

УДК 546.21

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, М.Р. Лясковська

Оксиген: хронологія історичних відкриттів. Частина 2. Дослідження кисню та сполук Оксигену у XIX – XXI століттях

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі аналізу літературних джерел інформації наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Оксигеном. У XIX столітті вперше отримано гідроген пероксид, озон, рідкий кисень. XX століття відоме відкриттям та дослідженням озонолізу алкенів, доведенням існування озону в атмосфері та руйнівного впливу на озоновий шар фреонів, розробкою ракетного двигуна, в якому оксидником виступав рідкий кисень, відкриттям ізотопів ^{17}O і ^{18}O в земній атмосфері, синглетного стану молекули O_2 , створенням моделі води Бернала-Фавлера, відкриттям оборотних кисневих комплексів, синтезом краун-етерів, відкриттям епсилон-, дзета- та дельта-фаз кисню. XXI століття ознаменувалося з'ясуванням магнітної природи дельта-фази O_2 , отриманням металічного кисню та виявленням у космосі молекулярного кисню.

Ключові слова: Оксиген, кисень, озон, гідроген пероксид, озоновий шар, рідкий кисень, синглетний кисень, краун-етер, $\delta\text{-O}_2$, $\zeta\text{-O}_2$, $\epsilon\text{-O}_2$, металічний кисень.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, M.R. Lyaskovska

Oxygen: Chronology of Historical Discoveries. Part 2. Investigation of Oxygen and its Compounds in XIX – XXI Centuries

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of the literature shown the chronology of historical discoveries related to oxygen. In the nineteenth century first obtained hydrogen peroxide, ozone, liquid oxygen. Twentieth century known for the discovery and study the alkenes's ozonoliz, proof of the existence of ozone in the atmosphere and the damaging effects of CFCs on the ozone layer, the development of rocket engine in which liquid oxygen oxidizing agent acted, the discovery of isotopes ^{17}O and ^{18}O in the Earth's atmosphere, the singlet state of O_2 molecules, creating models of water of Bernal-Fowler, the discovery of reversible oxygen complexes, the synthesis of crown-ethers, opening epsilon-, zeta- and delta-phases of oxygen. XXI century saw clarifying the nature of the magnetic delta-phase O_2 , receiving metallic oxygen and detection in space the molecular oxygen.

Key words: oxygen, ozone, hydrogen peroxide, ozone layer, liquid oxygen, singlet oxygen, crown-ether, $\delta\text{-O}_2$, $\zeta\text{-O}_2$, $\epsilon\text{-O}_2$, metallic oxygen.

Стаття постуила до редакції 14.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

1. У 1800 р. англійський хімік Вільям Ніколсон (1753-1815) (рис. 1) та англієць Ентоні Карлайль (1768-1842) (рис. 2) провели електролітичний розклад води на водень та кисень, а потім синтез води взаємодією водню та кисню (з вибухом) [1].

За описом А. Вольти Е. Карлайль зібрав першу в Англії електричну батарею (рис. 3), що складалася з 17 пар цинкових і срібних кружечків, між якими знаходилася смужка вовняної тканини, просо-

ченої розчином луку. За допомогою цієї батареї Ніколсон і Карлайль виявили явище розкладання води струмом на водень і кисень і встановили, що об'єми водню і кисню відносяться як 2:1. Цей дослід був повторений і чітко пояснений Г. Деві в 1806 р. [2, 3].

2. У 1818 р. французький хімік Луї Жак Тенар (1777-1857) (рис. 4) вперше отримав гідроген пероксид [4]. Він отримав його взаємодією барій пероксиду із нітратною кислотою. Пізніше було



Рис. 1. Вільям Ніколсон (1753 – 1815).



Рис. 2. Ентоні Карлайль (1768 – 1842).



Рис. 4. Луї Жак Тенар (1777 – 1857).

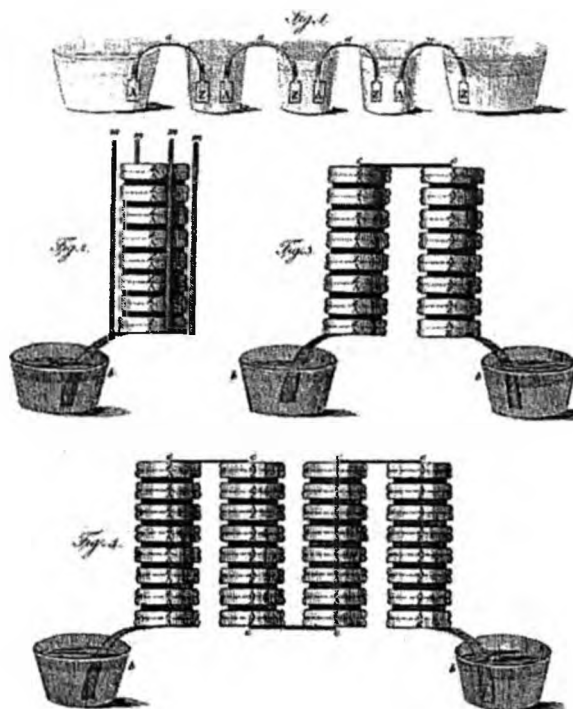


Рис. 3. Електрична батарея Алессандро Вольти: «ланцюг із чашок» (верхня частина), і «стовпчастий апарат» (середня і нижня частини).

удосконалено цей процес заміною нітратної на хлоридну кислоту, з подальшим додаванням сульфатної кислоти для осадження побічного продукту – барій сульфату. Процес Ж. Тенара використовувався з кінця XIX до середини XX століття [5].

3. У 1840 р. швейцарський хімік Крістіан Фрідріх Шьонбейн (1799-1868) (рис. 5) під час дослідження окиснення білого фосфору та електролізу води виділив хімічним шляхом озон. Про існування озону було відомо з 1785 р. з дослідів голландського фізика Мартіна ван Марума з пропускання електричної іскри через повітря. При цьому повітря набуває характерного запаху та окисдаційних властивостей, а також здатність діяти на ртуть за звичайної температури, внаслідок чого вона втрачала свій блиск та починала прилипати до скла. Проте ван Марум вважав, що утворюється особлива «електрична матерія» і не описав озон як нову речовину.

Шьонбейн описав хімічні методи отримання озону і дав йому назву від гр. $\delta\zeta\epsilon\upsilon\nu$ («пахну») через його характерний запах. Він порівнював властивості кисню в газовому стані після пропускання через нього електричних іскор та кисню, виділеного електролітично, та пояснив зміну фізичних і хімічних властивостей видозміненого кисню тим, що він під час обробки електричними іскрами переходить в інший молекулярний стан. Озону присвячена його книга «Отримання озону хімічними способами» (нім. *Ueber die Erzeugung des Ozon auf chemischem Wege*) (Базель, 1844). Він показав здатність озону витіснити йод з калій йодиду [5, 6] за реакцією:

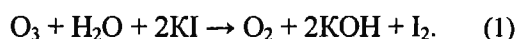




Рис. 5. Крістіан Фрідріх Шьонбейн (1799 – 1868).



Рис. 6. Карл Вільгельм Сіменс (1823 – 1883).

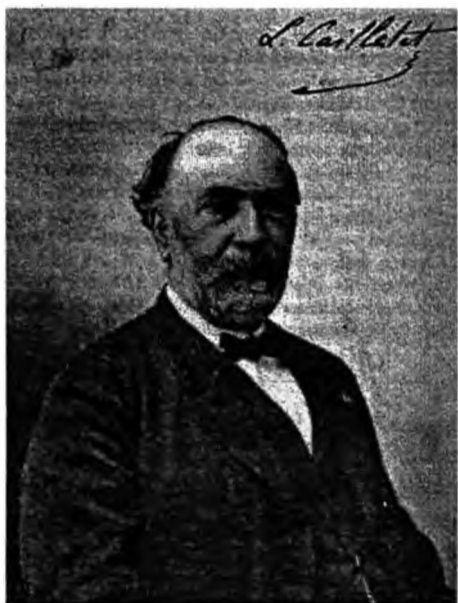


Рис. 7. Луї Поль Кайєте (1832 – 1913).



Рис. 8. Рауль-П'єр Пікте (1846 – 1929).

У 1865 р. швейцарський фізик і хімік **Жак-Луї Соре** (1827-1890) вперше описав структуру озону як триатомну алотропну модифікацію Оксигену і запропонував для нього формулу O_3 [7-9], що було підтвержене Шьонбейном у 1867 р. [10].

У 1848 р. англійський фізик **Майкл Фарадей** виявив парамагнітні властивості кисню [1].

У 1857 р. німецький винахідник **Вернер фон Сіменс** (1823-1883) (рис. 6) сконструював першу установку для отримання озону в електричному розряді (озонаторі) [11]. А у 1901 р. фірмою «Сіменс» побудована перша гідростанція з озонаторною уставою у Вісбанді. Вже в 1907 р. був побудований перший завод з озонування води в місті Бон Вуаяж (Франція) для потреб міста Ніцци. У 1911 р. була введена в експлуатацію станція озонування питної води в Санкт-Петербурзі. З тих пір озонування дозволяє отримувати знезаражену питтєву воду [1, 12, 13].

4. У 1877 р. французький хімік **Луї-Поль Кайєте** (1832-1913) (рис. 7) у Франції і женецький фізик **Рауль Пікте** (1846-1929) (рис. 8) у Швейцарії незалежно один від одного різними методами отримали рідкий кисень (рис. 9, 10) [14, 15].

Багато засідань Французької академії наук були пов'язані зі знаменними подіями в історії науки і техніки. Засідання 24 грудня 1877 р. з повним правом можна віднести до історичних, не дивлячись на те, що повідомлення, зроблене дуже урочисто секретарем Академії М. Дюма, підтвердилося надалі лише частково. М. Дюма почав свій виступ пророчою цитатою А. Лавуазьє про можливість переходу за достатньо низької температури всіх газів у рідкий стан. Після цього він зачитав два повідомлення. Першим з них був лист гірничого інженера із Шатільона на Сені Л. Кайєте про те, що 2 грудня йому вдалося перевести у рідкий стан один з постійних газів – кисень. Слідом за цим була оголошена телеграма зі Швейцарії від женецького фізика Рауля Пікте, датована 22 грудня: «Сьогодні отриманий рідкий кисень за тиску 32 МПа і температури $-140^{\circ}C$, досягнутої під час використання сульфур діоксиду та карбон діоксиду».

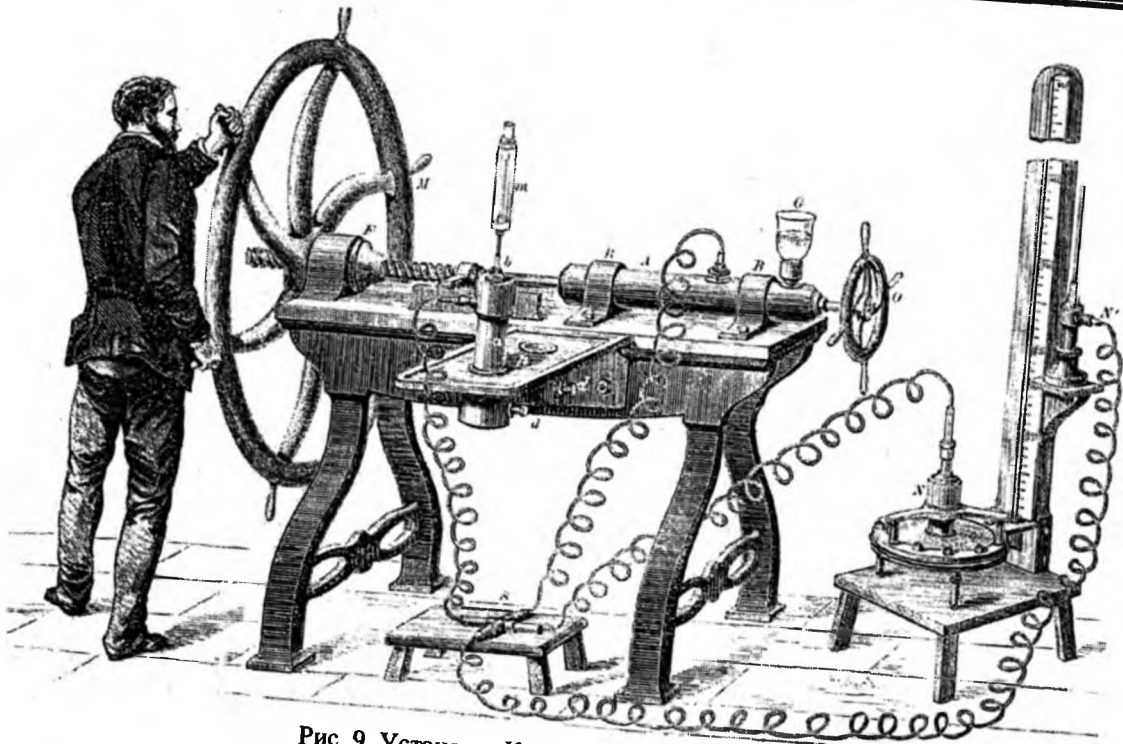


Рис. 9. Установка Кайете для зрідження газів.

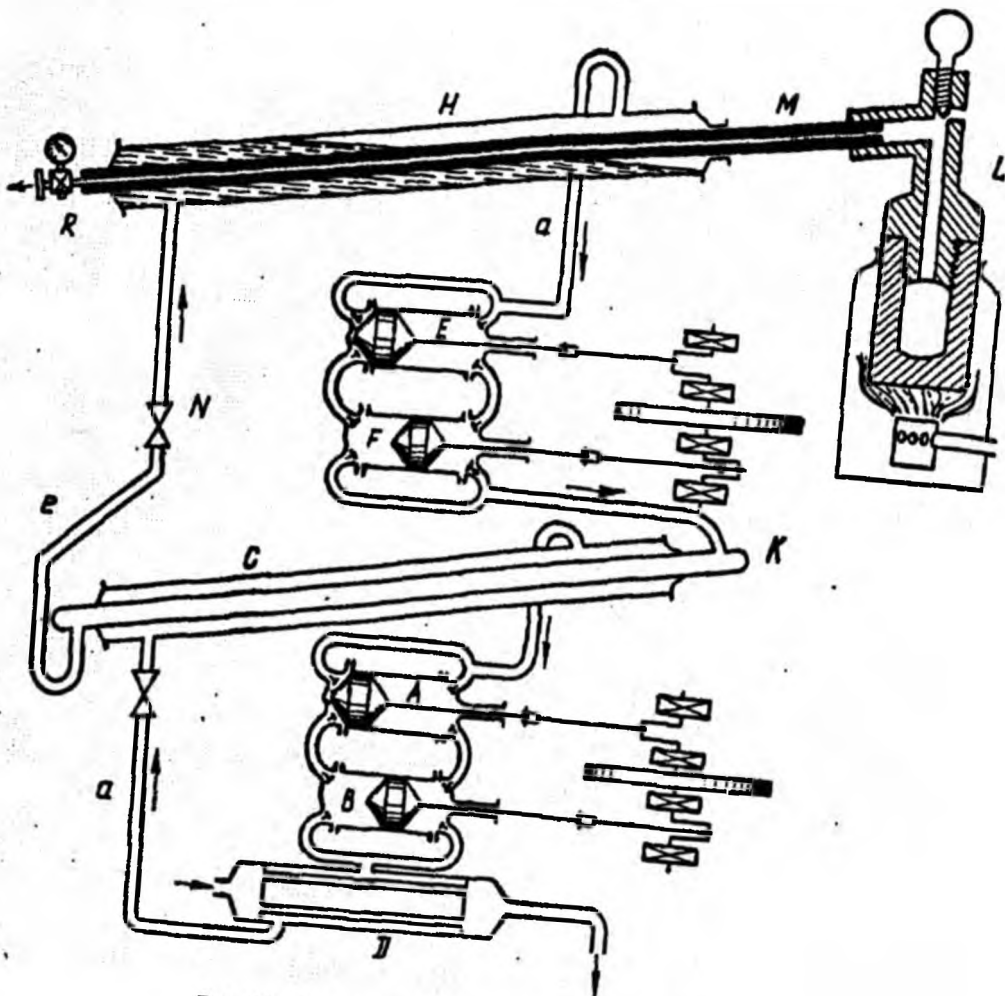


Рис. 10. Установка Пікте для зрідження газів.

Практично обидва сенсаційних результати були досягнуті одночасно, особливо якщо врахувати, що кожен з них вимагав тривалої підготовки. Проте питання про пріоритет тут, як і в інших аналогічних випадках, не знімається. За правилами Французької академії наук датою для встановлення пріоритету служить зафіксований день, коли було відправлено письмове повідомлення до Академії. Л. Кайєте закінчив свою роботу раніше, ніж Пікте; 2 грудня він надіслав лист з описом своїх результатів у Париж Сен-Клер Девілло, який, отримавши його 3 грудня, тут же доставив листа секретарю Академії, який офіційно зафіксував цю дату. Затримка з оголошенням листа Кайєте пов'язана з обставиною, яка характеризує його автора з найкращої сторони. Він був одним з кандидатів на виборах у члени-кореспонденти Академії, які були призначені на 17 грудня, і не хотів, щоб на результат виборів вплинуло повідомлення про нове наукове досягнення; більш етичним, на його думку, було брати участь у них «на рівних».

Досягнення і Кайєте, і Пікте заслуговують високої оцінки. Характерно, що способи, якими вони прийшли до однакового результату, були абсолютно різними, але в кожному були паростки нових майбутніх напрямків низькотемпературної техніки [15]. Проте було отримано кілька крапель рідкого кисню (у вигляді туману), у результаті чого неможливо було провести певні дослідження [1, 16].

Але ні одному, ні іншому так і не вдалося досягти заповітної мети – потримати в руках і продемонструвати цілому світу посудину з рідким киснем. Це не було випадковістю. Обидва методи – і Кайєте, і Пікте – у принципі не могли дати цей результат. Потрібен був інший підхід. Член академії Жамен у доповіді Академії наук 24 грудня 1877 р. сказав: «Тепер доведено можливість перетворення кисню в рідину або тверде тіло. Про це свідчать ці два досліди, причому дослід Пікте дещо доповнює дослід Кайєте ... Проте мати можливість бачити рідину або туман, не вміючи те чи інше зібрати – це ще не все. Ще доведеться проробити в цьому відношенні заключну роботу, яка буде полягати в тому, щоб зберегти кисень у рідкому стані за температури його кипіння ...» [15].

Це зробили і отримали, нарешті, зріджені «постійні гази» через 6 років інші дослідники – ще маловідомі польські професори Краківського університету Зігмунд Врублевський (1845-1888) (рис. 11) і Кароль Ольшевський (1846-1915) (рис. 12) 29 березня 1883 року [15, 17].

Базою для експериментів послужила установка Кайєте, яка вже випускалася у той час у Парижі фірмою «Дюкрете». Вона була закуплена Врублевським, який вже мав деякий досвід роботи з нею (рис. 13) [15].

Якщо відволіктися від другорядних деталей, то стане очевидним, що причина «напівудачі» і Кайєте, і Пікте полягала в тому, що температури випаровування холодоагентів у ступенях поперед-

нього охолодження були недостатньо низькими. Для того, щоб досягти мети, потрібно було набагато знизити тиск відсмоктуваних парів. У кінцевому рахунку ще існував і діяв стереотип, який залишився від колишніх часів: «сильніше стиснути, а охолодження допомогти». Врублевський і Ольшевський його подолали. Діючи за зворотним принципом – «сильніше охолодити, а тиском допомогти», вони досягли позитивного результату. Секретар Паризької академії, той же Дебре, який першим дізнався про результати Кайєте і Пікте, 9 квітня 1883 р. отримав телеграму: «Рідкий кисень отриманий, він безбарвний, як карбонатна кислота, через кілька днів отримаєте повідомлення».



Рис. 11. Зігмунд Врублевський (1845 – 1888).



Рис. 12. Кароль Станіслав Ольшевський (1846 – 1915).

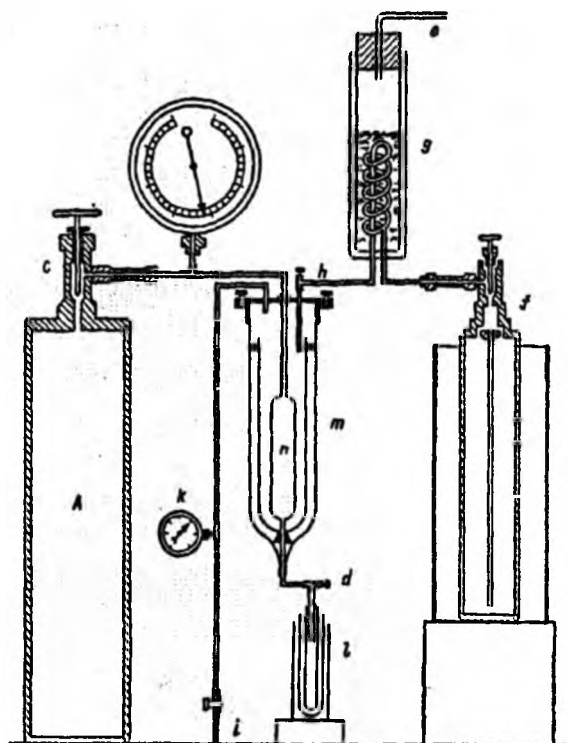


Рис. 13. Установа Врублевського і Ольшевського для зрідження кисню.

Треба зауважити, що у визначенні кольору рідкого кисню його «батьки» помилилися. Він насправді блакитний, а в товстому шарі має дуже красиве інтенсивне блакитне забарвлення. Але, маючи в своєму розпорядженні малу кількість рідини, його можна і не побачити. Врублевський і Ольшевський зробили 16 квітня спільну доповідь на зборах Паризької академії. Їх досягнення, таким чином, було офіційно визнано науковою спільнотою [15].

У 1886 р. англійський фізик Джеймс Дьюар (1842-1923) (рис. 14), намагаючись перевершити Врублевського та Ольшевського, повторив їх досліди і на основі тієї ж методики, що й вони, він домогся першого досягнення – отримав вперше твердий кисень [15]. Цей рекорд відповідав температурі 53 К. Крім того, Дьюар у цей час зробив іншу роботу, яка підготувала умови для зрідження водню: він розробив посудину для зберігання зріджених газів з високоякісною ізоляцією, названі надалі *посудиною Дьюара* (рис. 15).

Саме ця посудина дала можливість Дьюару проводити свої знамениті лекції, на яких він демонстрував ефектні досліди зі зрідженими газами. Дьюар, безсумнівно, володів неабиякими даними не тільки актора, але і режисера; його «кріовистави», як їх можна було б назвати, викликали широкий резонанс серед вченої (і тим більше невченої, у тому числі і світської) публіки. Кожен іменитий член Королівського суспільства вважав своїм обов'язком побувати на цих лекціях; незмінно їх відвідувала і леді Дьюар. Лектор майстерно знаходив такі повороти теми та форми дослідів, які здійснювали найбільше враження на аудиторію.



Рис. 14. Джеймс Дьюар (1842 – 1923).

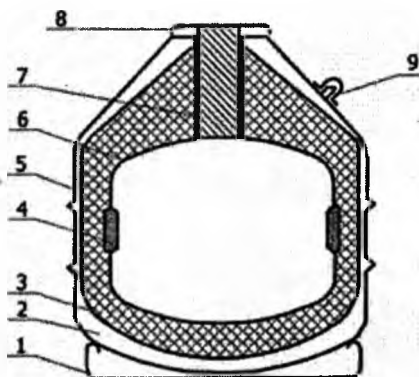
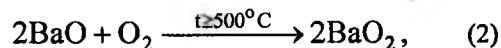


Рис. 15. Схема посудини Дьюара: 1 – підставка; 2 – вакуумна порожнина; 3 – теплоізоляція; 4 – адсорбент; 5 – зовнішня посудина; 6 – внутрішня посудина; 7 – горловина; 8 – кришка; 9 – трубка для створення вакууму.

Саме Дьюар розробив такі «номери», як заморожування в рідкому кисні рослин і комах, гумових трубок з подальшим їх розколюванням, витягування мелодійного дзвону з глухого за звичайних температур свинцевого дзвіночка після його заморожування, ковка твердої ртуті, світіння замороженого цукру тощо, які увійшли потім до постійного репертуару всіх подібних демонстрацій [15].

У 1886 р. почалося промислове виробництво газового кисню (з BaO_2) в утвореній двома французькими братами Артуром і Леоном Брінами компанії «Brin's Oxygen Company, Ltd.». Барій оксид за температури близько 540°C здатен реагувати з киснем повітря, утворюючи барій пероксид:



який під час подальшого підвищення температури може знову розкладатись на барій оксид та кисень. У кінці 19 століття у ряді країн існували установи продуктивністю 6-40 м³/год., які ґрунтувались на цій реакції. Основне застосування газового кисню у той час – у ліхтарях і театральному освітленні [15].

5. У 1895-1896 р.р. німецький вчений Карл фон Лінде (1842-1934) (рис. 16) побудував першу установку для отримання рідкого повітря (рис. 17).

Ця перша установка Лінде істотно відрізнялася від витончених лабораторних приладів Ольшевського не тільки принципом дії. Вона була зроблена як заводська машина, з німецькою ґрунтовністю і добротністю (тільки теплообмінник важив 1300 кг!). Під час першого пуску установи в травні 1895 р. температура знижувалася повільно і тільки на третю добу досягала рівня, при якому повітря починало зріджуватися і накопичуватися в збірнику.

Головне було зроблено – вперше була створена установка («приголомшливо проста в порівнянні з існуючими», як написав Лінде), що дозволяє отримувати безперервно рідке повітря в кількості, яка дорівнювала десятки літрів. Співробітники Лінде носили рідке повітря відрами! Це був сенсаційний успіх. Влітку 1895 р. Лінде доповів про свою роботу та її результати на правлінні Союзу німецьких інженерів. Одночасно він удосконалював свою установку, зменшивши масу теплообмінного апарату удвічі. Патентувати її заздалегідь він не поспішав, так як виявив, що під час зрідження відбувалося і часткове розділення повітря, що представляло не менший інтерес, ніж саме зрідження. Він зайнявся патентуванням пізніше і зробив це лише 05.06.1895 р. [15].

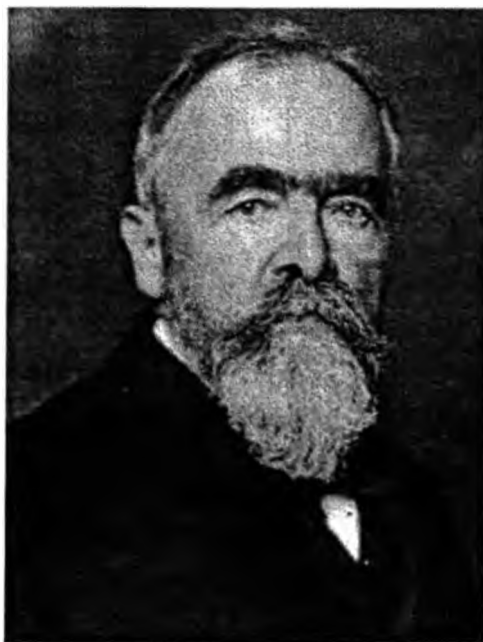


Рис. 16. Карл фон Лінде (1842 – 1934).

Вивчаючи зріджене повітря як суміш двох рідких газів – азоту і кисню, – Лінде знайшов, що рідке повітря, коли частково випаровується, збагачується киснем, і це пояснюється тим, що рідкий азот кипить за більш низької температури, ніж рідкий кисень. Дослідження показали, що за атмосферного тиску різниця в температурі кипіння цих двох рідин досить значна і складає близько 13 К. Лінде першим зрозумів, що це явище відкриває можливість дешевого отримання кисню і може мати велике практичне значення. Це відбулося через 25 років після отримання рідкого повітря. Лінде

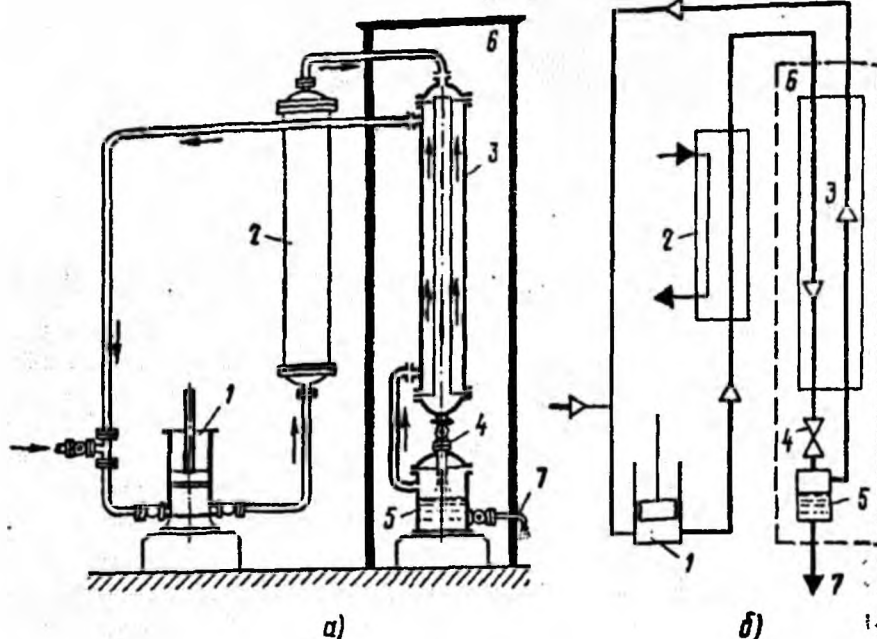


Рис. 17. Схема першої установи Лінде для зрідження повітря: а – конструкція; б – схема; 1 – компресор; 2 – водяний холодильник, 3 – теплообмінник; 4 – дросель; 5 – відокремлювач рідини; 6 – кожух з тепловою ізоляцією; 7 – злив рідкого повітря [15].

прийшла думка застосувати спосіб розгонки до рідкого повітря, щоб відігнати більш легкокиплячий азот від кисню. Таким шляхом у перших же дослідях він легко отримав досить чистий кисень. Англійський патент Лінде під назвою «Процес і апаратура для зрідження газів і газових сумішей і отримання холоду, зокрема, які використовуються для вилучення кисню з атмосферного повітря» мав пріоритет від 5 червня 1895 р. [18]. Це відкривало можливість одержання кисню не тільки набагато дешевшим шляхом, ніж колишній, хімічний, який використовувався для наповнення кисневих подушок для важкохворих, але й у великих обсягах, що визначаються вже не десятками літрів, а сотнями і тисячами кубометрів. А якщо так, то, значить, за допомогою кисню можна інтенсифікувати не тільки процес людського дихання, але й процеси більшого масштабу, як наприклад – горіння [15].

У цей час англієць Вільям Хемпсон працював у тому ж напрямку, що і К. Лінде. Він отримав схожий англійський патент з пріоритетом від 23 травня того ж 1895 р. під назвою «Зрідження газів; удосконалення». Устава, описана в патенті Хемпсона, мала дві істотні відмінності від устави Лінде. Перша полягала в тому, що у Хемпсона не було чіткої вказівки на процес дроселювання, а лише в загальній формі згадувалося про розширення газу після охолодження в теплообміннику. У цьому пріоритет явно належав Лінде, тим більше що в травні 1895 р. його устава вже працювала. Однак Хемпсон досить скоро теж поставив на своєму апараті дросель (без посилання при цьому на Лінде). Друга відмінність устави Хемпсона від устави Лінде була в конструкції регенеративного теплообмінника [15].

У кінцевому рахунку виникла ситуація з пріоритетом, яка нагадувала ту, яка була у Кайєте і Пікте. Однак різниця полягала в тому, що терміни подачі заявок на патенти відрізнялись (на користь Хемпсона на два тижні), але фактично реалізація у Лінде була зроблена раніше (та й науковий аналіз процесу був незрівнянно більш глибоким). Почалася суперечка про пріоритет, яка однозначно так і не була вирішена. Вона ускладнилася ще й міркуваннями національного престижу. До цих пір у Німеччині та країнах континентальної Європи, включаючи і Росію, використовується термін «цикл Лінде», а у Великобританії та США – «цикл Хемпсона» або «цикл Хемпсона-Лінде». Що стосується теплообмінника Хемпсона, то він у різних модифікаціях і з удосконаленнями, внесеними пізніше, використовується у багатьох криогенних уставах й досі (зокрема, і фірмою К. Лінде) [15].

У 1902 р. у Німеччині Лінде налагодив виробництво з повітря чистого кисню, вільного від інших домішок. Ним наповнювали кисневі подушки для важкохворих. Так була закладена основа головного напрямку діяльності компанії Linde – виробництва газів для промисловості та медичної галузі. Дуже скоро компанія Linde почала випускати

стільки дешевого кисню, що його можна було використовувати не тільки для дихання, але і для прискорення фізичних процесів, наприклад горіння. Водночас з'ясувалося, що якщо горючий газ (наприклад, ацетилен) горить у чистому кисні, то полум'я виходить значно гарячішим і можна плавити будь-який метал. Так було винайдене *автогенне зварювання*. Незабаром був знайдений і спосіб автогенного різання металів, без якого неможливе сучасне літако- і кораблебудування. Відкриття це відбулося тільки завдяки Лінде, який не просто навчився дешево отримувати кисень, але і створив промислові установки для його виробництва. Брати Брін уклали угоду на використання патентів Карла фон Лінде, змінивши неефективний процес з BaO_2 , тим самим прокладаючи шлях для збільшення масштабів і підвищення ефективності виробництва. У 1906 р. Brin's Oxygen Company Limited була перейменована на British Oxygen Company Limited (або БОС).

6. У 1898 р. англійський вчений Уільям Томпсон (лорд Кельвін) (1824-1907) твердив, що людству загрожує задуха, оскільки в повітря виділяється величезна кількість вуглекислого газу не тільки від дихання, а й від промислових підприємств. Він передбачив, що тільки 400 років кисню залишилося на планеті, через швидкість горіння пального [19]. У своєму розрахунку, Кельвін припустив, що фотосинтез був єдиним джерелом вільного кисню; він не знав всіх компонентів кругообігу кисню. Він навіть не міг знати всі джерела фотосинтезу: наприклад ціанобактерії *Prochlorococcus*, на частку яких припадає більше половини морського фотосинтезу, не були виявлені аж до 1986 р. [20]. Це ствердження спростував російський природодослідник К.А. Тимірязєв (1843-1920). Він довів, що людству не дадуть загинути зелені рослини [21].

7. У 1903 р. німецький хімік Карл Харріс (1866-1923) (рис. 18) відкрив і вивчив озоноліз алкенів [1, 22]. Він експериментально провів реакції ненасичених сполук з озоном і показав, що озон може бути використаний для синтезу різних чутливих сполук.

Проте найважливішим для майбутнього розвитку органічної хімії стало те, що він встановив, що озоноліз може стати важливим інструментом для визначення структури органічних сполук. На сьогоднішню реакцію озонолізу часто використовують для встановлення будови алкенів (рис. 19).

8. У 1903 р. Цюлковський К.Е. (1857-1935) (рис. 20) запропонував реактивний двигун для космічної ракети, в якій паливом служив би рідкий водень, а окисником – рідкий кисень [15]. На рис. 21 подана схема такої ракети, взята з роботи Цюлковського.

На рис. 21 показані навіть помпи, що призначені для подачі рідких кисню та водню в камеру згорання. Щоб відчувати, наскільки далеко вперед дивився Цюлковський, потрібно згадати, що в цей



Рис. 18. Карл Дітріх Харріс 1866 – 1923).



Рис. 20. Константин Ціолковський (1857 – 1935).

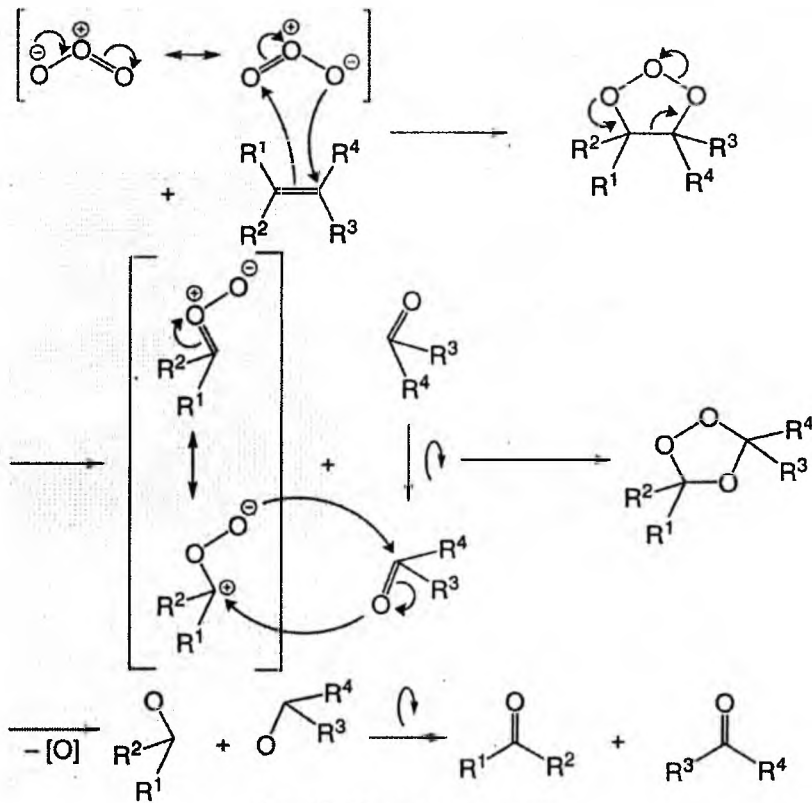


Рис. 19. Механізм озонолізу.

Складання ідеї ракет:

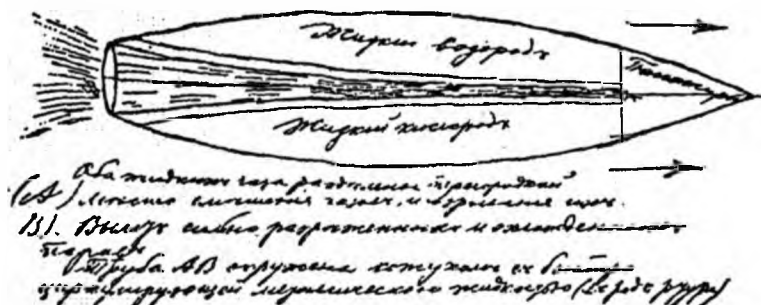


Рис. 21. Схема ракети на рідкому водні (паливо) і кисні (окисник) з книги Ціолковського.



Рис. 22. Шарль Фабрі (1867 – 1945).



Рис. 23. Роберт Годдард (1882 – 1945).

час навіть рідкий кисень був екзотичним продуктом, про який можна було тільки прочитати замітку в журналі. Його кількість в усьому світі вимірювалася літрами, а Ціолковський писав про баки ракети, в які потрібно було налити тонни рідкого кисню! Реалізувати повністю всі ці ідеї Ціолковського зміг українець Корольов тільки через 60 років. Але характерно, що при абсолютно неспівмірній різниці між простою картинкою Ціолковського та найскладнішою конструкцією сучасної рідинноракетної ступені ракети-носія принципова її схема точно така ж [15]. Що стосується рідинного ракетного двигуна, де окисником був рідкий кисень, то ця ідея не тільки була підхоплена, але і вперше реалізована ще за його життя (Ціолковський помер у 1935 р.).

9. У 1913 р. французькі хіміки Шарль Фабрі (1867-1945) (рис. 22) та Анрі Буїссон (1873-1944) за допомогою спектроскопічних вимірювань ультрафіолетового випромінювання довели існування озону у віддалених від Землі шарах атмосфери [23].

У 1921-1923 р.р. показано, що молекула води, яку раніше вважали лінійною, насправді є кутковою [1].

У 1923 р. американський фізик і інженер, один з основоположників ракетної техніки Роберт Годдард (1882-1945) (рис. 23) став першою людиною, яка розробила ракетний двигун, використавши бензин як паливо і рідкий кисень як окисник. Годдард успішно запустив невелику ракету на рідкому паливі на 56 м на швидкості 97 км/год. 16 березня 1926 р. у м. Оберн, штат Массачусетс, США (рис. 24) [24].

У 1924 р. американський фізикохімік Гілберт Льюїс передбачив існування молекули тетраоксигену O_4 , пояснивши, чому парамагнітні властивості рідкого кисню не підпорядковуються закону Кюри [25]. Але на сьогодні теорія Льюїса вважається



Рис. 24. Роберт Годдард у холодну погоду в Англії проводить запуск першої рідинної ракети (16 березня 1926 року).

тільки частково правильною: комп'ютерне моделювання показує, що хоча в рідкому кисні і не утворюються стабільні молекули O_4 , молекули O_2 мають тенденцію асоціюватися у пари з антипаралельними спінами, утворюючи короткоживучі одиниці O_2-O_2 [26].

У 1929 р. англійський фізик та хімік-теоретик Джон-Едвард Ленард-Джонс (1894-1954) (рис. 25) використав запропонований ним метод молекулярних орбіталей (розроблений разом із Фрідріхом Хундом та Робертом Малікеном) для пояснення парамагнітних властивостей молекули кисню [27].

10. У 1929 р. американський фізикохімік У.Ф. Джіок (1895-1982) (рис. 26) і Г.Л. Джонстон відкрили ізотопи Оксигену ^{17}O і ^{18}O у земній атмосфері за спектрами адсорбції [28].



Рис. 25. Джон-Едвард Ленард-Джонс (1894 – 1954).



Рис. 26. Уільям Френсіс Джіок (1895 – 1982).

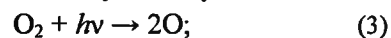


Рис. 27. Сідні Чепмен 1888 – 1970).

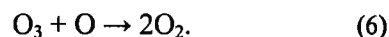
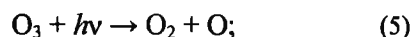
Джіок порівняв значення ентропії, отримані методом адиабатичного розмагнічування, із спектроскопічними даними. Разом зі студентом Герріком Джонстоном він у Берклі спектроскопічно ідентифікував два раніше невідомі ізотопи Оксигену – ^{17}O і ^{18}O . Ядра більшості атомів Оксигену містять 8 протонів і 8 нейтронів. Ці ж ізотопи Оксигену містили один або два додаткові нейтрони, присутність яких призвела до незначних, але важливих змін їх фізичних властивостей. До відкриття Джіока Оксиген-16 використовувався хіміками як стандарт для визначення атомної маси. Відкриття ізотопів кисню привело до зміни шкали атомних мас [28].

11. У 1930 р. англійський математик, геофізик та астроном Сідні Чепмен (1888-1970) (рис. 27) розробив фотохімічну теорію утворення озону, запропонувавши механізм його утворення та витрачання (механізм носить його ім'я) [29].

Короткохвильове УФ-випромінювання розщеплює молекулу кисню (O_2) на два атоми Оксигену (O), які потім сполучаються з іншими молекулами кисню, утворюючи молекули озону:



Фотоліз молекулярного кисню відбувається у стратосфері під впливом випромінювання з довжиною хвилі 175-200 нм і до 242 нм. Озон зникає у реакціях фотолізу і тоді, коли атом Оксигену і молекула озону «рекомбінують» з утворенням двох молекул кисню:



12. У 1931 р. У. Чайлд і Р. Мекке відкрили синглетний стан молекули кисню \sum_v^+ (рис. 28) [30]. Синглетний стан кисню – це високореакційний стан кисню з дуже коротким періодом існування. Під дією ультрафіолетового випромінювання молекули переходять у збуджений стан і виділяють електромагнітну енергію.

Якщо під час фотохімічного чи хімічного збудження на одній π^* -орбіталі опиняються два електрони з протилежними спінами, то виникає так званий синглетний стан із загальним нульовим спіном (б). Цей стан за енергією розміщений на 95 кДж/моль вище основного стану. Якщо під час збудження атома Оксигену два електрони займають різні π^* -орбіталі і мають протилежні спіни, то виникає ще один збуджений синглетний стан з нульовим спіном (в). Він розміщений на 158 кДж/моль вище основного стану молекули O_2 . Збудження супроводжується збільшенням відстані між атомами О-О: від 0,1207 нм до 0,1215 нм у першому (б) і до 0,1227 нм у другому (в) збудженому стані, що в свою чергу призводить до ослаблення зв'язку О-О і підвищення хімічної активності кисню. Тому обидва синглетні стани молекули O_2 відіграють важливу роль у реакціях окиснення у газовій фазі.

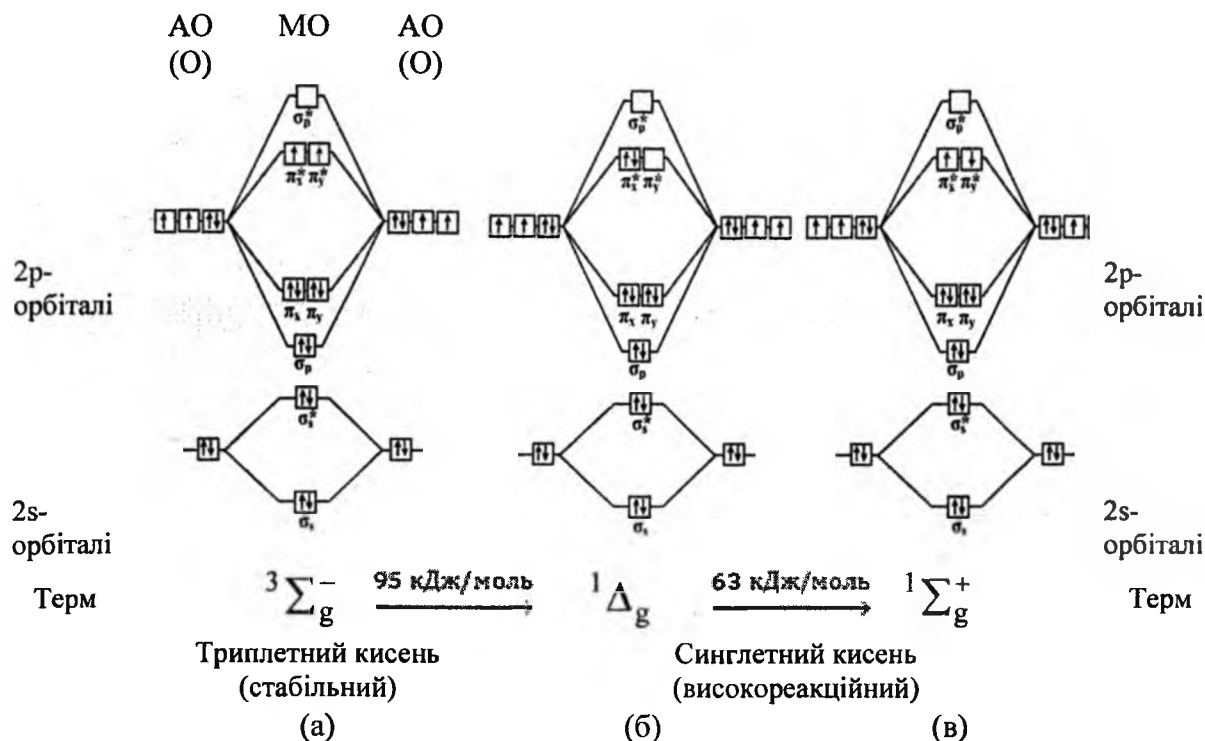


Рис. 28. Діаграма молекулярних орбіталей для трьох електронних конфігурацій молекулярного кисню: зліва триpletний стан, синглетний кисень $^1\Delta_g$ у збудженому стані та синглетний кисень у збудженому стані $^1\Sigma_g^+$ (молекулярна орбіталь $1s$ опущена для спрощення; стани відрізняються спінами та розміщенням двох незв'язуючих π_g – орбіталей Оксигену.).

Поглинання у видимій частині спектру (червоний-жовтий-зелений) забезпечує блакитний колір рідкого O_2 у збудженому стані.

13. У 1933 р. англійські фізики Джон Бернал (1901-1971) (рис. 29) і Ральф Фаулер (1889-1944) (рис. 30) запропонували класичну модель структури води (рис. 31) [31]. Перші X-променеві дослідження води провели нідерландські вчені у 1922 р. В. Кеєз і Дж. Де Смедт. Вони показали, що для рідкої води характерне упорядковане розміщення молекул, тому вода має певну регулярну структуру. Першу теорію про структуру води висунули англійські дослідники Дж. Бернал і Р. Фаулер. Вони створили концепцію про тетраедричну структуру води.

У серпневому номері 1933 р. щойно створеного міжнародного журналу з хімічної фізики «Journal of Chemical Physics» була опублікована їх класична робота про структуру молекули води і її взаємодію із собі подібними молекулами та йонами різних видів. Свою наукову інтуїцію Дж. Бернал і Р. Фаулер опирали на обширний матеріал накопичених експериментальних і теоретичних даних з вивчення будови молекули води, структури льоду, будови простих рідин, на дані X-променевого аналізу води та водних розчинів. Перш за все, вони визначили роль водневих зв'язків у воді. В їх класичній роботі була продемонстрована принципова роль водневих зв'язків між молекула-

ми води, яка приводить до її квазікристалічної будови (рис. 32) [32].

Експериментальні дані, а також математичні розрахунки остаточно переконали англійських вчених у тому, що молекула води «однобока» і має «кутову» конструкцію, а обидва атоми Гідрогену повинні бути зміщені в одну сторону відносно атома Оксигену на кут $104,5^\circ$. Саме тому модель води Бернала-Фаулера – триструктурна з наявністю декількох роздільних типів структур. Відповідно до цієї моделі, структура води визначається структурою її окремих молекул.

14. У 1931-1939 р.р. австрійський хімік Ганс Каутський (1891-1966) показав важливу роль синглетів O_2 в органічних реакціях. Протягом кількох років його погляди спростовували, однак велике значення синглету O_2 знову доведено в 1964 р. (К. Фут, С. Векслер, а також Е. Корі і У. Тейлор) [1].

У 1934 р. канадський фізик Герхард Геріберг (1904-1999) (рис. 33) відкрив більш низький за енергією синглетний стан $^1\Delta_g$ [1].

У 1941 р. експерименти американського хіміка Сема Рубена (1913-1943) і фізика Мартіна Камена (1913-2002) з міченим Оксигеном (ізоп ^{18}O) показали, що кисень O_2 , отриманий під час фотосинтезу, утворюється з H_2O , а не з CO_2 ; підтвердження цього отримано в 1975 р. А. Штемлером [1].



Рис. 29. Джон Десмонд Бернал (1901 – 1971).



Рис. 30. Ральф Говард Фаулер (1889 – 1944).

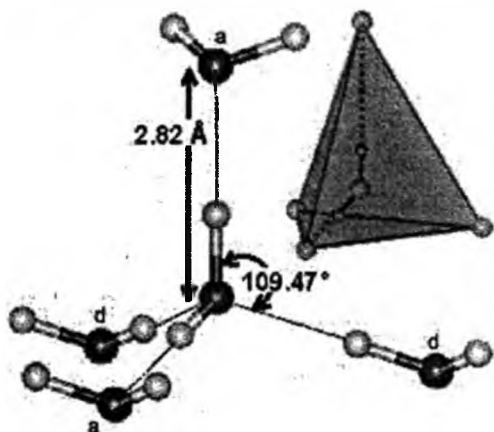


Рис. 31. Тетраедрична структура води.

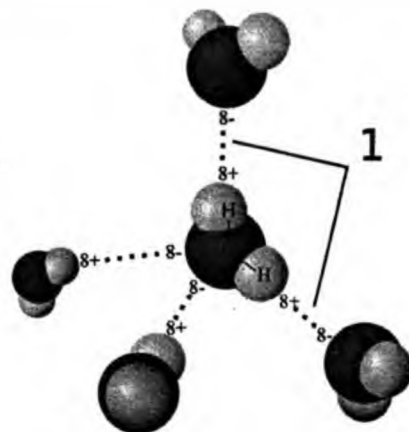


Рис. 32. Водневі зв'язки (1) між молекулами води.

У 1951 р. Г. Вівер, Б. Толберт і Р. Ла Форс вперше отримали спектр ЯМР ^{17}O [1]. Під час дослідження води та низки органічних рідин із нормальним ізотопним складом чи злегка збагачених була відкрита найважливіша для хімії особливість атома ^{17}O – наявність магнітного моменту. Ізотоп ^{17}O характеризується низькою чутливістю і дуже малим знаходженням у природі (0,0374 %), широким діапазоном хімічних зсувів (до 2000 ppm.). Серед стабільних ізотопів Оксигену тільки ізотоп ^{17}O має непарною кількістю нуклонів у ядрі і тому має власний механічний момент (спін) $I=5/2$. Спочатку наявність магнітного моменту у ^{17}O привернуло мало уваги у зв'язку із низьким вмістом у природніх матеріалах та труднощами, пов'язаними з отриманням сполук, збагачених цим ізотопом. Проте за допомогою ^{17}O можна отримати цінну інформацію про деталі багатьох хімічних процесів, зокрема використовується у метаболічних та біохімічних дослідженнях, під час вивчення хімічної рівноваги [33].

У 1952-1953 р.р. у Австрії на заводах у містах Лінці та Донавіце було введено в практику киснево-конвертерний процес – зараз це найбільш по-

ширений спосіб виробництва сталі. Киснево-конвертерний процес – це один з видів переділу рідкого чавуну в сталь без витрати палива шляхом продування чавуну в конвертері технічно чистим киснем зверху [34]. За короткий термін киснево-конвертерний процес отримав широке поширення у всіх країнах. Так, якщо в 1960 р. частка конвертерної сталі становила 4 % світової виплавки, то в 1970 р. – 40 %, а в 1989 р. – 60 %.

15. У 1961 р. відмовились від подвійної кислотної шкали атомних мас (хімічної та фізичної) у зв'язку з введенням карбонової шкали, заснованої на ^{12}C . Після того як в 1961 р. маса ізотопу Карбону ^{12}C була прийнята Міжнародною комісією за стандартну атомну масу, відносна атомна маса Оксигену стала рівною 15,9994. До 1961 р. стандартною одиницею атомних мас хіміки вважали атомну масу Оксигену, яка для суміші трьох природніх ізотопів Оксигену складала 16,000. Фізики за стандартну одиницю атомної маси приймали масове число ізотопу ^{16}O , тому за фізичною шкалою середня атомна маса Оксигену складала 16,0044 [33].



Рис. 33. Герхард Герцберг (1904 – 1999).



Рис. 35. Чарлз Джон Петерсен (1904 – 1989).

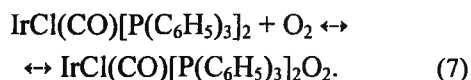


Рис. 34. Лорі Васка (1925 р.н.).

16. У 1963 р. відбувся перший успішний запуск ракети на рідинному водні-кисні ракетним двигуном (мис Кеннеді, США) [1].

У 1963 р. естонський хімік Лорі Васка (1925 р.н.) (рис. 34) відкрив зворотне утворення кисневих комплексів прямою взаємодією O_3 з *транс*-[Ir(CO)Cl(PPh₃)₂] [35].

Цікавою особливістю комплексу Васка є те, що O_2 зв'язаний оборотно:



Молекулярний кисень, як ліганд, зв'язаний з Ir через обидва атоми Оксигену, так званими боковими зв'язками (у міоглобіну і гемоглобіну, для прикладу, O_2 зв'язаний «з кінця», тобто приєднаний до атома металу за допомогою тільки одного з двох атомів Оксигену). Реакція оксигенації ксисно здійснюється просто шляхом продувки розчину комплексу Васка в толуолі киснем, що призводить до зміни кольору від жовтого до помаранчевого. Отриманий діоксигенний аддукт виводиться із комплексу під час нагрівання у киплячому розчині бензолу, або шляхом промивання розчину інертним газом [35].

17. У 1967 р. американський хімік Чарлз Джон Педерсен (1904-1989) (рис. 35) (Нобелівська премія з хімії, 1987 р.) синтезував різні краун-етери, а також вивчив їх комплексоутворення з катйонами лужних металів та інших металів (рис. 36) [36, 37].

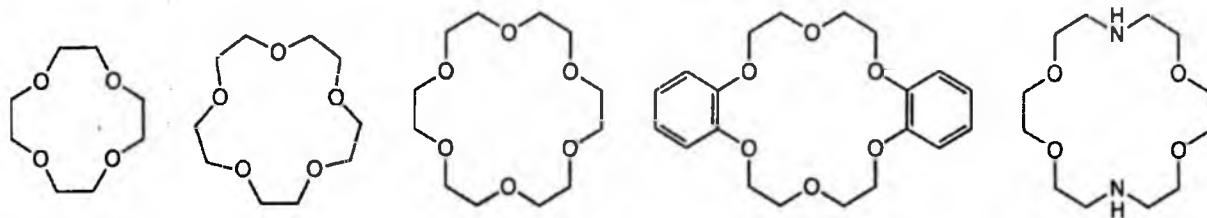


Рис. 36. Структури краун-етерів: 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 і діаза-18-краун-6.



Рис. 37. Шервуд Роуланд (1927 – 2012).



Рис. 38. Маріо Моліна (1943р.н.).

Запропонована ним тривіальна назва речовин цього класу – «краун-етери» чи «краун-сполуки» – пов'язана із подібним до корони (від англ. «crown») розташуванням атомів Оксигену в їх структурі та здатністю «коронувати» катйони металів подібно до реальної корони, яка вінчає монарха [38].

Краун-етери – макрогетероциклічні сполуки, які містять у своїх циклах понад 11 атомів, з яких не менше чотирьох – гетероатомів, що зв'язані між собою етеровими містками. Як правило, гетероатомом є атом Оксигену. Один або декілька атомів Оксигену можуть бути замінені атомами Нітрогену або Сульфору (азакраун- або тіакраун-етери). Якщо краун-етери конденсовані з бензеновими або циклогексановими кільцями, то вони належать до бензокраун- або циклогексанкраун-етерів. Одержані також краун-етери, які містять у циклі атоми Фосфору, Силіцію, Арсену, а також амідні, естерні та деякі інші функціональні групи.

Краун-етери використовують для концентрування, розділення, очищення і регенерації металів, у тому числі рідкісноземельних; для розділення нуклідів, енантіомерів; як лікарські препарати, антидоти, пестициди; для створення йон-селективних датчиків і мембран; як каталізatori в реакціях за участю аніонів.

18. У 1974 р. американський хімік Шервуд Роуланд (1927-2012) (рис. 37) та мексиканський хімік Маріо Моліна (1943 р.н.) (рис. 38) (один з найвідоміших дослідників озонних дір) показали, що синтетичні хлорфлуорвуглеводні можуть бути каталізаторами руйнування озону в стратосфері (Нобелівська премія з хімії разом з П. Крутценом, 1995 р.) [39].

Моліна і Роуланд розробили теорію зменшення озонного шару в присутності фреонів. Основні положення їх можна сформулювати так:

- фреони – антропогенні компоненти, надходження яких у нижні шари атмосфери (тропосферу) приблизно дорівнює їх промислового виробництва;
- будучи надзвичайно хімічно стійкими в умовах тропосфери, фреони мають дуже великий «час життя» (40-150 років); єдиним шляхом видалення їх з тропосфери є повільне перенесення в стратосферу;
- у стратосфері вони піддаються фотолізу короткохвильовим УФ-випромінюванням Сонця, вивільняючи атоми Хлору;
- атоми Хлору атакують молекули озону, руйнуючи їх і утворюючи хлор оксид ClO, який взаємодіє з атомарним Оксигеном, у результаті чого знову утворюється активний Хлор – важливий компонент циклу руйнування озону.

Слідом за їх публікацією було зроблено численні спроби математичного моделювання зменшення стратосферного озону за різних «сценаріїв» виробництва фреонів. З'ясувалося, що більш-менш реалістичні моделі вимагають обліку не менше 150 реакцій за участю близько 50 різних частинок, оскільки атоми Хлору реагують не тільки з озоном, але також з молекулами води, метану, з оксидами Нітрогену та іншими (рис. 39) [40].

У 1979 р. була відкрита *епсилон-фаза* (*ε-фаза*) *кисню* (рис. 40) [41]. Ця фаза утворюється за тиску 10 ГПа. Перехід твердого кисню в епсилон-фазу супроводжується низкою змін: на 6% зменшується питомий об'єм, колір змінюється від синього до темно-червоного [42]. Це безумовно говорить про якісні зміни в мікроскопічній структурі кисню. Однак довгий час не було зрозуміло, що саме відбувається при цьому на рівні атомів і молекул, як, за рахунок чого відбувається така глибока зміна властивостей речовини. Грунтуючись на інфрачервоному спектрі поглинання, дослідники у 1999р. припустили, що ця фаза складається з молекул O₄ у кристалічній ґратці [43]. А в 2006 р. методом X-променевої кристалографії показано, що ця стабільна фаза, відома як ε-кисень або червоний ки-

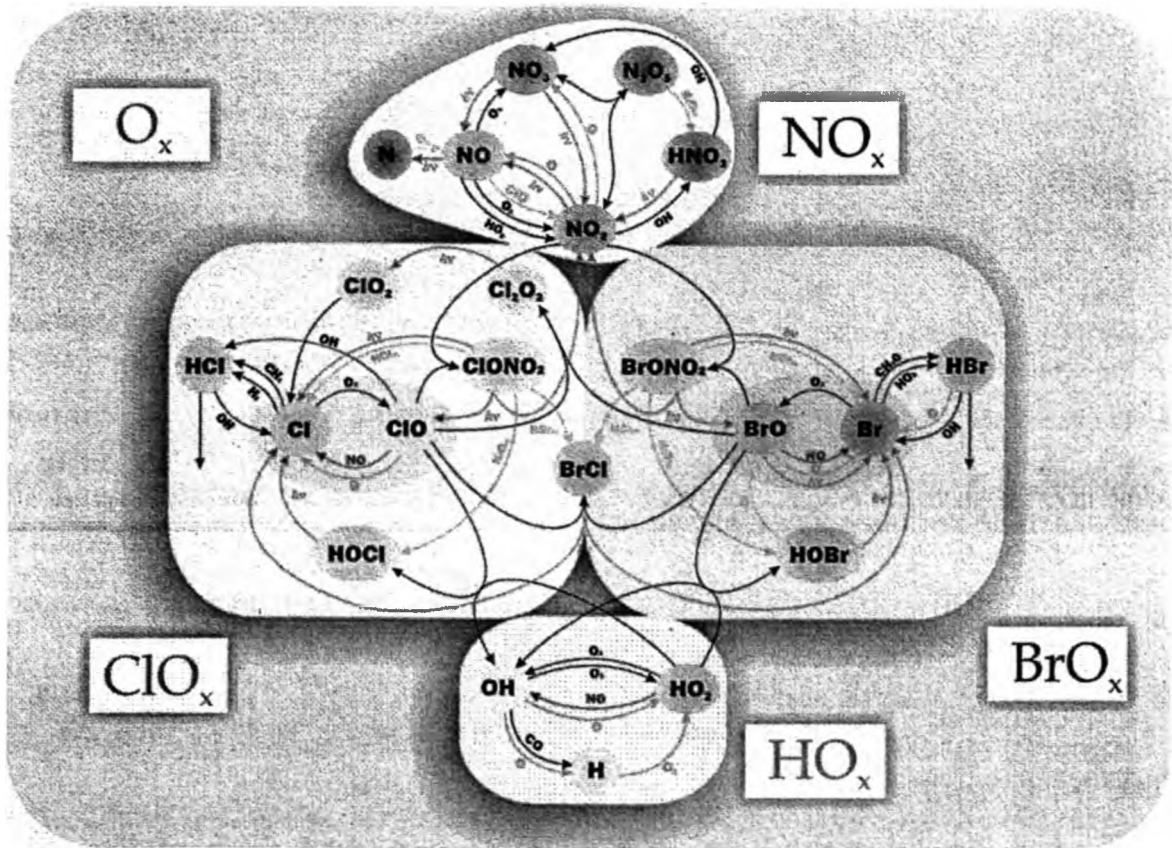


Рис. 39. Стратосферна хімія озону.

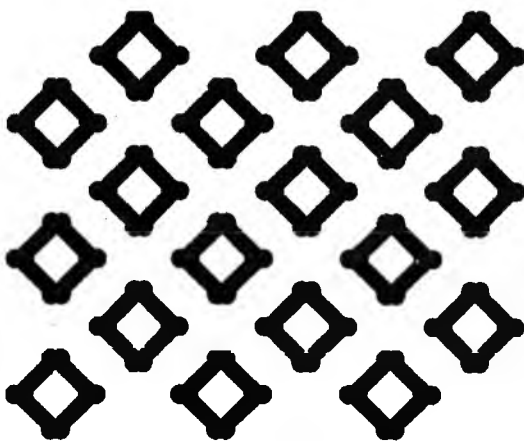


Рис. 40. Частина кристалічної структури ϵ - O_2 .

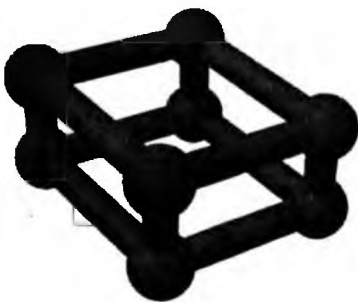


Рис. 41. Кулестержнева модель O_8 .

сень, насправді є O_8 (рис. 41) [44, 45]. Структура передбачена теоретично: ромбовидний кластер O_8 складається з чотирьох молекул O_2 [46].

У 1985 р. вперше групою британських вчених: Джон Шанклін (1953 р.н.), Джозеф Фармен (1930-2013), Браян Гардінер була виявлена «озонова діра» (часткова сезонна зміна товщини озонного шару) діаметром понад 1000 км на Південній півкулі, над Антарктидою [47]. Кожного серпня вона з'являлася, а в грудні-січні припиняла своє існування. Над Північною півкулею в Арктиці утворювалася інша діра, але менших розмірів. На даному етапі розвитку людства, світові вчені довели, що на Землі існує величезна кількість озонних дір. Але найбільш небезпечна і велика розташована над Антарктикою.

19. У 1990 р. було відкрито металічний кисень [ζ -фазу кисню (дзета-фаза)] шляхом стискання кисню до 132 ГПа [48]. У 1995 р. доведено, що ζ -фаза утворюється за тиску 96 ГПа [41]. Така фаза містить металеві кластери і, як відомо, має надпровідність за низьких температур [49, 50].

У 2001 р. у Ліверморській національній лабораторії (США) вперше отриманий металічний кисень в рідкому молекулярному стані за високої температури [51]. Раніше металеві властивості були виявлені у кисню тільки в твердому стані за низьких температур. У невеликій камері з рідким киснем створювалася сильна ударна хвиля, яка, відбиваючись від стінок камери, багаторазово проходила через рідину. У результаті на протязі 100-200 нс у камері створювався тиск $1,2 \cdot 10^5$ МПа і температура близько 4500 К. Наявність металічної фази реєструвалося шляхом вимірювання елект-

ричного опору кисню. За допомогою схожої методики в 1996 р. у тій же лабораторії був вперше отриманий металічний водень [52]. Цікаво, що ці результати можуть знайти застосування в дослідженнях внутрішньої структури планет-газових гігантів. Умови, отримані в лабораторії, близькі до існуючих у центрі таких планет. Тому спостереження металічної фази рідкого кисню в лабораторії, можливо, допоможе прояснити питання походження магнітного поля цих планет.

У 2010 р. з'ясована справжня магнітна природа помаранчевого кисню (δ -фази). Вона виявилася складнішою, ніж передбачалося раніше. З'ясувалося, що δ -O₂ містить три різних магнітних структури, кожна з яких є антиферомагнітною [53].

У 2011 р. одне з найбільш затяжних в астрономії досліджень, нарешті, прийшло до довгоочікуваного висновку: астрономи виявили в космосі молекулярний кисень. У той час як до цього знаходили окремі атоми Оксигену або ті, що були включені в інші молекули, молекули кисню, саме ті, якими ми дихаємо, не були виявлені. Космічний телескоп «Гершель» виявив молекули в екваторіальному сузір'ї Оріона. Оксиген – це третій найпоширеніший первень у Всесвіті після Гідрогену і Гелію. Одним з можливих місцезнаходжень кисню є місце в пилових частинках і водяному льоді. Команда вчених вибрала ділянку зореутворення сузір'я Оріона, вважаючи, що кисень з'явиться через лід і пил у теплішій, турбулентній частині космосу [54].

У 2012 р. було повідомлено, що озонова діра була зменшена до рекордного розміру 2002 р. [55-58].

Наприкінці хотілося б зазначити, що багато чого про «озонові діри» і про вплив на озоновий шар фреонів до цих пір нез'ясовано. Як це часто буває в екологічних питаннях, припущення, окремі дослідження і навіть емоції призводять до

недостатньо обгрунтованих висновків. Належить з'ясувати, які ще промислові викиди в атмосферу впливають на озоновий шар, яка роль продуктів згоряння автомобільного, авіаційного та ракетного пального, а також природного метану та інших газів (виявилось що деякі вулкани Камчатки в числі інших газів синтезують і вивергають фреони!). Немає підстав не вважати, багато «іноземних» вулканів не гірше наших виділяють (і виділяли в минулому) фреони та інші, не менш небезпечні для озонового шару газу. У 1982 р. фреони були виявлені навіть в Антарктиді: їх утримували бульбашки повітря, яке вмерзло в антарктичні льодовики тисячоліття тому. Всі ці питання входять в найскладніший клубок невідкладних завдань екології, вирішення яких час настійливо вимагає [15].

На сьогодні кисень, як газ, так і рідина, використовується для інтенсифікації технологічних процесів у металургії, нафтовій промисловості, хімії, біологічній та інших галузях промисловості, в авіації, космонавтиці, медицині, транспорті тощо. У більшості розвинених країн основна частина кисню виробляється централізовано, на великих установках і по трубогонах передається споживачам на десятки і сотні кілометрів. Частина кисню зберігається (і транспортується) у рідкому стані.

На прикладі історії відкриття Оксигену добре видно, яким звивистим та тернистим є шлях у науці, як багато здійснюється промахів та помилок, як поступово, завдяки наполегливій праці десятків, сотень вчених та інженерів, розкриваються істина та знання. Може видатися, що в наш час ми знаємо так багато про кисень, що очікувати чого-небудь нового із властивостей та застосувань кисню зовсім неможна. Зрозуміло, що це не так. Подальший розвиток науки та техніки безумовно розширить межі наших знань про кисень.

Література

1. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах (БИНОМ, Москва, 2008).
2. Ю.А. Храмов, Физики. Биографический справочник (Наука, Москва, 1983).
3. Н.А. Фигуровский, История химии (Просвещение, Москва, 1979).
4. L.J. Thénard, Annales de chimie et de physique, 2nd series, 8, 306 (1818).
5. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова, Выдающиеся химики мира (Высшая школа, Москва, 1991).
6. В.Я. Росоловский, Озон. Химическая энциклопедия (Большая Российская энцикл., Москва, 1992).
7. J.L. Soret, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 61, 941 (1865).
8. J.L. Soret, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 64, 904 (1867).
9. J.L. Soret, Annalen der Physik und Chemie, 208 (9), 165 (1867).
10. M.B. Rubin, Bull. Hist. Chem, 26 (1), (2001).
11. C.W. Siemens, Improvements in refrigerating and producing ice, and in apparatus or machinery for that purpose, British patent no. 2064 (filed: July 29, 1857).
12. <http://www.tiensmed.ru/news/ozonator-c4h.html>.
13. http://www.o8ode.ru/article/dwater/ozon/ictoria_ozona.htm.
14. L. Cailletet, Science, 6 (128), 128 (1885).
15. В.М. Бродянский, От твердой воды до жидкого гелия (история холода) (Энергоатомиздат, Москва, 1995).

16. T. O'Connor Sloan, *Liquid Air and the Liquefaction of Gases* (Norman W. Henley, New York, 1920).
17. С.С. Ламанский, С.А. Вроблевский, *Журнал Русского физико-химического общества. Физический отдел*, 20 (6), 215 (1888).
18. Патент - LINDE CARL - GB189512528 (A) - Process and Apparatus for Liquefying Gases or Gaseous Mixtures, and for Producing Cold, more particularly applicable for Separating Oxygen from Atmospheric Air. 1896-05-16.
19. A Startling Scientific Prediction, *Evening Post*, LVI (26), 4 (1898).
20. S.W. Chisholm, R.J. Olson, E.R. Zettler, J. Waterbury, R. Goericke, N. Welschmeyer, *Nature*, 334 (6180), 340 (1988).
21. Е.М. Сенченкова, К.А. Тимирязев, *Учение о фотосинтезе* (Москва, 1961).
22. B.R. Mordecai, *Helvetica Chimica Acta*, 86 (4), 930 (2003).
23. J.M. Vaughan, *The Fabry-Perot interferometer: history, theory, practice, and applications* (CRC Press: Adam Hilger, 1989).
24. T. Streissguth, *Rocket man: the story of Robert Goddard* (Twenty-First Century Books, 1995).
25. G.N. Lewis, *Journal of the American Chemical Society*, 46 (9), 2027 (1924).
26. O. Tatsuki, A. Pasquarello, *Physical Review B*, 70 (13), 134402 (2004).
27. J.E. Lennard-Jones, *Transactions of the Faraday Society*, 25, 668 (1929).
28. W.F. Giauque, H.L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (12), 3528 (1929).
29. H. John, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (John Wiley and Sons, Inc., 1998).
30. W.H.J. Childs, R. Mecke, *Zeitschrift für Physik*, 68 (5-6), 344 (1931).
31. J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1 (8), 515 (1933).
32. А. Маккей, *Химия и жизнь* (1), 51 (2008).
33. С.Д. Разумовский, *Кислород – элементарные формы и свойства* (Химия, Москва, 1979).
34. В.О. Смирнов, В.С. Білецький, *Фізичні та хімічні основи виробництва* (Східний видавничий дім, Донецьк, 2005).
35. L. Vaska, *Science*, 140 (3568), 809 (1963).
36. C.J. Pedersen, *Journal of the American Chemical Society*, 89 (26), 7017 (1967).
37. C.J. Pedersen, *Journal of the American Chemical Society*, 89 (10), 2495 (1967).
38. А.Ю. Цивадзе, *Современное естествознание: Энциклопедия: в 10 т., Т. 6. Общая химия* (Издательский Дом. МАГИСТР-ПРЕСС, Москва, 2000).
39. J.M. Mario, F.S. Rowland, *Nature*, 249, 810 (1974).
40. A. Dessler, *The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone* (Academic Press, 2000).
41. N. Malcolm, K.R. Hirsch, W.B. Holzapfel, *Chemical Physics Letters*, 68 (1), 49 (1979).
42. A. Yuichi, H. Kawamura, D. Häusermann, M. Hanfland, O. Shimomura, *Physical Review Letters*, 74 (23), 4690 (1995).
43. F.A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (20), 4093 (1999).
44. H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (8), 085503 (2006).
45. L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, *Nature*, 443 (7108), 201 (2006).
46. R. Steudel, M.W. Wong, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (11), 1768 (2007).
47. J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, *Nature*, 315 (16), 207 (1985).
48. S. Desgreniers, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, *J. Phys. Chem.*, 94 (3), 1117 (1990).
49. K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Eremets, K. Amaya, *Nature*, 393 (6687), 767 (1998).
50. P.P. Edwards, F. Hensel, *Chem. Phys. Chem.*, 3 (1), 53 (2002).
51. M. Bastea, A.C. Mitchell, W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (14), 3108 (2001).
52. R. Ladbury, *Physics Today*, 49 (5), 17 (1996).
53. S. Klotz, Th. Strässle, A.L. Cornelius, J. Philippe, Th. Hansen, *Phys. Rev. Lett.*, 104 (11), 115501 (2010).
54. <http://cikave.org.ua/space/u-kosmosi-vuyavleno-kysen/#more-7660>.
55. S. Pappas, *LiveScience*. – 12 Februar 2013.
56. Antarctic ozone hole second smallest in 20 years, *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)*. – October 24, 2012.
57. J. Whitty, *Mother Jones*. – February 6, 2013.
58. R. Grenoble, *The Huffington Post*. – February 13, 2013.

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Лясковська Марія Романівна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.