298}^\circ = 33 \text{ энтр. ед.}$, $\Delta F_{298}^\circ = -21,6 \text{ ккал}$.

Диссоциация озонида калия — реакция необратимая. Реакция распада KO_3 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 $22\text{--}23 \text{ ккал/моль}$. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)¹⁹ показано, что распад KO_3 при 22° в интервале времени $2\text{--}7$ суток идет приблизительно по экспоненциальному закону с постоянной времени $0,02 \text{ час}^{-1}$. Методом дифференциально-термического анализа⁵⁴ установлено, что предел термической устойчивости озонида калия лежит при $60 \pm 2^\circ$. При этой темпера-

туре KO_3 нацело превращается в KO_2 . Для выяснения механизма распада озонида калия были проведены магнитные измерения⁵⁵, которые проводили при комнатной температуре и при 0° . 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 KO_3 и KO_2 .

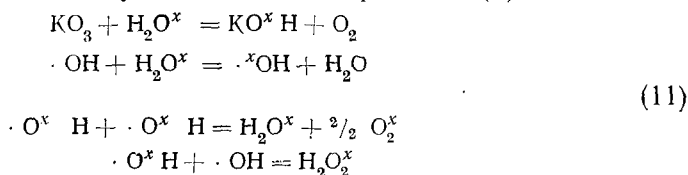
В начале распада содержание кислорода в твердой фазе возрастает, проходит через максимум при степени распада озонида калия $\sim 60\%$ и затем падает до нуля при 100% -ном распаде. Оба основных элементарных акта при распаде озонида калия на надперекись калия и кислород могут быть выражены следующими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



Плотность озонида калия $1,990 \text{ г/см}^3$ ³⁹. По внешнему виду поликристаллы озонида калия не обладают спаянностью, зерна бесформенны и проявляют плеохроизм, что заметили еще Азаров и Корвин¹⁶. 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: $N_p = 1,391$, $N_g = 1,670$. Теплота образования KO_3 была определена путем измерения его теплоты растворения в разбавленной серной кислоте¹⁴ и составляет $62,1 \pm 0,9 \text{ ккал/моль}$.

Растворимость озонида калия в жидком аммиаке определяли двумя методами. При изучении диаграммы состояния системы $\text{NH}_3 - \text{KO}_3$ изотермическим и визуально-политермическим методами⁵⁶ установлено, что максимальное значение растворимости $14,82 \text{ г/100 г NH}_3$ достигается при -35° . Определением давления пара насыщенных растворов озонида калия в жидком аммиаке установлено³², что растворимость KO_3 при $-63,5^\circ$ равна, примерно, 12 г/100 г NH_3 .

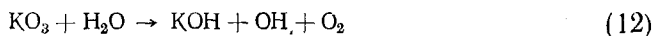
Озонид калия — сильнейший окислитель и содержит 46 вес. % активного кислорода. Он мгновенно реагирует с водой как при комнатной температуре, так и при 0° , выделяя кислород, через промежуточное образование радикала OH . В 1957 г. Казарновский, Липихин и Тихомиров⁵⁷, изучая изотопный обмен между свободными гидроксильными радикалами и водой, предложили следующий механизм реакции (5):



При этом по реакции (11) превращается в H_2O_2 не более 15% гидроксильных радикалов.

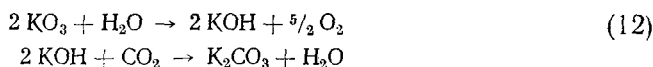
Была исследована при 0° реакция генерируемых озонидом калия гидроксильных радикалов с растворами перекиси водорода⁵⁸. При внесении KO_3 в воду наблюдается мгновенная реакция с выделением кислорода и образованием KOH и H_2O_2 . Степень использования OH на образование H_2O_2 составляет $18-24\%$. При переходе к растворам перекиси водорода образование H_2O_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° ⁵⁹. При постепенном нагревании такой смеси до температуры немного ниже 0° наблюдается резкое уменьшение интенсивности сигнала и появление на фоне его узкого сигнала с g -фактором, равным 2,011. Авторы⁵⁹ считают, что обнаруженный сигнал, вероятно, принадлежит свободному гидроксилу, 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 водород⁶⁰. С парами уксусной кислоты реакция протекает мгновенно, почти нацело, с голубым свечением. Основные продукты реакции CO_2 , CO , H_2 , H_2O и небольшое количество метана⁶¹. Озонид калия инертен по отношению к F_2O_3 , растворенному во фреоне-13, в интервале температур от -183 до 103° ⁶². Более подробно изучено взаимодействие озонида калия с водяным паром и углекислым газом. В интервале температур 0 — 20° озонид калия энергично взаимодействует с водяным паром с полным выделением активного кислорода и образованием дигидрата гидроокиси калия⁶³. 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 мл/г/час, но при той же температуре и 100%-ной влажности средняя скорость выделения кислорода 29,6 мл/г/час⁶⁴.

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^{63, 94}:



В отсутствие влаги реакция между KO_3 и CO_2 не идет. Присутствие бикарбоната калия в продуктах реакции определяется потенциометрическим титрованием кислотой. Легкое образование бикарбоната калия увеличивает перспективность использования озонида калия для жизнеобеспечения⁶⁴.

Жданов и Звонкова¹² по рентгенограмме порошка нашли, что озонид калия имеет решетку, близкую к тетрагональной решетке азидата калия KN_3 с параметрами $a=6,094$ и $c=7,056$ Å. Однако отсутствие на рентгенограмме важного отражения с индексом 121, по их данным не подтверждает предположение о линейной конфигурации иона O_3^- . Поэтому авторы¹² считают, что симметрия KO_3 , вероятно, ниже, чем симметрия KN_3 . В свете новых данных по строению молекулы озона²³ было высказано предположение, что решетка KO_3 может быть построена по другому типу. Как было указано выше, Смит²³ определил, что ион O_3^- не линейный, а уголкового с углом $110 \pm 5^\circ$ и $r=1,34 \pm 0,05$ Å. Так как эти значения близки соответствующим данным для иона NO_2^- , для которого угол ($\text{O}-\text{N}-\text{O}$) равен $115 \pm 4^\circ$, а $r=1,34 \pm 0,03$ Å, то Смит предположил, что структуры KO_3 и KNO_2 аналогичны. На основании соответствия рентгенографических данных (l и d) для KO_3 и KNO_2 он считает вероятным, что KO_3 имеет моноклинную ячейку типа KNO_2 с такой же координацией.

Азаров и Корвин¹⁶ показали, что озонид калия имеет объемноцентрированную тетрагональную ячейку с параметрами $a=8,597\pm0,002$ Å и $c=7,08\pm0,002$ 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 угловой с углом 100° и $r=1,19$ Å.

4. Озонид рубидия

Впервые озонид рубидия выделили в 1951 г. Никольский, Багдасарьян и Казарновский¹¹. Реакцию между гидроокисью рубидия и озоном проводили при -30° 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 жидком аммиаке (при -40° в 100 мл жидкого аммиака растворяется 0,9 г RbOH).

В 1966 г. был получен озонид рубидия, содержащий 96,6% основного вещества⁶⁵. 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 работе⁶⁶. Озонирование надперекиси рубидия проводили при 0° в течение 50 мин. в псевдооживленном 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 $2,75 \text{ г/см}^3$ ⁶⁷. 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 двуосные.

Изучена растворимость озонида рубидия в жидком аммиаке в интервале температур от -48 до -84° . Система $\text{RbO}_3 - \text{NH}_3$ 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)⁶⁸.

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 Кампшульте⁸ заметили, что CsOH окрашивается в красный цвет и что окраска исчезает при нагревании до $140-160^\circ$. Траубе⁶ подверг озонированию тщательно обезвоженную CsOH при температурах от 20 до 0° . 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 Тинеман⁶⁹ при озонировании раствора металлического цезия в жидком аммиаке. Ввиду значительной растворимости CsOH в жидком аммиаке (1,0 г/100 мл NH_3) наиболее чистый препарат, полученный авторами¹¹, содержал 67,3% CsO_3 и 31,2% CsOH .

Для получения чистого озонида цезия была использована реакция надперекиси цезия с озono-кислородной смесью в псевдоожигенном слое при положительной температуре^{37, 48} по методике, описанной в работе⁶⁶. Надперекись цезия озонировалась в псевдоожигенном слое током озono-кислородной смеси, содержащей до 8% озона. После экстракции жидким аммиаком был получен продукт с содержанием озонида цезия до 92,5%⁶⁶. 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 Cs_2O ⁴⁸.

Для определения предела термической устойчивости озонида цезия и процессов, протекающих при его распаде, была снята кривая нагревания с дифференциальной записью на пирометре Курнакова⁷⁰. Одновременно измеряли количество выделившегося при нагревании кислорода. Кривая нагревания характеризуется наличием двух эффектов. Экзотермический эффект, начинающийся при 70° с максимумом при 100°, соответствует распаду CsO_3 до CsO_2 и сопровождается выделением кислорода. Эндотермический эффект при 408° отвечает плавлению CsO_2 с последующим разложением до окиси и выделением кислорода. Была измерена плотность и показатели преломления озонида цезия⁷¹. Кристаллы 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 г/см³; рентгеновская плотность 3,22 г/см³. Так же, как озониды натрия и калия, озонид цезия обладает наименьшей плотностью по сравнению с перекисью и надперекисью:

$$\begin{array}{cccc} \text{Cs}_2\text{O}_2 & \text{CsO}_2 & \text{CsO}_3 & \\ d_4^{20} & 4,47 & 3,80 & 3,19 \end{array}$$

а в ряду озонидов наибольшей плотностью:

$$\begin{array}{cccc} \text{NaO}_3 & \text{KO}_3 & \text{RtO}_3 & \text{CsO}_3 \\ d_4^{20} & 1,6 & 1,99 & 2,75 & 3,19 \end{array}$$

Озонид цезия кристаллизуется в объемноцентрированной тетрагональной решетке с параметрами $a = 9,75$ и $c = 8,75$ Å, $c/a = 0,9$ ²⁶. Пространственная группа $I4/mcm$.

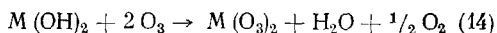
IV. ОЗОНИДЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Маншо и Кампшульте⁸ 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° 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 сообщил⁷², что образуется «какое-то» вещество, которое не обесцвечивает раствор перманганата калия, но выделяет иод из кислого раствора иодистого калия. Штрехер и Тинеман⁷³ подвергли окислению озono-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.⁷⁴ В предположении, что реакция озона с гидроокисями щелочноземельных металлов подчиняется уравнению:



были оценены значения термодинамических функций этой реакции для гидроокисей кальция, стронция и бария⁷⁴. Данные представлены в табл. 2.

Значения ΔH_{298}^0 образования озонидов из простых веществ оценены методом сравнительного расчета²⁷. Показано⁷⁴, что при озонировании гидроокисей кальция, стронция и бария при -100° 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 озонид-иона со значением $g=2,01$. Термическая стабильность полученных озонидов возрастает от кальция к барию. Озонид кальция заметно разлагается при -35° , озонид стронция несколько ниже 0° и озонид бария при 0° .

На основании исследования методом ЭПР можно утверждать, что окрашенные продукты, образующиеся при взаимодействии озono-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 Кампшульте⁸ 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 начнет нагревать. Они определили, что окраска наиболее интенсивна при -70° и исчезает при -60° . Штрехер и Тинеман⁷ также наблюдали кратковременную окраску при пропускании разбавленного озона через жидкий

ТАБЛИЦА 2

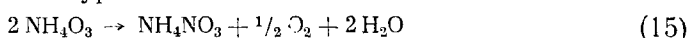
Оценка значений энтальпии образования озонидов щелочноземельных металлов из простых веществ и энтальпии и свободной энергии реакции (14) (± 10 ккал)

Соединение	ΔH_{298}^0 из простых веществ	По реакции (14)	
		ΔH_{298}^0	ΔF_{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 жидком аммиаке, показали, что растворы принимают ярко-оранжевую окраску, постепенно исчезающую при испарении аммиака⁷⁵.

Впервые озонид аммония выделили в 1962 г. Соломон с сотр.⁷⁶ при озонировании жидкого аммиака при температуре ниже -100° . Спектр поглощения раствора озонида аммиака в смеси с трифторметаном аналогичен спектру других озонидов. Применение растворителя было необходимо для того, чтобы сохранять раствор в жидком состоянии при низкой температуре, что требовалось для стабилизации озонида аммония. В спектре озонида аммония наблюдается лик 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° . Его разложение протекает по уравнению



Херман и Жигер¹⁸ также показали, что при температурах ниже -126° озонид аммония начинает разлагаться и при -90° разлагается полностью.

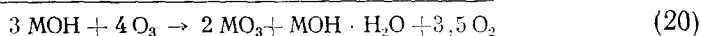
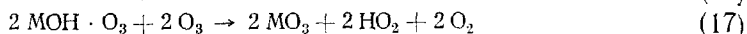
В 1929 г. Траубе и Кубир⁷⁷ обработали гидроокись тетраметиламмония озоном. Они получили красное вещество, которому приписали формулу $(\text{CH}_3\text{NOH})_2 \cdot \text{O}_2$.

Впервые озонид тетраметиламмония выделили и идентифицировали Соломон с сотр.⁷⁸ Это соединение было получено озонированием гидрата окиси тетраметиламмония при 25° . Спектр поглощения раствора озонида тетраметиламмония в жидком аммиаке имеет максимум поглощения при 450 мкм, характерный для всех озонидов.

Озонид тетраметиламмония растворяется в жидком аммиаке при -63° в количестве $1,3 \pm 1$ г/100 г NH_3 . Он устойчив до 25° , при 25° полностью разлагается за 48 часов. Теплота образования $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{O}_3$ из простых веществ составляет $49,5 \pm 4$ ккал/моль.

VI. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНИДОВ

Образование озонидов щелочных металлов по схеме, предложенной Казарновским^{11, 79}, 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 ккал⁸⁰.

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 HO_2 (по реакции 17).

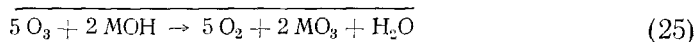
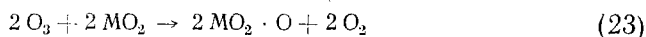
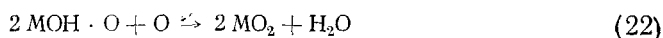
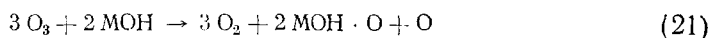
По уравнению (20) соотношение моногидрата металла к озониду составляет 1 : 2. Это значит, что при озонировании гидроокиси натрия содержание озонида должно быть равным 71 %, а при озонировании гидроокиси калия — 66,4 %. Однако показано, что в озонированной гидроокиси натрия обнаруживается не более 4—5 % NaO_3 ^{36, 81}.

Это противоречие устранено в предложенной позднее схеме образования озонидов⁸².

Вероятно, реакция озонирования гидроокисей щелочных металлов идет, в основном, на поверхности твердых гидроокисей. Изотопный анализ кислорода озонида калия⁷⁵, синтезированного из K^{18}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^{11, 27, 83}, и на данных⁸⁰ о каталитическом распаде озона на поверхности KOH , более вероятно, что ответственным за образование озонидов является атомный кислород.

Предлагаемый механизм образования озонидов⁸² предусматривает последовательное протекание следующих реакций:



Реакция (21) подтверждена данными Шваба⁸⁰ и результатами, полученными при изучении процесса озонирования гидроокиси натрия³⁶. Реакция (22) доказана при изучении взаимодействия KOH с атомным кислородом, генерируемым в тлеющем разряде⁸⁴. Реакции (23) и (24) являются расчлененным 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 охарактеризует 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. Manchot, W. Kampschulte, Ber., **40**, 4984 (1907).
9. F. Fichter, W. Bladergroen, 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. Azarov, 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. Herman, P. Giguere, Canad. J. Chem., **43**, 1746 (1965).
19. А. К. Пискунов, А. А. Маленков, З. А. Багдасарьян, Ж. exper. теор. физики, **37**, 303 (1959).
20. J. E. Bennet, 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. Asmussen, 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. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
28. R. H. Wood, L. A. D'Orazio, 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. Kasmarek, J. Phys. Chem., **64**, 168 (1960).
32. А. Касмарек, J. М. Момонough, 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. Соковнин, 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. Соковнин, 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. Diotic, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3093 (1962).
46. N. A. Milas, S. M. Diotic, Chem. Ind., **1962**, 405.
47. M. Marshall, R. F. Bratton, Ам. пат. 3 139 327 (June 30, 1964); С. А., **61**, 6658g (1964).
48. C. Bertoglio, T. Tulle-Soldi, Chim. e Ind., **48**, 18, 848 (1966).
49. E. Riesenfeld, B. Reinhold, Ber., **42**, 2980 (1909).
50. F. Mahieux, 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. Mahieux, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 49.
53. A. W. Petrocelli, A. Carotosto, App. 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. Фирсова 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 porpos, 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. Thienemann, 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. Blumental, Roczn. Chem., **13**, 6 (1933); Bull. Inst. Acad. Pol. Sci., A, 543 (1935).
73. W. Strecher, H. Thienemann, 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. Kasparek, G. M. Platz, M. K. Klein, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1 (1962).
77. W. Traube, F. Kyhbier, Ber., **62B**, 809 (1929).
78. I. J. Solomon, A. J. Kasparek, 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. Djotie, 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).

Ин-т общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова, АН СССР,
Москва