

УДК 541.459

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗЗРЕНИЯ НА ПРИРОДУ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. И. Вольнов

Обобщены литературные сведения о молекулярных анионах кислорода O_2^{2-} , O_2^- и O_3^- , характеризующих строение простых перекисных соединений: перекисей, надперекисей и озонидов. Кратко резюмированы основные работы, опубликованные за последние годы, посвященные строению комплексных перекисных соединений. Критически рассмотрена предложенная другими авторами номенклатура неорганических перекисных соединений и приведена схема классификации и номенклатуры, основанная на последних данных об их строении.

Библиография — 93 названия.

До недавнего времени для определения понятия «неорганическое перекисное соединение» считалось достаточным указать, что соединения, отвечающие этому понятию, характеризуются наличием пероксогруппы, так называемого «кислородного мостика».

Подробное изучение строения и свойств ряда соединений, отвечающих этому понятию, начатое в тридцатых годах настоящего столетия при деятельном участии советских ученых, показало, что термин «неорганическое перекисное соединение» применим к весьма обширному классу соединений и объединяет по крайней мере девять групп соединений, различающихся по характеру связи не только между «кислородным мостиком» и атомами элементов, образующих перекисное соединение, но также по характеру связи между атомами кислорода и в самом мостике.

Некоторые авторы, в том числе Гейн¹, склонны рассматривать все неорганические перекисные соединения как комплексные, разделяя их на три группы: полиокиси, пероксокислоты и пероксигидраты. Однако в группу полиокисей наряду с H_2O_2 , H_2O_3 и H_2O_4 эти авторы включают такие перекисные соединения, кристаллические решетки которых состоят из ионов металлов (преимущественно Ia и IIa подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева) и соответственно из молекулярных анионов O_2^{2-} (перекиси), O_2^- (надперекиси) и O_3^- (озониды).

Как было показано недавно², соединения такого типа, например Rb_2O_2 , в эвтектической смеси $LiNO_3-KNO_3$ нацело диссоциируют на ионы по схеме $M_2O_2 \rightarrow 2M^+ + O_2^{2-}$, а RbO_2 ³ — по схеме $RbO_2 \rightarrow Rb^+ + O_2^-$.

В нейтральной молекуле перекиси водорода H_2O_2 перекисный ион O_2^{2-} собственно не существует. Это означает, что атомы водорода не притягиваются в какой-либо значительной мере пероксогруппой за счет электростатических сил. Перекись водорода является первым членом в гомологическом ряду полиокисей водорода H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4 ..., молекулы которых подобно сульфам, образованы зигзагообразными цепями из атомов кислорода, соединенными ординарными связями длиной $\sim 1,5$ Å.

Изменение характера связи пероксо-группы при переходе от перекиси водорода к другим перекисным соединениям зависит в основном от

изменения электроотрицательности элемента, образующего перекисное соединение. Отрицательное значение энергии разрыва связи иона O_2^{2-} и значительная энергия, необходимая для завершения процесса $O_2 \rightarrow O_2^{2-}$, служит причиной того, что этот анион может быть стабилизирован только элементами, обладающими низкой электроотрицательностью (Li—Cs, Ca—Ba). В известной мере это относится и к ионам O_2^- и O_3^- .

В первом приближении можно утверждать, что связь атомов элементов, обладающих меньшей электроотрицательностью, чем водород, с «кислородным мостиком», образуемым вышеуказанными молекулярными анионами, преимущественно ионного типа. Перекисные соединения элементов, обладающих большей электроотрицательностью, чем водород, характеризуются наличием пероксо-группы (как таковой или в виде молекул H_2O_2 или радикалов HO_2). При этом пероксо-группа может вступать в соединения как в качестве бидентатного лиганда, так и в качестве «мостика».

Основываясь на различии в строении неорганических перекисных соединений, целесообразно при их классификации сохранить их разделение на простые и комплексные и выделять в особую группу полиоксид водорода, несмотря на явную генетическую связь H_2O_2 с перекисями металлов.

Для более глубокого понимания строения неорганических перекисных соединений необходимо несколько подробнее рассматривать электронное строение молекулярных анионов кислорода.

Молекулярные анионы кислорода. Чтобы представить себе электронное строение вышеуказанных молекулярных анионов необходимо вспомнить, что молекула кислорода обладает необычным строением, детали которого еще полностью не выяснены. Прежнее представление о структуре кислорода с двойной связью $O=O$, в которой электроны двух атомов кислорода завершают свой устойчивый октет, обмениваясь двумя электронами $[:\ddot{O}:\ddot{O}:]$, опровергается спектроскопическими и магнитны-

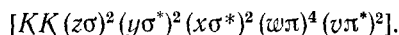
ми измерениями. Молекула кислорода парамагнитна. Парамагнетизм предусматривает наличие неспаренных электронов. Поэтому молекулу кислорода представляли себе как своеобразный бирадикал, строение ко-

торого можно было бы изобразить электронной схемой $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]$ с чет-

ным числом электронов (двенадцатью), но с одной ординарной связью и двумя ненасыщенными валентностями. Два электрона неспарены. Этим и обуславливается парамагнетизм молекулы кислорода. Против этой схемы говорит малая реакционная способность кислорода по сравнению с реакционной способностью свободных радикалов. Кроме того, экспериментальные данные показывают, что энергия диссоциации молекулы кислорода на атомы составляет 118 ккал/моль. Это значение намного превышает значение, необходимое для разрыва простой ковалентной связи. Отсюда вытекает, что в данном случае неспаренные электроны упрочняют связь между атомами кислорода. Этот особый случай трактуется^{4,5} как трехэлектронная связь. На основании этих представлений молекула кислорода в основном состоянии $^3\Sigma$, может быть приближенно

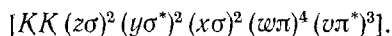
описана схемой $[:O \div :: O:]$ с одной ординарной и двумя трехэлектронными связями. Длина связи $O=O$ равна 1,207 Å⁶.

Методом молекулярных орбиталей (МО) строение молекулы кислорода может быть представлено схемой



Следовательно, в молекуле кислорода в основном состоянии имеются четыре связывающих электрона в избытке по сравнению с разрыхляющими электронами и порядок связи равен двум.

Присоединение одного электрона к молекуле кислорода приводит к образованию однозарядного отрицательного иона O_2^- , входящего в состав надперекисей. Электронное строение иона O_2^- может быть изображено схемой $[:\ddot{O}:\ddot{O}:]^{-5,7}$, а методом МО схемой



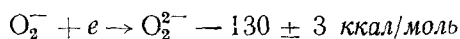
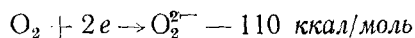
Электрон присоединяется к разрыхляющей орбитали и порядок связи уменьшается на $1/2$. Как видно, однозарядный отрицательный надперекисный ион обладает нечетным числом электронов (тринадцатью) с одной ординарной и одной трехэлектронной связью*. Это находится в согласии с наличием парамагнетизма и окраски перекисных соединений, содержащих этот ион. Более подробные сведения об электронном строении иона O_2^- в свободном состоянии и в решетке галогенидов щелочных металлов приведены в работе⁸.

Значение сродства электрона к молекуле кислорода $O_2 + O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$, определенное термохимическими методами⁹ равно $0,87 \pm 0,13$ эв, т. е. присоединение электрона к молекуле кислорода осуществляется с выигрышем энергии в 20 ± 3 ккал/моль. Однако значение $E_{O_2^-}$, определенное иными методами, гораздо ниже этой величины.

Значение энергии диссоциации иона O_2^- на O^- и O , из данных спектра комбинационного рассеяния KO_2 , оценено в $2,99$ эв, т. е. около 69 ккал/моль¹⁰. Следовательно, ион O_2^- менее прочен, чем молекула кислорода. Длина связи $O-O$ в ионе O_2^- больше, чем в молекуле кислорода. Ранее¹⁰ было принято значение $1,28$ Å, но последующие исследования показали, что оно лежит в пределах $1,82-1,35$ Å¹². Ион O_2^- представляет собой эллипсоид вращения, длина большей оси которого равна $4,55$ Å. Радиус каждого атома кислорода в O_2^- можно принять равным $1,59$ Å¹³. Большая полуось иона O_2^- равна, следовательно, $2,27$ Å, меньшая полуось (или поперечный радиус) равна $1,52$ Å⁷.

Спектр поглощения иона O_2^- в апротонном растворителе характеризуется наличием максимума при 240 мкм¹⁴.

Присоединение двух электронов к молекуле кислорода или одного электрона к иону O_2^- сопровождается не выделением, как в случае образования иона O_2^{2-} , а поглощением энергии



и образованием двухзарядного, отрицательного иона $O_2^{2-} - 15,16$, входящего в состав перекисей**.

* Аналогичное электронное строение имеет пернитридный ион $[:N::N:]^{3-}$.

** Приведенное в работе¹⁷ значение сродства двух электронов к молекуле кислорода — 175 ± 15 ккал/моль, полученное с помощью цикла Борна — Габера, исходя из приближенной оценки энергии решеток перекисей щелочно-земельных металлов, не точно.

В отличие от иона O_2^- , известного в свободном состоянии¹⁸ и способного к длительному существованию в апротонных растворителях¹⁹, ион O_2^{2-} известен лишь в кристаллических решетках перекисей, где он стабилизируется катионами элементов, обладающих большим радиусом. Возможно и появление иона O_2^{2-} в водном растворе: $H_2O_{2(ж)} \rightarrow 2H^+ + O_2^{2-} - 56 \text{ ккал/моль}$, но не в газовой фазе, так как в последнем случае образование O_2^{2-} сопровождается экзотермическим эффектом $H_2O_{2(газ)} \rightarrow 2H^+ + O_2^{2-} - 886 \text{ ккал/моль}$. Электронное строение O_2^{2-} может быть изображено схемой $[:\ddot{O} - \ddot{O}:]^{2-4.20*}$, а методом молекулярных орбиталей схемой

$$[KK(z\sigma)^2(y\sigma^*)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(u\pi^*)^4].$$

Присоединение двух электронов к разрыхляющей орбитали приводит к уменьшению порядка связи до единицы. Как видно, двухзарядный отрицательный перекисный ион обладает четным числом электронов (четырнадцатью) с одной ординарной связью. Это находится в согласии с диамагнетизмом и отсутствием окраски перекисных соединений, характеризующихся наличием этого иона. Энергия разрыва связи иона O_2^{2-} оценена в $-125 \text{ ккал/моль}^{21}$, а по данным²² — $53,4 \text{ ккал/моль}$. Следовательно, ион O_2^{2-} менее прочен чем ион O_2^- и чем молекула кислорода. Длина связи $O-O$ в ионе O_2^{2-} равна $1,40 \text{ \AA}$, т. е. больше чем в ионе O_2^- и в молекуле кислорода. Ион O_2^{2-} , как и ион O_2^- , представляет собой эллипсоид вращения, но с несколько менее вытянутой большой осью. Длина последней равна $4,19 \text{ \AA}$. Радиус каждого иона O^- в O_2^{2-} равен $1,35 \text{ \AA}$. Большая полуось иона O_2^{2-} равна, следовательно, $2,09 \text{ \AA}$. Меньшая полуось (или поперечный радиус) равна $1,23 \text{ \AA}^{21,23}$.

Схематическое изображение вероятного распределения электронов в трех перпендикулярных $2p$ -орбиталях, согласно квантово-механическому представлению об электронной структуре молекулы кислорода и ионов O_2^- и O_2^{2-} , представлено на рис. 1²⁴.

Чтобы представить себе электронное строение иона O_3^- необходимо вспомнить, что предложенное ранее строение озона $\begin{array}{c} :O: \\ :O:-:O: \end{array}$ находится в противоречии со значением энтальпии его образования, равной $+34,0 \text{ ккал/моль}$. Если принять это строение, то ΔH_{298} образования озона должна была бы равняться $77,9 \text{ ккал/моль}$. По Полингу^{4,6}, электронное строение молекулы озона можно изобразить схемой с восемнадцатью электронами (табл. 1). При этом строение одного из концевых атомов кислорода в молекуле озона напоминает строение атома фтора, завершившего образование своего октета путем деления одной пары электронов с соседним атомом кислорода. Такой атом можно рассматривать как отрицательный ион $:\ddot{O}^-$, образующий одну ковалентную связь. Центральный атом можно себе представить как положительный ион кислорода $:\ddot{O}^+$, образующий три ковалентные связи: одну простую с левым атомом кислорода и одну двойную с правым атомом кислорода. Угол при вершине равен, по данным²⁵, $116^\circ 4'$, а по данным²⁶ $127^\circ 3'$.

* Ион O_2^{2-} имеет структуру, изoeлектронную с молекулой фтора и аналогичную строению дисульфид-иона $[:\ddot{S}-\ddot{S}:]^{2-}$.

Для молекулы озона в табл. 1 приведены две структуры. Это означает, что два концевых атома кислорода эквивалентны. Применяя терминологию теории резонанса, можно сказать, что каждая связь в молекуле озона является гибридом между простой и двойной связью.

Присоединение одного электрона к молекуле озона сопровождается выделением энергии $O_3 + e \rightarrow O_3^- + 66,5 \text{ ккал/моль}^{25,27}$, или по более

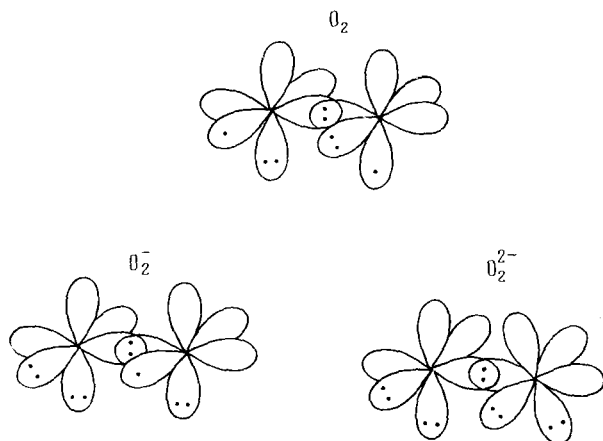


Рис. 1. Схематическое изображение вероятного распределения электронов в трех перпендикулярных $2p$ -орбиталях, согласно квантово-механическому представлению об электронной структуре молекулы кислорода и ионов O_2^- и O_2^{2-}

поздним данным $+44 \pm 10 \text{ ккал/моль}^{28}$, и образованием однозарядного отрицательного иона O_3^- , входящего в состав озонидов. Электронное строение иона O_3^- может быть изображено схемой, приведенной в табл. 1. Как видно, однозарядный отрицательный озонидный ион обладает нечетным числом электронов (девятнадцатью). Это находится в согласии с наличием парамагнетизма и окраски у соединений, содержащих этот анион. Энергия разрыва связи $O-O$ иона O_3^- неизвестна, но она, по-видимому, меньше энергии разрыва связи самой молекулы озона на $O_2 + O$. Последняя равна $25,1 \text{ ккал/моль}^9$. Следовательно, в ряду молекулярных

ТАБЛИЦА 1

Основные характеристики типов связи в молекулах кислорода, озона и их молекулярных анионов

Формула	Электронное строение	Длина связи $O-O$, Å	Энергия разрыва связи, ккал/моль	Сродство к электрону E , ккал/моль
O_2	$:O \equiv O:$	1,207	118	20 ± 3
O_2^-	$[:O \equiv O:]^-$	1,32—1,35	69	130 ± 3
O_2^{2-}	$[:O - O:]^{2-}$	1,49	-125	—
O_3	$\left\{ \begin{array}{c} :O: \quad :O: \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ :O: \quad :O: \end{array} \right\}$	1,278	25,1	44 ± 10
O_3^-	$\left\{ \begin{array}{c} :O: \quad :O: \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ :O: \quad :O: \end{array} \right\}^-$	(1,19—1,22)	—	—

анионов кислорода ион O_3^- наименее прочен, хотя по недостаточно надежным данным^{29, 30} длина связи $O-O$ в нем меньше, чем в других выше рассмотренных ионах и даже, чем в самой молекуле кислорода. Она равна 1,19—1,22 Å^{29, 30}, тогда как в озоне она равна 1,278 Å²⁵ или по более поздним данным²⁶ 1,260 Å. Угол при вершине иона O_3^- равен 100°²⁹.

В табл. 1 приведены основные характеристики типов связи в молекулах кислорода, озона и их молекулярных анионов.

Простые неорганические перекисные соединения. Неорганические перекисные соединения, кристаллические решетки которых характеризуются наличием рассмотренных выше анионов кислорода O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- , а также гидропероксильного аниона HO_2^- , следует причислить к простым.

Простые неорганические перекисные соединения могут быть разделены на четыре группы: 1) *перекиси*, кристаллическая решетка которых характеризуется наличием перекисных ионов O_2^{2-} , 2) *надперекиси*, включающие надперекисные ионы O_2^- , 3) *озониды*, включающие озонидные ионы O_3^- , 4) *гидроперекиси*.

В последних, с общей формулой ЭООН, кристаллическая решетка характеризуется наличием гидропероксильного иона HO_2^- . В этих соединениях пероксогруппа соединена ионной связью с атомами элемента Э и ковалентной связью — с атомами водорода. Ионная природа гидроперекисей экспериментально доказана лишь для соединения NH_4OON ^{31, 32}. Она подтверждается также тем, что перекись водорода является слабой кислотой с $K=[H^+]\cdot[HO_2^-]/H_2O_2=2,24\cdot 10^{-12}$.

Необходимо отметить, что некоторые гидроперекиси могут быть отнесены к пероксигидратам, другие — к пероксокислотам. Например, соединение $NaOON$ может быть представлено в виде пероксигидрата $Na_2O_2\cdot H_2O_2$, а соединение $(OH)_3TiOON$ можно рассматривать как пероксокислоту.

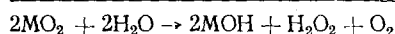
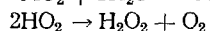
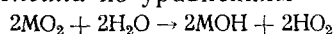
К комплексным перекисным соединениям, которые будут детально охарактеризованы в следующем параграфе, следует отнести те, в которых пероксогруппа соединена с атомами элемента, образующего перекисное соединение, координационной связью за счет π -связывающих орбиталей иона O_2^{2-} . К комплексным перекисным соединениям относятся также гидраты перекисей, аддукты перекисей и солей с перекисью водорода и соединения, содержащие во внутренней сфере молекулы H_2O_2 или радикалы HO_2 .

Характерным свойством перекисных соединений как простых, так и комплексных, является способность образовывать перекись водорода при взаимодействии с разбавленными растворами кислот, а также легко выделять кислород в активной форме при термическом разложении или при действии воды и других химических агентов. Выделяемый перекисью сверхокисный кислород принято называть «активным». Другие неорганические соединения, способные быть источником кислорода, как, например, нитраты, хлораты, перхлораты, перманганаты и некоторые окислы³³ не выделяют кислород при действии воды, а только при нагревании при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Бихромат калия, двуокись марганца и двуокись свинца выделяют кислород лишь при взаимодействии с концентрированными растворами серной кислоты.

Различие характера связи между атомами кислорода в «мостике» перекисей и гидроперекисей, надперекисей и озонидов, отчетливо проявляется при гидролизе. Перекиси и гидроперекиси гидролизуются по

уравнениям $M_2O_2 + H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2$ и $MOOH + H_2O \rightarrow MOH + H_2O_2$ (где М — металл), с образованием перекиси водорода, количественно титруемой перманганатометрически в кислой среде. Образование перекиси водорода при гидролизе перекисей и гидроперекисей указывает на явную генетическую связь между этими соединениями и перекисью водорода. Поэтому перекиси и гидроперекиси издавна рассматриваются как дву- и однозамещенные соли перекиси водорода.

Надперекиси гидролизуются с образованием промежуточного радикала HO_2 , гидропероксила по уравнениям



Вследствие этого $2/3$ активного кислорода, которые составляют «надперекисный кислород», выделяются в виде O_2 и определяются газометрически, а $1/3$ активного кислорода, которая составляет «перекисный кислород», выделяется в виде H_2O_2 и титруется перманганатометрически в кислой среде. Озониды гидролизуются без образования H_2O_2 , по уравнению $MO_3 + H_2O \rightarrow MOH + OH + O_2$.

Из реакций, протекающих при гидролизе надперекисей и озонидов явна, отмеченная Казарновским, генетическая связь между надперекисями и радикалом H_2O и между озонидами и гипотетическим радикалом HO_3 — гидроозонилем³⁴.

Термин перекись введен в русскую номенклатуру Д. И. Менделеевым, который, подчеркивая отсутствие подобия в реакциях перекисей MO_2 и солеобразующих окисей того же состава, писал, что «понятие о перекисях лишено определенности, если к числу их относить не только H_2O_2 , Na_2O_2 и BaO_2 , но и MnO_2 и Pb_2O_2 »³⁵. Такая неопределенность господствовала в определениях «перекиси», приведенных в учебниках Гесса³⁶ и Щеглова³⁷. К сожалению, некоторые современные химики у нас и за рубежом продолжают в своих статьях называть перекисями окиси четырехвалентных свинца и марганца, молекула которых характеризуется наличием окисного иона O^{2-} , с электронным строением $[: \ddot{O} :]^{2-}$. Также неправильно называют перекисью окись азота N_2O_4 , в молекуле которой пероксогруппа отсутствует, а кислород ковалентно связан с азотом.

Основным признаком для отличия перекисей от окисей типа MO_2 , является реакция с разбавленными кислотами. Первые, как упоминалось выше, образуют H_2O_2 , вторые — выделяют, например, из хлористоводородной кислоты хлор.

Термин гидроперекись принят в нашей литературе как перевод с немецкого *Hydroperoxyd*³⁸.

Термин надперекись введен в русскую номенклатуру в 1948 г.³⁹ и является более удачным по сравнению с ранее принятым «тетраокись»⁴⁰, поскольку было доказано^{4,7}, что в молекуле этих соединений ион O_4^{2-} отсутствует. Термин надперекись прочно вошел в русскую химическую номенклатуру⁴¹⁻⁴³. В 1947 г. для этих соединений был предложен термин «диоксид»⁴⁴, как в немецкой номенклатуре⁴⁵, и в более позднее время — термин «супероксид»⁴⁶, как перевод с английского *superoxide*, предложенного Нейманом⁴⁷. Последний термин был в 1953 г.⁴⁸ принят в английской, французской (*superoxide*) немецкой (*Superoxid*) и итальянской (*superossido*) номенклатуре, но в 1957 г. Международный Союз по чистой и прикладной химии утвердил для этих соединений названия *hyperoxide* и *hyperoxyde*^{49,50}, на основании предложенного Реми⁵¹ термина *Hyperoxyd* для немецкой номенклатуры. Если эти названия оправ-

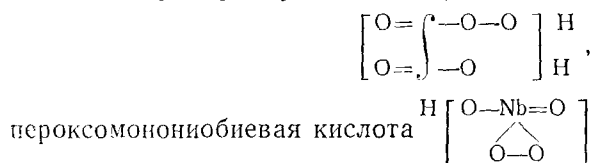
даны тем, что на вышеуказанных языках окись названа: oxide, oxyde, Oxyd, ossido, а перекись: peroxide, peroxyde, Peroxyd, perossido, то для русской номенклатуры термины: «супероксид» и «гипероксид» ничем не оправданы, так как для обозначения более низких степеней окисления общеприняты термины «окись» и «перекись»⁵², а не оксид и пероксид, как предлагают некоторые авторы⁵³⁻⁵⁶. Кроме того, латинской приставке

super и греческой приставке υπερ в русском языке соответствует приставка «над». Поэтому можно считать термин «надперекись» вполне приемлемым*. Исходя, очевидно, из этих же соображений был предложен термин «надокись»⁵². Однако этот термин близок по смыслу к термину перекись и не раскрывает того факта, что соединения, о которых идет речь, по содержанию активного кислорода превосходит перекись. Совершенно неудачно предложение⁵⁶ о применении термина «супероксид» для обозначения перекисей типа M_2O_2 .

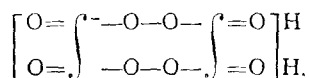
Термин «неорганический озонид» введен Казарновским⁵⁷ и принят Международным Союзом по чистой и прикладной химии^{49,50}.

Комплексные перекисные соединения могут быть разделены на пять групп:

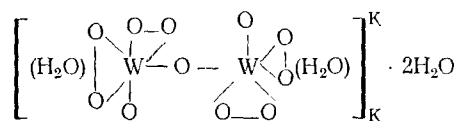
1. Пероксокислоты и их соли, в которых пероксогруппа** входит в состав комплексного аниона. Известны одноядерные пероксокислоты и их соли, например, пероксомоносерная кислота



и многоядерные пероксокислоты и их соли. В этих соединениях координирующими являются в большинстве случаев атомы элементов IV—VI групп периодической системы — неметаллов C, N, P, S или металлов Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W. В многоядерных пероксокислотах, образуемых неметаллами, атомы координирующего элемента соединены между собой пероксогруппой, как, например, в пероксодисерной кислоте



В многоядерных пероксокислотах, образуемых переходными элементами, связь между атомами координирующего элемента осуществляется через один атом кислорода, как, например, в тетрапероксовольфраме^{59, 60} или тетрапероксомолибдате калия⁶¹:



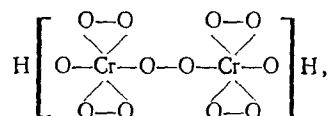
Пероксогруппы связаны отдельно двумя ковалентными π -связями «сбоку» каждого атома координирующего элемента. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ в соединении вольфрама 1,50 Å⁶⁰, а в соединении молибдена

* Если термин «оксид», предложенный авторами проектов русской номенклатуры^{53, 54} и Казарновским⁵⁵, будет утвержден, то высказанные замечания относительно термина «супероксид» отпадут, а термины «перекись» и «гидроперекись» должны быть заменены терминами «пероксид» и «гидропероксид».

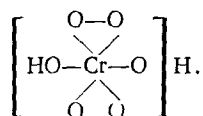
** На XXII съезде Международного союза по чистой и прикладной химии⁵⁸ взамен термина «пероксогруппа» принят термин «пероксидогруппа».

1,48 Å⁶¹. Таким же строением, обладают перекисные комплексы титана⁶², в которых длина связи О—О 1,45 Å.

Наличие связи между атомами координирующего элемента через «кислородный мостик» в многоядерных в пероксокислотах некоторых других переходных элементов представлялось спорным. Например, до недавнего времени⁶³ считалось, что существуют многоядерные пероксохроматы состава $M_2[Cr_2O_{12}]$, которым приписывали формулу пентапероксодихромовой кислоты



но по более поздним данным^{64,65} для этих соединений установлена одноядерная структура дипероксомоногидроксооксохромовой кислоты:

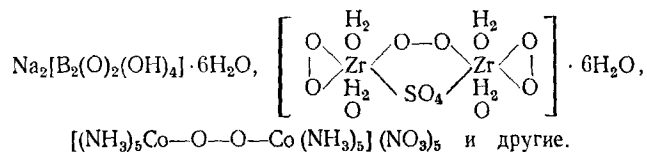


Длина связи О—О в производных пероксокислот хрома 1,40—1,47 Å⁶⁵. Длина связи О—О в производных пероксокислот неметаллов, например, в соединениях $(NH_4)_2S_2O_8$ и $Cs_2S_2O_8$ равна 1,46 Å⁶⁶.

2. *Перекисные комплексы, не являющиеся пероксокислотами или их производными.* Они также делятся на одно- и многоядерные. Одноядерные могут быть представлены соединениями, содержащими во внутренней сфере пероксогруппу, например, $M_2[Nb(O-O)Cl_5]$, $M_2[Mo(O-O)_2OCl_4]$. Соединения такого типа могут быть объединены в подгруппу пероксокомплексов. Следует отметить, что в то время как оксогруппа выступает всегда как монодентатный лиганд, пероксогруппа, благодаря большой длине связи О—О может выступать как бидентатный лиганд и способствовать получению соединений с координационным числом семь и особенно восемь. Эта возможность убывает в рядах $Cr < Mo \approx W$ и $V < Nb \approx Ta$. Возможность сосуществования пероксолиганда и других лигандов вокруг центрального атома комплексного соединения зависит как от природы центрального атома, так и от условий среды, в которой осуществляется синтез соединения. Она зависит от рН раствора и от окислительно-восстановительных свойств ионов, принимающих участие в реакции.

Одноядерные перекисные комплексы могут быть также представлены соединениями, включающими во внутренней сфере молекулы перекиси водорода, как, например, $[Fe(H_2O)_5(H_2O_2)]^{3+}$. Соединения такого типа составляют подгруппу *пергидрокомплексов*. Наконец, во внутренней сфере могут быть координированы гидропероксильные радикалы, как, например, $K_3[Co(CN)_5OOH]$. Соединения такого типа составляют подгруппу *гидропероксокомплексов*.

Примером многоядерных перекисных комплексов, не являющихся пероксокислотами, могут служить соединения типа



Длина связи в первом соединении равна $1,47 \text{ \AA}$ ⁶⁷, в последнем $1,45 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ⁶⁸. В отличие от производных двухъядерных пероксокислот переходных элементов, в этих соединениях связь между атомами металла осуществляется через «кислородный мостик».

Известный интерес представляют сравнительно недавно открытые комплексные перекисные соединения, образуемые присоединением кислорода к некоторым реакционноспособным комплексам d^8 , d^{10} иридия, родия, платины, палладия, никеля. Для иридия, например, выделен комплекс $\text{IrO}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh})_2$ ⁶⁹⁻⁷¹, в котором расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно $1,30 \pm 0,003 \text{ \AA}$, т. е. близко к расстоянию $\text{O}-\text{O}$ в анионе O_2^- . Однако соединение это, как и все подобные, диамагнитно. Интересно отметить, что длина связи $\text{O}-\text{O}$ в подобных комплексах иридия и способность к присоединению кислорода растет по мере того, как другие лиганды более способны к потере электронов. Например, в иодидном комплексе $\text{IrO}_2\text{I}(\text{CO})(\text{PPh})_2$ расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно $1,51 \text{ \AA}$, т. е. близко к расстоянию $\text{O}-\text{O}$ в анионе O_2^- , а в фосфидном хелатокомплексе $\text{IrO}_2(\text{PAr}_2)_4$ равно $1,66 \text{ \AA}$, т. е. оно на $0,17 \text{ \AA}$ длиннее, чем в молекулярном анионе O_2^- . Причину этому увеличению длины связи $\text{O}-\text{O}$ следует искать, по-видимому, в том, что в этих

соединениях связь металл — кислород π -типа $(\text{L})_n\text{M} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \parallel \\ \searrow \text{O} \end{array}$ ⁷². В этом типе

связи можно ожидать перехода π -электронов от донора (кислорода) к свободным d -орбиталям металла по схеме рис. 2, а, а также перехода d -электронов металла на разрыхляющую орбиталь донора по схеме рис. 2, б. В сумме наблюдается переход электронов от связывающей к разрыхляющей орбитали донора посредством металла. Это находит свое выражение в уменьшении значения энергии связи и, следовательно, в увеличении ее длины. Чем сильнее донор связан с металлом, тем больше длина связи.

Наиболее важным свойством этих комплексов является способность окислять субстраты в необычно мягких условиях⁷³.

3. *Гидраты перекисей* — аддукты перекисей с кристаллизационной водой, например $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

4. *Пероксигидраты* — молекулярные соединения, подобные кристаллогидратам, содержащие кристаллизационную перекись водорода, например $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Аналогия между пероксигидратами перекисей и кристаллогидратами не строгая. В первых молекулы перекиси водорода соединены с ионами O_2^{2-} перекисей сильными водородными связями, образуя бесконечные ионы. Пероксигидраты перекисей близки по своей природе к соединениям типа $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ⁷⁴. Молекулярные соединения с H_2O_2 образуют также аммиак и некоторые органические соединения, обладающие свойствами оснований.

5. *Гидраты пероксигидратов* — молекулярные соединения, содержащие и кристаллизационную воду и кристаллизационную перекись водорода, например $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Термин «пероксокислота» соответствует английскому термину pero-

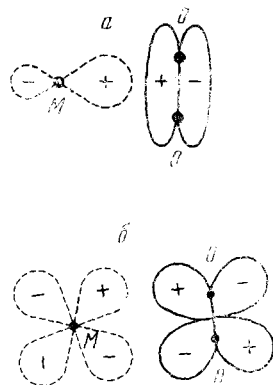


Рис. 2. а — Переход π -электронов от донора (кислорода) к свободным d -орбиталям металла, б — переход d -электронов металла на разрыхляющую орбиталь донора

hoacid, рекомендованному Международным союзом по чистой и прикладной химии⁴⁸. Необходимость введения в русскую номенклатуру этого термина, взамен ранее принятого «надкислота», предложенного Д. И. Менделеевым⁷⁵, продиктована следующими соображениями.

Соединение $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, например, в настоящее время в русской номенклатуре обозначается как надсерная кислота. Для обозначения кислородных кислот серы приняты термины «серная» и «сернистая кислота». Этими терминами подчеркивается, что в первом соединении сера находится в шестивалентном состоянии, а во втором — в четырехвалентном. Термин «надсерная кислота» невольно ассоциируется с представлением, что в этом соединении сера обладает валентностью выше шести, что не соответствует действительности. Кроме того, соединение H_2SO_5 названо в настоящее время мононадсерной кислотой. Вполне логично было бы думать, как справедливо указывает автор статьи⁷⁶, что приставка «моно» указывает на число пероксогрупп в соединении, иначе, она должна была бы писаться вторым слогом — надмоносерная. На самом же деле в приведенном примере «моно» указывает на число атомов серы. Соединение $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ содержит, как и предыдущие, одну пероксогруппу, но два атома серы, однако, в ее названии (надсерная) это не отражается. Применение терминов «пероксомоносерная» и «пероксодисерная» для обозначения соединений H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ снимает это несоответствие. Если в какой-либо другой пероксокислоте число пероксогрупп больше единицы, как, например, в пероксохромовой кислоте H_3CrO_8 , где их четыре, то следует ее обозначить как тетрапероксомонохромовую кислоту.

В отношении номенклатуры солей пероксокислот следует отметить, что сохранившиеся в химической литературе названия: персульфаты, перкарбонаты, пербораты и т. д. весьма неудачны и приводят к неправильному представлению об их сходстве с солями некоторых кислородсодержащих кислот, как перхлораты, перманганаты, перренаты и т. д., где префикс «пер» указывает лишь высшую степень окисления элемента, а не наличие пероксогруппы. Некоторые соли кислородсодержащих кислот — перхлораты и перманганаты, например, тоже являются источниками кислорода при термическом разложении. Однако их распад, в отличие от распада производных пероксокислот, протекает с изменением валентности элемента, образующего эти соединения. Например, если при термическом разложении пероксодисульфата калия по уравнению $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 + 0,5\text{O}_2$ сера сохраняет в продуктах распада валентность, равную шести, то при термическом разложении перхлората или перманганата калия по уравнениям $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ и $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ в продуктах распада хлор из семивалентного состояния переходит в одновалентное, а марганец из семивалентного — в шести- и четырехвалентное состояние. Для солей пероксокислот правильны термины: пероксосульфаты, пероксокарбонаты и т. д. Что касается «перборатов» то они, по данным их кристаллической структуры⁶⁷ ИК-спектроскопии и ЯМР⁷⁷ и магнитных измерений^{78,79} могут быть разделены на две группы: содержащие воду могут быть обозначены как дипероксодибортетрагидрокси-соли, а безводные — как пероксобораты.

Общий термин перекисные комплексы не вызывает сомнений. Термин пероксигидрат также рекомендован Международным союзом по чистой и прикладной химии⁴⁸. Его следует предпочитать термину «пергидрат»⁹⁰, и термину «гидропероксат», предложенному американскими учеными⁸¹.

Различие в характере связи между «кислородным мостиком» и элементом, образующим перекисное соединение в пероксокислотах и их солях, по сравнению с перекисями, надперекисями и озонидами, также проявляется при гидролизе. При гидролизе, например, пероксодисерной

кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или пероксодисерных солей образуется сначала пероксомоносерная кислота H_2SO_5 , без образования перекиси водорода по уравнению $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$, а затем пероксомоносерная кислота по уравнению $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ дает перекись водорода. Однако при комнатной температуре гидролиз проходит очень медленно и со значительными потерями активного кислорода. Хотя при нагревании скорость превращения и возрастает, но одновременно возрастает количество выделяющегося кислорода. Вследствие этого количественное определение активного кислорода в этих соединениях неосуществимо перманганатометрическим методом и проводится иодометрически.

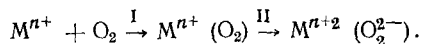
Перекисные комплексы, не являющиеся пероксокислотами или производными пероксокислот, в большинстве случаев гидролизуются с образованием перекиси водорода, но некоторые многоядерные перекисные комплексы, как, например, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ весьма устойчивы по отношению к воде и лишь в кислой среде дают H_2O_2 .

При взаимодействии пероксигидратов с водой кристаллизационная перекись водорода переходит в раствор и может быть определена количественно перманганатометрически в кислой среде.

Особый интерес представляет новый класс перекисей — металлоорганические, в состав которых входят один или несколько атомов металла, перекисные группы и органические остатки⁸². Например Si, Ge, Sn, Pb способны образовывать симметричные перекиси типа R_3MOOMR_3 , в которых связь между атомами элемента осуществляется через «кислородный мостик».

В табл. 2 приведена схема классификации и номенклатуры неорганических перекисных соединений, предложенная автором этой статьи⁸³⁻⁸⁵ и дополненная с учетом последних данных об их строении.

Способы синтеза для каждой из приведенных в табл. 2 групп перекисных соединений различны. Гидроперекиси синтезируют преимущественно через алкоголяты в безводной среде. Синтез перекисей осуществляется при взаимодействии окисей с кислородом или через растворы гидроокисей и перекиси водорода. Надперекиси синтезируют преимущественно через металлы, сжиганием их в атмосфере кислорода при нормальном давлении, а также действием кислорода на перекиси при нормальном или повышенном давлении. Озоны получают взаимодействием озона с гидроокисями или надперекисями, с последующей экстракцией жидким аммиаком. Пероксокислоты и соли пероксокислот типических элементов синтезируют преимущественно электролитическим путем. Синтез пероксокислот переходных элементов и их солей осуществляется через растворы кислородсодержащих кислот этих элементов и растворы перекиси водорода. Перекисные комплексы, не являющиеся производными пероксокислот, получают в основном с помощью растворов перекиси водорода, но в ряде случаев и окислением молекулярным кислородом. Присоединение молекулярного кислорода к координирующему элементу в соединениях некоторых переходных металлов схематических можно изображать следующим образом:



По схеме I образуются обратимые кислородоносители, по схеме II образуются необратимо перекисные комплексы, где металл переходит в более высокое валентное состояние, а в случае двухъядерных комплексов — μ -пероксосоединения.

Пероксигидраты и гидраты пероксигидратов получают исключительно с помощью растворов перекиси водорода. Металлоорганические соедине-

ТАБЛИЦА 2

Классификация и номенклатура неорганических перекисных соединений

Тип	Группа		Формула
Простые	Полиокиси водорода		H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4
	{ Гидроперекиси		$M^I OOH$
	{ Перекиси		$M_2^I O_2$
	{ Надперекиси		$M^I O_2$
	{ Озониды		$M^I O_3$
Комплексные	{ Пероксокислоты и их соли	Одноядерные	$[Э^{IV}O_4]^{2-}; [Э^V O_5]^{3-}; [Э^{VI}O_6]^{4-}; [Э^{VI}O_8]^{2-}$
		{ Многоядерные	$[O_2Э^{IV}-O-O-Э^{IV}O_2]^{2-}; [O_3Э^V-O-O-Э^V O_3]^{4-};$
			$[O_3Э^{VI}-O-O-Э^{VI}O_3]^{2-}$
		Оксомостииковые	$[(O-O)_2OЭ^{VI}-O-Э^{VI}O(O-O)_2]^{2-}$
	{ Перекисные комплексы	Одноядерные	$[M(O-O)_x(L)_y]^n$
		Пероксо-	$[M(H_2O_2)_x(L)_y]^n$
		Пергидро-	
		Гидропероксо-	$[M(HO_2)_x(L)_y]^n$
	{ Многоядерные		$[(L)_yMO-OM(L)_y]^n$
	{ Гидраты перекисей		$M_2^I O_2 \cdot xH_2O$
Металлоорганические	{ Пероксигидраты	Перекисей	$M_2^I O_2 \cdot xH_2O_2$
		Солей	$M_n^I ЭO_m \cdot x \cdot H_2O_2$
	{ Гидраты пероксигидратов	Перекисей	$M_2^I O_2 \cdot xH_2O_2 \cdot yH_2O$
		Солей	$M_n^I ЭO_m \cdot x \cdot H_2O_2 \cdot yH_2O$
	{ Гидроперекиси		$R_n M(OOH)_m$
	{ Замещенные гидроперекиси		$K_n M(OOR)_m; M(OOR)_n$
	{ Перекиси	Гомеорадикальные	$R_n MOOMR_n$
		Гетерорадикальные	$R_n MOOMR_n^1$
		Гетероэлементарные	$R_n MOOCR_n$

М — металл, Э — элемент, L — лиганд, R — органический радикал,

ния при взаимодействии с перекисными или при окислении молекулярным кислородом образуют металлопероксоорганические соединения.

Различие в строении неорганических перекисных соединений обуславливает различие их физических свойств и реакционной способности и, следовательно, возможность их применения в самых разнообразных условиях.

Вышеприведенные данные о коренном различии между молекулярными анионами кислорода, а также различное состояние пероксогруппы в комплексных перекисных соединениях, служит доказательством того, что нельзя характеризовать неорганические перекисные соединения, ограничиваясь словами: «это соединения, включающие кислородный мостик». Дополнительным доказательством неполноценности этого определения является расшифровка структуры соединения F_2O_2 , неправильно названного¹⁵ перекисью фтора. Установлено^{86, 87}, что во фториде кислорода F_2O_2 атомы фтора соединены «кислородным мостиком» $O-O$, хотя это соединение не проявляет свойств перекисей. Длина связи $O-O$ в этом соединении 1,22 Å мало отличается от длины связи в молекуле кислорода. При соприкосновении со льдом F_2O_2 (т. пл. 64,3°) взрывает с выделением кислорода⁸⁸. Энергия разрыва связи F_2O_2 на $2OF$ составляет $62,3 \pm 20$ ккал/моль⁸⁹.

Не являются перекисями и так называемые диоксигенильные соединения, включающие ион O_2^+ , как, например, соединения $O_2^+[PtF_6]^{-90}$ и $O_2^+[BF_4]^{-91}$.

Образование иона O_2^+ сопровождается выделением 286 ккал/моль; энергия диссоциации на $O^+ + O$ составляет $153,48 \pm 0,05$ ккал/моль⁹². Межатомное расстояние в молекулярном ионе O_2^+ , который образуется при удалении одного электрона с уровня π^* понижено до 1,1227 Å по сравнению с 1,2074 Å в молекуле кислорода, в то время как при образовании перекисных анионов это расстояние, как отмечалось выше, увеличивается вследствие введения дополнительных электронов на тот же уровень⁹³.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hein, *Chemische Koordination Lehre*, Leipzig, Hirzel Verlag, 1950, стр. 131.
2. A. Chretien, P. Allamagny, *C. r.*, **260**, 1425 (1965).
3. P. Allamagny, *Rev. Chim. Min.*, **2**, 645, (1965).
4. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат, М., 1947, стр. 330.
5. Л. Паулинг, *Общая химия*, ИЛ, М., 1964.
6. L. Pauling, *The nature of chemical bond*. Ythaca, New York, Cornell Univ. Press, 1960, стр. 354.
7. В. В. Касаточкин, В. Н. Котов, *ЖФХ*, **8**, 320 (1936); *ДАН*, **47**, 199 (1945).
8. H. R. Zeller и др., *Helv. Phys. Acta*, **40**, 845, 873 (1967).
9. В. И. Веденеев и др., *Энергия разрыва химической связи*, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 207.
10. J. A. Creighton, E. R. Lippincott, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1779 (1964).
11. A. P. Altschuller, Там же, **28**, 1254 (1958).
12. F. Halverson, *Phys. and Chem. of solids*, **23**, 207 (1962).
13. N. G. Vannerberg, В книге: *Progress in inorganic chemistry*, Ed. by F. A. Cotton, v. 4, Intersc. Publ., N. Y., 1962, стр. 137.
14. G. Czapski, B. Halperin, *Israel J. Chem.*, **5**, 185 (1967).
15. С. А. Шукарев, *Лекции по общему курсу химии*. т. 2, Изд-во ЛГУ, Л., 1964, стр. 103.
16. К. Б. Яцимирский, *Изв. Вузов, Химия, и химич. технол.*, **2**, 481 (1959).
17. А. В. Веденеев и др., *ЖФХ*, **26**, 1808 (1952).
18. A. Barton, *Phys. Rev.*, **26**, 360 (1925).
19. M. Prover, B. White, *Chem. Comm.* 1965, 183; *Electrochim. Acta*, **11**, 1061 (1966); *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 816; *Chem. Ing. Techn.*, **42**, 185 (1970).
20. J. D. Bernai, E. Dyatlova и др., *Ztschr. Krystall.*, **92**, 344 (1935).
21. D. G. Tuck, *J. Inorg. Nucl. chem.*, **26**, 1528 (1964).

22. М. М. Павлюченко, Т. И. Попова, ДАН БССР, 7, 156 (1963).
23. H. Foerpl, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **291**, 49 (1957).
24. N. G. Vannerberg, The formation and structure of peroxycompounds of group IIa and IIb elements, Goeteborg, Upsala, Almqvist, 1959.
25. R. Trambarulo, *J. Chem. Phys.*, **21**, 851 (1953).
26. R. Hughes, Там же, **24**, 131 (1956).
27. Г. П. Никольский, И. А. Казарновский, ДАН, 72, 713 (1950).
28. R. H. Wood, L. A. D'Orazio, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2562 (1965).
29. L. V. Azarov, J. Corvin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **49**, 1 (1963).
30. K. Herman, P. Giguere, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1746 (1965).
31. A. Simon, K. Keishman, *Naturwissen.*, **42**, 14 (1955).
32. A. Knor, P. Giguere, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1794 (1959).
33. *Nouveau Traite de Chimie Minerale*, Masson, Paris, 1960, т. 13, стр. 174.
34. P. Smith, *Chem. a. Ind.*, **1954**, 1299.
35. Д. И. Менделеев, *ЖРФХО*, **3**, 284 (1871).
36. Г. И. Гесс, Основания чистой химии, Тип. АН СПб., Изд. 6-е, 1845, стр. 584.
37. Н. П. Щеглов, Начальные основания химии, СПб., тип. Глазунова, 1830.
38. Перекись водорода и перекисные соединения, под ред. М. Е. Позина, Госхимиздат, М., 1951.
39. А. Ф. Уеллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, М., 1948, стр. 346.
40. И. А. Казарновский, *ЖФХ*, **14**, 326 (1940).
41. К. В. Астахов, А. Г. Гецов, ДАН, **81**, 43 (1951).
42. Т. В. Роде, Там же, **90**, 1075 (1953).
43. И. И. Вольнов, *Ж. неорг. химии*, **1**, 1938 (1956).
44. И. А. Казарновский, *ЖФХ*, **21**, 248 (1947).
45. A. Helms, W. Klemm, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **241**, 106 (1939).
46. И. А. Казарновский, Л. И. Казарновская, *ЖФХ*, **3**, 293 (1951).
47. E. V. Neuman, *J. Chem. Phys.*, **2**, 31 (1934).
48. Intern. Union of Pure and Appl. Chem. *Extrait des comptes rendus de la 17-me Conference*, Stockholm, 1953, стр. 101.
49. IUPAC Report of the Commission on the nomenclature of inorganic chemistry, 1957; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5530 (1960).
50. IUPAC Rapport de la Commission de Chimie minerale, 1957; *Bull. soc. chim. France*, **1960**, 580.
51. H. Remy, *Angew. Chem.*, **68**, 613 (1956).
52. С. М. Ариа, Автореф. кандид. диссерт., ЛГУ, 1948.
53. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, «Химия», М., 1965.
54. Г. П. Лучинский, Проект правил номенклатуры неорганических соединений. Изд. ВХО им. Менделеева, М., 1962, стр. 12.
55. И. А. Казарновский, Научная сессия ученого совета Физ.-хим. ин-та, им. Л. Я. Карпова, посвящается 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Тезисы докладов, М., Изд. МХП СССР, 1957, стр. 17.
56. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Проект номенклатуры неорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 14.
57. И. А. Казарновский, ДАН, **64**, 69 (1949).
58. IUPAC *Comptes rendus de la 22-me Conference*, London 5—9 july, 1963.
59. П. Г. Меликов, Л. В. Писаржевский, Исследования над перекисями. Записки АН по физ. мат. отд., **8**, серия 9, № 8, 53 (1900).
60. F. Einstein, B. Penfold, *Acta cryst.*, **17**, 1127 (1964).
61. R. Stomberg, *Acta chem. Scand.*, **22**, 1076 (1968).
62. D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, **9**, 2391 (1970).
63. J. Fergusson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2137.
64. W. Griffith, Там же, **1962**, 3948.
65. R. Stomberg, *Arkiv for Kemi*, **24**, 283 (1965).
66. W. H. Zachariasen, R. L. Mooney, *Ztschr. Krystall.*, **88**, 63 (1933).
67. A. Hansson, *Acta chim. Scand.*, **15**, 934 (1961).
68. N. G. Vannerberg, *Acta crystall.*, **16**, 247 (1963).
69. L. Vaska, *Science*, **140**, 809 (1963).
70. J. A. Ibers, S. J. La Placa, Там же, **145**, 920 (1964).
71. S. La Placa *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2481 (1965).
72. J. P. Franck и др., *Rev. Inst. Franc. Petrole*, **24**, 710 (1969).
73. J. P. Collman, *Accounts of Chem. Res.*, **1**, 142 (1968).
74. N. G. Vannerberg, см. ¹³, стр. 166.
75. Д. И. Менделеев, *ЖРФХО*, **1881**, вып. 6, отд. 1, 561.
76. С. М. Гуссейн-заде, *Азерб. хим. ж.*, **2**, 126 (1959).
77. G. Rietz, *Wissen. Ztschr. Tech. Hochschule Chem. «C. Schorlemmer»*, **12**, 125 (1970).
78. R. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2057 (1965).
79. G. Rietz, *Ztschr. Chem.*, **8**, 278 (1968).

80. С. З. Макаров, В. Н. Чамова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 126.
81. У. Шамби др., Перекись водорода, ИЛ, М., 1958, стр. 26.
82. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушуннов, Труды по химии и химической технологии НИИ Химии Горьковского Гос. ун-та, 3, 505 (1960).
83. И. И. Вольнов. Сообщения о научных работах членов ВХО им. Менделеева, 1955, вып. 1, 52.
84. И. И. Вольнов, В сб. Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 15.
85. И. И. Вольнов, В книге Краткая химическая энциклопедия, т. 3, Изд. Советская энциклопедия, М., 1964, стр. 931.
86. И. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и изониды щелочных и щелочноземельных металлов, «Наука», М., 1964, стр. 21.
87. И. И. Вольнов, Автореф. докт. диссерт. ИОНХ АН СССР, М., 1967, стр. 4.
88. A. Jackson, J. Chem. Soc., 1962, 4585.
89. J. W. Lippert, Там же, 1963, 4663.
90. A. G. Streng, Chem. Rev., 63, 607 (1963).
91. N. Batler, W. Lehman, Proc. Chem. Soc., 1962, 115.
92. I. J. Solomon, Inorg. Chem., 3, 457 (1964).
93. Г. Грей, Электроны и химическая связь, «Мир», М., 1967, стр. 72.

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