

УДК 57.044, 57.045, 546.04

ХИМИЯ АММИАЧНЫХ ПЛАНЕТ: ЭЛЕМЕНТЫ КОСМОХИМИИ

Д. В. Белов¹, С. Н. Беляев²

1 – Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт «Буревестник», (АО «ЦНИИ «Буревестник»), 603950, Россия, г. Нижний Новгород, Сормовское шоссе, 1а, e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru;

2 – Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», 603950, Россия, г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46.

Космохимия (Химическая космология) является молодой областью химии, появившейся в науке благодаря успехам космонавтики, которые открыли перед космохимией огромные возможности. Это наука о химическом составе космических тел (звезд, планет, астероидов, комет, метеоритов и др.), законах распространения химических элементов во Вселенной, процессах сочетания атомов и молекул при образовании космического вещества, уровнях организации материи в условиях космоса. Космохимия изучает процессы, происходящие на уровне атомно-молекулярных взаимодействий веществ. Автоматические космические станции и аппараты сделали возможным изучение вещества и условий его существования в атмосфере и на поверхности планет Солнечной системы и за ее пределами, а также малых космических тел – астероидов, комет и др. В межзвёздном пространстве современными физико-химическими методами обнаружены атомы многих элементов, молекулы простых и сложных неорганических соединений, минералы (кварц, силикаты, графит и др.), сложные органические соединения в равновесных и неравновесных условиях.

Одной из важнейших задач космохимии является изучение эволюции космических тел и объектов на основе их химического состава и распространённости химических элементов, а также объяснение их происхождения и истории. Космохимия должна уметь предсказать возможность протекания тех или иных химических и физико-химических превращений с учетом знаний о составе ликвосферы, атмосферы и литосферы изучаемого объекта космоса.

Ключевые слова: жидкий аммиак, жидкие углеводороды, углеводоемы, ликвосфера планет, металлический натрий, сольватация, сольватированный электрон, клатраты, NH_4HS , суперионные состояния, NH_4NH_2 , суперионные фазы, HeNH_3 , He_2NH_3 , $\text{He}(\text{NH}_3)_2$.

Введение

Каждый из нас мечтал увидеть своими глазами другие планеты, другие неизведанные миры. Огромный интерес вызывали вопросы о строении атмосферы и твердой поверхности других планет, составе их атмосферы и характере горных пород. Вызывают восторг все но-

вые и новые сообщения ученых об открытии рек и озер из жидких углеводородов, о скалах из замерзшего CO_2 . Так поверхность Титана (др.-греч. Τίταν) – крупнейшего спутника Сатурна, который был открыт 25 марта 1655 года голландским физиком, математиком и астрономом Христианом Гюйгенсом, в основном состоит из льда, осадочных органических веществ и скальных пород. Он является вторым после Земли телом в Солнечной системе, для которого спектрометрией доказано существование на поверхности веществ в жидком состоянии. Под поверхностью находится океан, содержащий, как считают исследователи, воду в жидком состоянии со значительным содержанием аммиака и экстремально высокой солёностью. Плотная атмосфера Титана долгое время скрывала от нас его поверхность до визита аппарата «Кассини-Гюйгенс» в 2004 году. Его атмосфера преимущественно состоит из азота с небольшими примесями метана и этана, которые образуют океан и облака. На поверхности планеты были найдены озёра и реки из жидких метана и этана [1]. Поскольку температура у поверхности составляет около -180°C , а атмосферное давление у поверхности около 147 кПа (1,45 атм.), при таких условиях многие газы переходят в жидкое состояние. На рис. 1 представлена предполагаемая структура Титана, которая демонстрирует присутствие океана под ледяной поверхностью. Изучение Титана проводилось с помощью первого автоматического исследовательского зонда «Гюйгенс» («Huygens») Европейского космического агентства. Его станция-носитель «Кассини» («Cassini») 15 сентября 2017 года, в 14:55:06 по московскому времени завершила свою 20-летнюю миссию в системе Сатурна и сгорела в атмосфере газового гиганта.

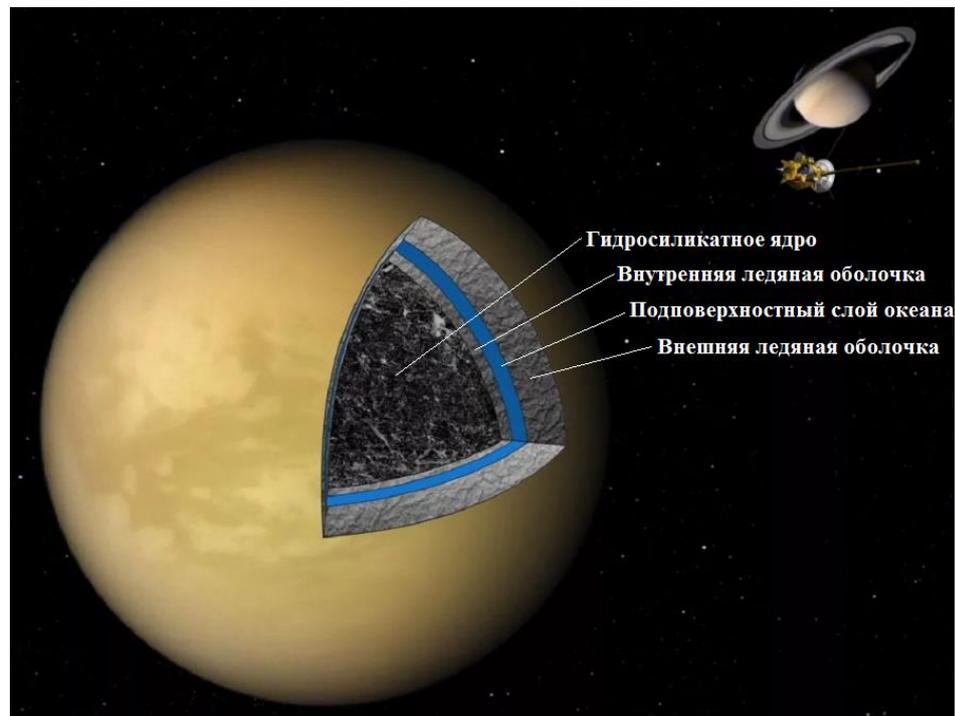


Рис. 1. Схематическое представление строения поверхностных и подповерхностных слоев Титана

Впервые предположение о возможности существования на Титане углеводородных озёр – углеводоёмов, было сделано на основе анализа данных, полученных автоматическими межпланетными станциями «Вояджер 1» и «Вояджер 2». Эта гипотеза подтвердилась в 1995

году, когда при помощи телескопа Хаббл в атмосфере Титана был обнаружен жидкий метан [2]. Поскольку температура на Титане близка к температуре плавления метана ($-182,5^{\circ}\text{C}$) и этана ($-182,8^{\circ}\text{C}$), было высказано предположение, что в его озёрах присутствует углеводородный лёд [3, 4]. Поскольку плотность углеводородного льда выше плотности смеси жидких углеводородов, такой лёд в углеводоемах будет тонуть, а не всплывать на поверхность. Если этот лёд насыщен газом (более 5 %), то он останется на поверхности озера.

Давайте попробуем представить себе альтернативную химию процессов, происходящих на гипотетической планете, на которой созданы условия для существования жидкого аммиака. Как изменятся наши представления о материальном неживом мире на этой планете при замене воды на аммиак? Какие процессы в этом случае становятся теоретически возможными?

Здесь следует упомянуть классификацию экзопланет, предложенную Давидом Сударским [5, 6]. Это система классификации внешнего вида экзопланет-гигантов в зависимости от температуры их внешних слоев. Она базируется на теоретической модели поведения ее атмосферы и данных о её химическом составе. При этом учитываются альbedo (диффузная отражательная способность поверхности планеты) и спектры отражения экзопланет-гигантов. В рамках данной классификации газовые гиганты делятся на пять классов в зависимости от степени разогрева, и обозначаются римскими цифрами. Например, Юпитер, по данной классификации относится к классу I или «Аммиачные облака». В этом классе у планет доминируют аммиачные облака. Подобные планеты находятся во внешних регионах своей звёздной системы. Условием существования для этого класса планет является температура ниже -120°C . В 2000 году не было известно ни одной планеты класса I кроме Юпитера и Сатурна. Позднее были обнаружены экзопланеты, например, «47 Большой Медведицы с», «Мю Жертвенника е», которые соответствуют классу I.

Ликвосфера аммиачных планет

Как отмечал в своей статье «Аммиачный мир» Конард Фернелиус [7]: «Аммиачный мир, в котором жидкий аммиак заменяет воду на этой планете, будет иметь много общего с «водным миром», но также во многих отношениях будет сильно отличаться от него».

Мы представляем себе планету, с поверхностью, покрытой озерами или океанами из жидкого аммиака, с облаками, состоящими из аммиака, и атмосферой, насыщенной его парами. Холодные планеты с большим количеством замерзших летучих веществ могут иметь на своей поверхности яркие «заснеженные» участки или ледники. Примерами являются Плутон с его азотным ледником в области Томбо, Марс с полярными шапками из замёрзшей углекислоты, Земля с ледяными полярными шапками и ледниками на вершинах гор. Таким образом, наша гипотетическая планета может иметь моря и озера из жидкого аммиака.

Жидкий аммиак – легкоподвижная бесцветная жидкость (т. кип. $-33,5^{\circ}\text{C}$, т. пл. $-77,8^{\circ}\text{C}$). Его принято считать криорастворителем (cryosolvent). Сравним аммиак и воду как растворители. Эти вещества представляют собой соединения химических элементов, обладающих высокой электроотрицательностью. В связи с этим молекулы аммиака, как и молекулы воды, склонны к ассоциации вследствие их полярности. Молекулы аммиака в жидком состоянии образуют водородные связи. Их энергия несколько меньше, чем энергия водород-

ных связей в воде. Однако процесс ассоциации молекул NH_3 в жидком состоянии протекает в меньшей степени, чем молекул H_2O в жидком состоянии. В твердом аммиаке также образуются водородные связи. В основном, аммиак образует димеры $(\text{NH}_3)_2$. Диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака ($\epsilon = 25$ при $-77,8^\circ\text{C}$) значительно ниже, чем у жидкой воды ($\epsilon = 81$ при 25°C), что указывает на его меньшую полярность. Димеры $(\text{NH}_3)_2$, существующие в жидком аммиаке, склонны к диссоциации:



При этом в равновесии находятся амид-анион и ион аммония [сравните с реакцией $(\text{H}_2\text{O})_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, $K_w=10^{-14}$]. Присутствие ионов NH_2^- и NH_4^+ в жидком аммиаке обуславливает его электропроводность, хотя благодаря низкой константе равновесия диссоциации димера $(\text{NH}_3)_2$ она невелика.

Как известно, для иона гидроксония (H_3O^+) в воде наблюдается аномальный механизм электропроводности. Это так называемый эстафетный механизм. Для иона аммония (NH_4^+) в жидком аммиаке такой аномалии не наблюдается. Это объясняется отсутствием у иона аммония неподеленных электронных пар и дипольного момента.

Более узкая область существования аммиака в виде жидкости по сравнению с водой обуславливается большей близостью геометрической формы молекул аммиака к сферической, чем молекул воды. Подобные узкие области существования веществ в жидком состоянии характерны для неассоциированных молекул сферической формы. Плотность жидкого аммиака ($0,677 \text{ г/см}^3$ при температуре кипения) значительно меньше, чем у воды ($0,958 \text{ г/см}^3$ при температуре кипения), но NH_3 имеет более высокий коэффициент теплового расширения, что указывает на отсутствие компенсирующихся эффектов, которые обнаруживаются у воды.

Если смотреть из космоса, то аммиачные океаны (ликвосфера) будут темно-коричневыми из-за большого количества растворенных в них щелочноземельных металлов. Хотя при небольшой концентрации растворенных металлов аммиачный океан выглядел бы синим (Рис. 2).

Если растворить в жидком аммиаке кусочек металлического натрия, можно наблюдать появление ярко-синей окраски. При растворении большого количества металла (больше 3 моль/л) раствор будет приобретать бронзовую окраску с металлическим блеском. Окраска раствора зависит от количества растворенного металла: при малом содержании металла она светло-синяя, по мере увеличения концентрации раствор меняет окраску от темно-синей до черной, желто-коричневой, желто-красной, бронзово-красной. Концентрированные растворы проводят электрический ток так же хорошо, как и металлы. Такие растворы называют жидкими металлами. Ниже -42°C синяя и бронзовая фазы сосуществуют не смешиваясь. Разбавленные и концентрированные растворы щелочных металлов в жидком аммиаке не смешиваются друг с другом. Такой раствор может самостоятельно расслоиться на две фазы. Одна из них, более концентрированная, но менее плотная, окажется сверху, а разбавленный раствор с большей плотностью – снизу. Заметить границу между растворами легко: верхняя жидкость обладает металлическим бронзовым блеском, а нижняя имеет чернильно-синий цвет (Рис. 2).

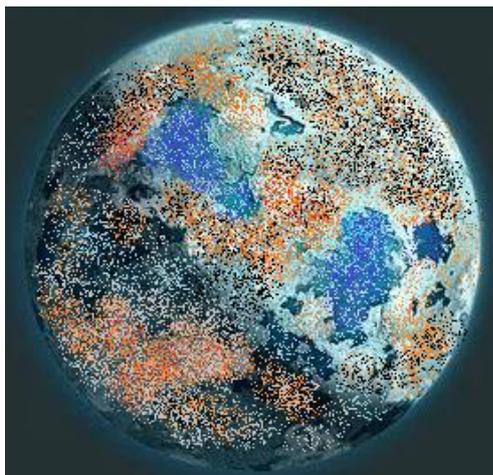
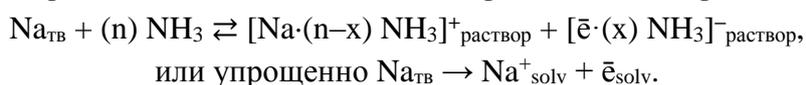


Рис. 2. Гипотетическое представление аммиачной планеты с бронзовыми и синими океанами из жидкого аммиака и щелочных металлов

Окраска раствора обусловлена частичной диссоциацией металлического натрия с образованием сольватированных ионов Na^+ и сольватированных электронов:



Изучение этого процесса позволило обнаружить «свободные» электроны в растворе – это электроны, отдаваемые металлическим натрием при его растворении, которые сольватируются жидким аммиаком (Рис. 3) [8]. Сольватация (от лат. *solvo* – «растворяю») – это электростатическое взаимодействие между частицами (ионами, молекулами) растворённого вещества и растворителя.

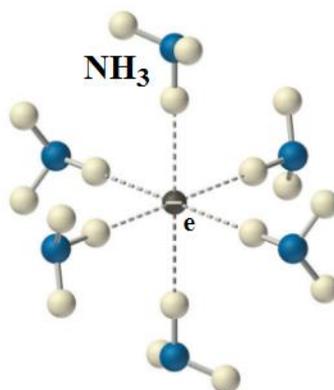


Рис. 3. Схема сольватации электрона в жидком аммиаке

В жидком аммиаке будут растворяться щелочно-земельные металлы, бериллий, магний, алюминий, европий и иттербий. При низких концентрациях (около 0,06 моль/л) будут также образовываться темно-синие растворы, содержащие сольватированные катионы металлов и сольватированные электроны [9].

Было показано, что взаимодействие металлического бериллия с солями NH_4X (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{N}_3$) в жидком аммиаке при температуре окружающей среды приводит к образованию ряда координационных соединений, например, гекса- μ^2 -амидотетраамминтетрабериллия $[\text{Be}_4(\text{NH}_2)_6(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, а также $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, $[\text{Be}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и

$[\text{Be}_3(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Полученные соединения содержат комплексный катион адамантового типа (Рис. 4) [10].

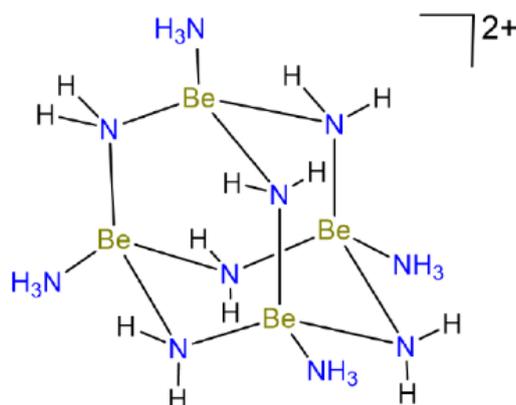


Рис. 4. Структурная формула продукта растворения бериллия в жидком аммиаке в виде тетрамерного кластера [10]

Как показывают квантово-химические расчеты при растворении в аммиаке алюминия также происходит сольватация катионов алюминия с образованием нейтральных комплексов (Рис. 5) [11].

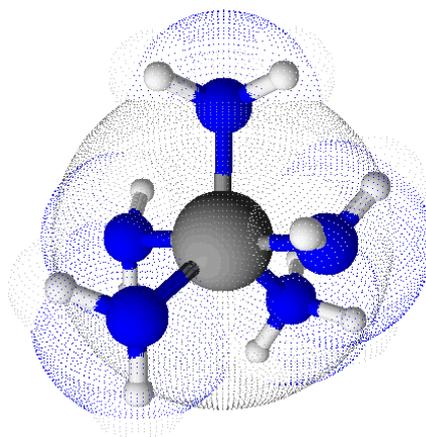


Рис. 5. Структура нейтрального комплекса $[\text{Al}(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_2]$, образующегося при растворении алюминия в жидком аммиаке

Металлоаммиачные растворы, в которых содержатся свободные электроны, являются сильнейшими восстановителями [12].

В жидком аммиаке NH_3 также растворяются некоторые интерметаллиды, содержащие щелочные металлы, например Na_4Pb_9 . При испарении аммиака щелочные металлы выделяются в чистом виде, а щелочноземельные – в виде комплексов с аммиаком состава $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]$, обладающих металлической проводимостью. При слабом нагревании эти комплексы также разлагаются на металл и NH_3 .

При растворении металла в жидком аммиаке объем раствора всегда больше суммарного объема компонентов. В результате такого «разбухания» раствора его плотность с увеличением концентрации непрерывно падает. С водными растворами солей и других твердых соединений такого не бывает. Концентрированный раствор лития в жидком аммиаке – это легкая при обычных условиях жидкость с плотностью при 20°C около $0,48 \text{ г/см}^3$. Легче в

природе только сжиженные при низких температурах газы, например, водород (0,07 г/см³), метан (0,42 г/см³).

Именно сольватированные электроны придают разбавленным растворам щелочных металлов в жидком аммиаке синий цвет [13]. Электрический ток такие растворы проводят плохо. Но с повышением концентрации растворенного металла, когда электроны приобретают способность перемещаться в растворе, электропроводность увеличивается, приближаясь к электропроводности чистых металлов. Концентрированный раствор лития в жидком аммиаке – самый легкоплавкий «жидкий» металл, который замерзает при температуре –183°С.

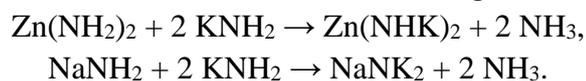
Очевидно, что у «аммиачных» планет должно быть невероятно сильное магнитное поле.

Щелочные металлы, хотя и медленно, с аммиаком все же реагируют с выделением водорода и образованием амидов: $2 K + 2 NH_3 \rightarrow 2 KNH_2 + H_2$. В этих реакциях аммиак играет роль окислителя. С другой стороны, подобные реакции иллюстрируют проявление аммиаком кислотных свойств. Эту реакцию катализируют металлы (Fe, Co, Ni). Получающиеся в результате этой реакции амиды металлов содержат отрицательный ион NH_2^- , который также образуется при самоионизации аммиака. В некотором роде амиды металлов являются аналогами гидроксидов. В таблице 1 приведены некоторые «водные» и «аммиачные» аналоги соединений [14].

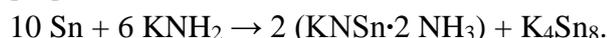
Таблица 1. Некоторые «водные» и «аммиачные» аналоги соединений

| Семейство «водных» соединений | Семейство «аммиачных» соединений |
|--|--|
| NaOH | NaNH ₂ |
| Zn(OH) ₂ | Zn(NH ₂) ₂ |
| Na ₂ [Zn(OH) ₄] | Na ₂ [Zn(NH ₂) ₄] |
| SO ₂ (OH) ₂ | SO ₂ (NH ₂) ₂ |
| ROH | RNH ₂ |
| RC(O)OH | RC(O)NH ₂ |
| RC(O)OR' | RC(O)NR' ₂ |

Весьма необычно происходит взаимодействие амидов щелочных и переходных металлов в жидком аммиаке. Наблюдается замещение атома водорода металлом, например:



Многие металлы, взаимодействуя с амидом калия в среде аммиака, образуют интерметаллиды калия, например [15]:

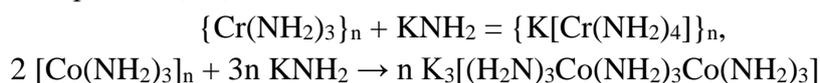


В среде жидкого аммиака многие металлы оказались способны легко взаимодействовать друг с другом с образованием окрашенных соединений, являющихся аналогами интерметаллидов. Например, натрий и свинец образует целый ряд таких необычных соединений, которые называются плюмбиды: NaPb₂, NaPb₄, Na₄Pb₉ или Na₄[Pb(Pb)₈]. Вероятно, на «аммиачной» планете будут созданы сверхвосстановительные условия.

Аналогичным образом могут быть получены соответствующие висмутиды (Na_3Bi_5 , Na_3Bi_3 , Na_3Bi), теллуриды, селениды и др. [16].

По отношению к углеродистым и легированным сталям, никелю, монель-металлу, титану и титановым сплавам жидкий аммиак не является агрессивной средой. На поверхности металлов могут образовываться как защитные пленки, состоящие из труднорастворимых в аммиаке соединений, так и пленки, способствующие локальной коррозии. Следует иметь в виду, что жидкий аммиак является полярным растворителем и в нем могут протекать многие электрохимические процессы, в том числе коррозия, что необходимо учитывать при выборе конструкционных материалов для изготовления соответствующей аппаратуры и ответственных узлов космического оборудования.

В жидком аммиаке галогениды металлов при взаимодействии с амидами щелочных металлов могут превратиться в амиды, имиды или нитриды, соответственно. Например, AgNH_2 , PbNH , Hg_3N_2 . Галогениды переходных металлов образуют смешанные и очень сложные по составу соединения, зачастую полимерного строения. Например, в продуктах реакции триодида церия с жидким аммиаком в присутствии амида калия были обнаружены соединения: $\text{Ce}(\text{NH}_2)_3$, $\text{CeI}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CeI}_2(\text{NH}_2)$. Амиды хрома и кобальта образуют полимерные соединения сложного строения [17]:



Как и вода, жидкий аммиак – прекрасный растворитель как для ионных, так и для неполярных неорганических и органических соединений. Он имеет все свойства полярных жидкостей и способен растворять многие соли. В жидком аммиаке растворимо большинство иодидов, перхлоратов, нитратов, тиоцианатов, цианидов и нитритов. Нерастворимы фториды, большинство хлоридов, карбонаты, оксалаты, сульфаты, сульфиды, гидроксиды и оксиды.

Соотношение растворимостей различных солей в воде и жидком аммиаке часто бывает обратным. Например, в воде лучше растворяется CaCl_2 , чем NaCl , а в жидком аммиаке, напротив, лучше растворяется NaCl , чем CaCl_2 . Поэтому, в аммиачных морях и океанах наблюдалась бы повышенная «соленость». Для сравнения в таблице 2 приведена растворимость (в граммах на 100 г растворителя) некоторых солей в воде и в жидком аммиаке.

В жидком аммиаке, как и в водных растворах, многие соли будут диссоциировать на ионы. Однако многие соединения, проявляя в водном растворе основные свойства, в жидком аммиаке будут кислотами. Например, хлорид аммония в водном растворе ведет себя как соль, при растворении в жидком аммиаке он будет проявлять свойства кислоты, растворяя металлы с выделением водорода:

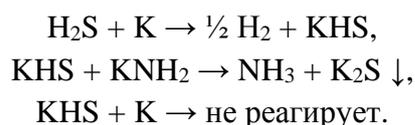


Таблица 2. Сравнение растворимости некоторых неорганических соединений в воде и жидком аммиаке

| Вещество | AgI | Ba(NO ₃) ₂ | KCl | NaCl | BaCl ₂ | KNO ₃ | LiNO ₃ | NH ₄ Br | NaNO ₃ | KI | ZnCl ₂ |
|-----------------------------|-----|-----------------------------------|-----|------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|-------------------|
| Растворимость в воде (20°C) | 0 | 9 | 34 | 36 | 36 | 38 | 52 | 74 | 92 | 144 | 367 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|-----|----|------|---|---|----|-----|-----|----|-----|---|
| Растворимость в аммиаке (– 35°C) | 207 | 97 | 0,04 | 3 | 0 | 10 | 243 | 238 | 98 | 182 | 0 |
|--|-----|----|------|---|---|----|-----|-----|----|-----|---|

Сероводород в аммиаке проявляет себя как сильная кислота, поэтому металлический калий из этого раствора будет вытеснять водород. Один протон в таких растворах легко замещается калием, однако второй протон будет реагировать только с амидом калия, при этом образуется нерастворимый в жидком аммиаке K_2S :

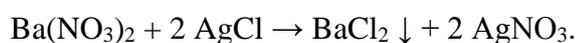


Сама вода, растворенная в жидком аммиаке, будет проявлять свойства кислоты. В жидком аммиаке свойствами кислот будут обладать многие органические соединения: амиды и имиды кислот, фенолы, ароматические амины, алифатические нитро-, гидразо- и различные гетероциклические соединения.

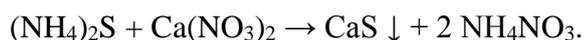
Степень и характер ионизации определяется донорно-акцепторной способностью. Так, от воды к аммиаку уменьшается число неподеленных электронных пар и возрастает сродство к протону: у H_2O 7,9 эВ, у NH_3 9,3 эВ. Поэтому кислоты, являющиеся слабыми в водных растворах, в жидком аммиаке будут ионизироваться в значительно большей степени. Следовательно, в жидком аммиаке кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. В жидком аммиаке кислотные свойства проявляют даже некоторые углеводороды, такие как ацетилен и трифенилметан. В противоположность этому, основные свойства в жидком аммиаке будут проявлять относительно небольшое число соединений. Самыми сильными основаниями в нем являются амиды щелочных металлов. Поэтому они будут легко реагировать со многими соединениями, являющимися в NH_3 кислотами. А гидроксиды щелочных металлов в жидком аммиаке практически не растворяются. Оксид калия при температуре около $-50^\circ C$ будет медленно взаимодействовать с жидким аммиаком с образованием амида калия и гидроксида калия:



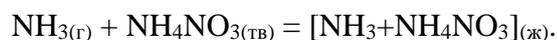
Многие химические реакции в жидком аммиаке будут протекать совсем не так, как в воде. В жидком аммиаке легко протекают такие обменные реакции, которые невозможны в водных растворах, например:



Поскольку сульфиды щелочноземельных металлов мало растворимы в аммиаке, их можно осадить, например:



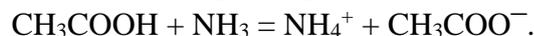
Если сухую соль NH_4NCS или NH_4NO_3 , охлажденную до $0^\circ C$, поместить в атмосферу аммиака, то соль «растает» и превратится в жидкость, содержащую 45% аммиака по массе. Эту жидкость можно хранить в склянке с притертой пробкой и использовать в качестве своеобразного «склада» аммиака:



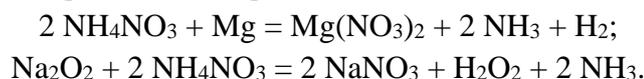
В лабораторной практике эту смесь использовали в качестве заменителя жидкого аммиака, поскольку по свойствам такие растворы мало отличаются от жидкого аммиака. Мож-

но предположить, что при насыщении твердых солей аммония, входящих в состав горных пород, газообразным аммиаком происходило бы их выщелачивание и растворение.

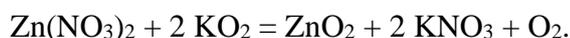
Молекула NH_3 – сильный акцептор ионов водорода, поэтому если в жидком аммиаке растворить уксусную кислоту, то она будет диссоциировать полностью, то есть станет сильной кислотой – в противоположность водных растворов, где она слабая:



В среде жидкого аммиака значительно усиливаются (по сравнению с водными растворами) и кислотные свойства солей аммония. Ион аммония в жидком аммиаке обладает многими свойствами, характерными для иона водорода в водных растворах. Поэтому в жидком аммиаке нитрат аммония легко реагирует с активными металлами, например, с магнием с выделением водорода, или с пероксидом натрия:



С помощью реакций, проводимых в жидком аммиаке, впервые были получены и выделены пероксиды магния, кадмия и цинка:

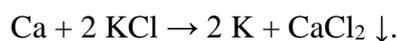


Таким образом, в жидком NH_3 вещества, содержащие ионы NH_4^+ , ведут себя как кислоты, а вещества, содержащие группы NH_2^- , – как основания. Можно сравнить реакции в воде и аммиаке (табл. 3).

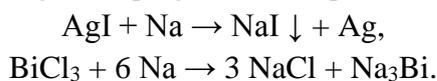
Таблица 3. Сравнение типовых взаимодействий в воде и аммиаке

| Реакции в воде | Реакции в жидком аммиаке |
|--|--|
| $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNH}_2 = \text{KCl} + 2 \text{NH}_3$ |
| $9 \text{HNO}_3 + 4 \text{Mg} = 4 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ | $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Mg} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2$ |
| $\text{CaO} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6 \text{NH}_4\text{Cl} = 3 \text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ |
| $2 \text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | $6 \text{KNH}_2 + \text{C}_3\text{N}_4 = 3 \text{K}_2\text{CN}_2 + 4 \text{NH}_3$ |
| $2 \text{KOH} + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ | $2 \text{KNH}_2 + \text{Zn}(\text{NH}_2)_2 = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ |
| $\text{PCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}(\text{OH})_3 + 5 \text{HCl}$ | $\text{PCl}_5 + 8 \text{NH}_3 = \text{PN}(\text{NH}_2)_2 + 5 \text{NH}_4\text{Cl}$ |

Тенденция растворенного в аммиаке металла к отщеплению валентных электронов создает предпосылки к проведению реакций замещения. Так становится возможным вытеснение металлического калия из раствора KCl воздействием металлического кальция, ввиду плохой растворимости в жидком аммиаке CaCl_2 :



Аналогично происходит вытеснение натрия серебром из иодида серебра, а при воздействии натрия на галогениды висмута, образуются интерметаллиды [18]:

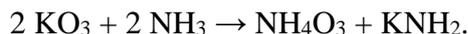


В жидком аммиаке проведены многие другие необычные превращения, например, синтез ионного соединения с ацетиленовой связью $\text{K}^+_2[\text{OC}_2\text{O}^-]$ – этиндиолата калия:



Эти соли синтезируются путем восстановления монооксида углерода щелочным металлом в среде жидкого аммиака. Этиндиолат калия был синтезирован в 1834 году Либихом путем прямой реакции монооксида углерода с металлическим калием [19]. В то время, однако, считалось, что это соединение представляет собой карбонил калия (КСО), пока 130 лет спустя не были описаны этиндиолаты других металлов. Это соединение содержит тройную ацетиленовую связь и имеет строение $K^+ - OC \equiv CO - K^+$ [20].

При низких температурах многие окислители будут спокойно реагировать с жидким аммиаком. Так, например, озонид калия при температуре $-50^\circ C$ с жидким аммиаком будет образовывать озонид аммония:



Эта реакция идет даже между твердым аммиаком и жидким озоном. Продукт реакции – озонид аммония, представляет собой твердое вещество красного цвета. В «земных» условиях данная реакция проходит со взрывом.

Из интересных физико-химических свойств аммиака следует упомянуть его низкую вязкость. В случае растворения в нем твердых соединений огромную роль будут играть процессы диффузии растворенных веществ [12]. Это еще более роднит жидкий аммиак с водой.

Элементарная сера сольватируется и растворяется в жидком аммиаке. Ее концентрированные растворы в аммиаке имеют красный цвет. В этой среде возможно их химическое взаимодействие с образованием азотистой серы S_4N_4 оранжево-желтого цвета:



Совершенно бесспорно, что различные резинотехнические изделия в жидком аммиаке будут подвергаться быстрому разрушению.

В том случае, если на рассматриваемой нами гипотетической планете сера будет также присутствовать в виде галогенидов, то возможны различные реакции диспропорционирования, например:

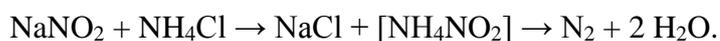


Можно предположить, что разнообразные реакции на основе соединений серы и азота могут привести к огромному количеству соединений, в том числе к образованию сложных полимеров различного строения, например, $(-S-N=S=N-)_n$.

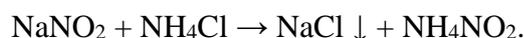
Аналогичное по составу производное азота известно для селена – оранжево-красный Se_4N_4 , тогда как теллур образует желтый нитрид состава Te_3N_4 .

Еще одним необычным классом продуктов взаимодействия серы с жидким аммиаком являются сульфуримиды, например, гептасульфуримид S_7NH , которые образуются замещением атомов серы функциональной группой $-NH-$. Гептасульфуримид может легко замещать атом водорода с образованием соли молекулярного состава NaN_7S_7 зеленого цвета. Помимо гептасульфуримида известны такие соединения: $S_6(NH)_2$, $S_5(NH)_3$, $S_4(NH)_4$, а также их многочисленные изомеры. Это бесцветные кристаллические вещества [22].

Различие в растворимости многих неорганических солей в аммиаке по сравнению с водой, а также низкая температура жидкого аммиака могут быть использованы для получения нестабильных соединений. Например, попытка синтеза нитрита аммония взаимодействием нитрата натрия и хлорида аммония в водном растворе приводит к образованию азота и воды:

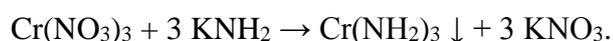


Если реакцию проводить в жидком аммиаке, в котором хлорид натрия плохо растворим, то нитрат аммония может быть легко получен и выделен в виде белого твердого вещества:



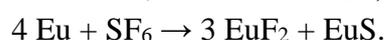
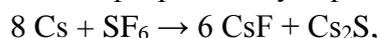
В таких условиях твердые породы могут быть составлены из солей, плохо растворимых в жидком аммиаке, и не восстанавливающихся газообразным аммиаком.

В жидком аммиаке легко синтезируются гомолептические амиды. В целом, гомолептическое соединение – это соединение, все лиганды которого идентичны, например, $\text{M}(\text{NH}_2)_n$. Гомолептические амиды возможно синтезировать путем реакции соли металла, растворимой в жидком аммиаке, с растворимым амидом группы щелочных металлов. Поскольку амиды тяжелых металлов нерастворимы в жидком аммиаке, они могут быть легко выделены, например:



В данных реакциях также просматривается аналогия аммиака с водой.

Гексафторид серы (т. пл. $-50,8$ °С) – один из сильнейших парниковых газов. Если предположить, что изучаемая нами гипотетическая планета содержит в своей атмосфере наряду с аммиаком парниковые газы, то многие химические процессы будут происходить совсем неожиданными путями. В земных условиях гексафторид серы (SF_6) – это химически инертный газ, устойчивый к расплавленным щелочам, кислороду и аммиаку даже при нескольких сотнях градусов Цельсия. Однако он реагирует со многими металлами, например, Li – Cs, Sr, Ba, Eu, Yb, растворенными в жидком аммиаке. В реакции, проводимой даже при -60 °С, образуются одно- или двухвалентные фториды и сульфиды [23]:



На спутниках Сатурна Титане и Энцеладе в условиях низкой температуры и низкого давления на поверхности и внутри планеты в присутствии воды аммиак образует твердые кристаллические фазы полу-, моно- и дигидрата. Также ему отводится роль антифриза водного льда и ингибитора образования гидрата метана. Аммиак способствует дегазации клатратов метана и воды в атмосфере этих лун. Было экспериментально показано, что аммиак образует клатратные гидраты при низких температурах [24].

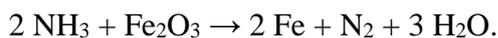
Можно предположить, что климат на гипотетической планете будет сильно отличаться от земного, ведь вместо водяного пара и атмосферной воды, как на Земле, в атмосфере планеты будет находиться газообразный аммиак. Таким образом, вместо водяного дождя или водяного снега на этой планете будет идти аммиачный дождь или аммиачный снег. Аммиак будет присутствовать в атмосфере, подобно водяному пару в атмосфере Земли, но в количестве, большем, чем вода в нашей атмосфере, поскольку давление пара аммиака вблизи точки его плавления значительно больше, чем давление пара воды вблизи ее точки плавления. Все объекты ликвосферы (океаны, озера, реки) будут заполнены жидким аммиаком при температуре в интервале -77 – -33 °С (при атмосферном давлении 760 мм рт. ст.). Если температура поднимется выше -33 °С, аммиак из жидкой фазы перейдет в газообразную и наполнит атмосферу планеты.

Атмосфера аммиачных планет

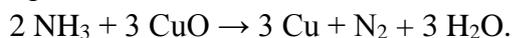
Сравнительно высокое (по сравнению с другими газами) значение теплоты испарения аммиака $-23,3$ кДж/моль, объясняется сильными водородными связями. Это в 4 раза больше теплоты испарения жидкого азота и в 280 раз больше, чем у жидкого гелия. Поэтому жидкий гелий вообще невозможно налить в сосуд – он немедленно испарится. Испарение аммиака сопровождается сильным поглощением тепла. Испаряясь при атмосферном давлении, каждый килограмм аммиака поглотит 327 ккал тепла. Теплота испарения жидкого аммиака велика, так что в обычных условиях его можно держать в открытых сосудах, при этом быстрого испарения не происходит. Давление паров над жидким аммиаком при комнатной температуре составляет 8–10 атм., поэтому с ним работают даже в запаянных ампулах. Температура кипения аммиака при атмосферном давлении составляет $-33,5^{\circ}\text{C}$ и с изменением давления температура кипения и теплота испарения будут меняться. Так с повышением давления температура кипения повышается, а теплота испарения падает.

Вызывает интерес возможность синтеза аммиака из простых элементов в условиях аммиачной планеты, то есть при низких температурах и высоком давлении. Процесс Габера – Боша ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$) осуществляется при достаточно высокой температуре (600°C), высоким давлением (17,5 МПа) и в присутствии катализатора. Несложный расчет изотермы Вант-Гоффа этой реакции показывает, что даже при температуре -260°C (т. кип. H_2 составляет $-252,87^{\circ}\text{C}$) химическое равновесие этой реакции смещено в сторону образования аммиака ($\Delta G = -2906,6$ Дж/моль). Согласно принципу Ле-Шателье – Брауна, уменьшение температуры в ходе протекания данной экзотермической реакции будет способствовать смещению равновесия в сторону образования аммиака. Если предположить, что реагируют жидкие N_2 и H_2 , изменение давления никак не будет влиять на текущее состояние химического равновесия реакции. В том случае, если процесс будет проходить в газообразной атмосфере, то повышение давления будет способствовать протеканию реакции, идущей с уменьшением общего объема газообразных веществ, то есть с образованием аммиака. В любом случае, атмосфера аммиачных планет будет насыщена помимо аммиака газообразными азотом и водородом, образованными при каталитическом, фотохимическом или электрическом разложении аммиака.

Как известно, аммиак обладает восстановительными свойствами. Поэтому в атмосфере аммиака может происходить процесс восстановления оксида железа (III) до металлического железа. В природе Fe_2O_3 широко распространённый минерал (гематит), примеси которого обуславливают красноватую окраску латерита, краснозёмов. Поверхность Марса имеет специфическую окраску именно благодаря гематиту. Другая кристаллическая модификация встречается как минерал маггемит:



Оксид меди (II) в земных условиях встречается в виде минерала тенорита (мелаконита) чёрного цвета. В атмосфере аммиака чёрный оксид меди будет восстанавливаться до металлической меди характерного красного цвета:

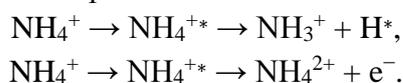


По всей видимости, наличие аммиачной атмосферы будет способствовать металлизации горных пород и оксидных минералов.

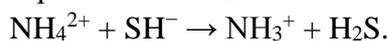
При нагревании в атмосфере аммиака многие металлы и неметаллы (Zn, Cd, Fe, Cr, B, Si) образуют нитриды (темно-зеленый Zn_3N_2 ; черные Cd_3N_2 , Fe_4N , CrN ; белый BN ; серый Si_3N_4). Возможно, что эти продукты реакций восстановления будут находиться в атмосфере в виде пыли или аэрозоля, постепенно оседая на поверхность планеты.

Структура атмосферы Сатурна во многих отношениях схожа с атмосферой Юпитера, за исключением более низкой температуры из-за большего расстояния от Солнца и более густых облаков. Так как Сатурн, подобно Юпитеру, не имеет твердой поверхности, за ноль отсчета можно принять верхнюю часть тропосферы. Верх видимых облаков находится примерно на 50 км ниже этого уровня. Как и на Юпитере, облака расположены тремя отдельными слоями, состоящими (в порядке увеличения глубины) из аммиачного льда, гидросульфида аммония и водяного льда.

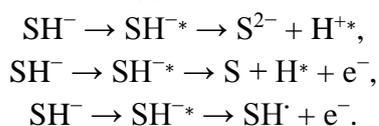
Важным компонентом тропосферных облаков Юпитера и других планет-гигантов является соединение NH_4SH . Гидросульфид аммония является неорганическим соединением и представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в холодной воде и разлагающиеся в горячей воде. При низких температурах и в условии облучения атмосфера Юпитера, содержащая это соединение, имеет различную окраску. Как показали эксперименты, при высоких дозах облучения атмосфера окрашена в зеленые тона, после облучения при более низких температурах она приобретает красные тона. Отмечается определяющее значение NH_4SH и реакций с его участием в формировании окрашенной атмосферы других газовых гигантов. В экспериментах облучению подвергали кристаллический гидросульфид аммония NH_4SH при 10–160 К протонами энергией $\sim 0,9$ МэВ. Изначально прозрачный и бесцветный образец приобретал различную окраску, зависящую как от дозы облучения, так и от температуры. При низких дозах образцы становились желтыми, в то время как при более высоких дозах облучения образцы становились красными, а образец, облученный при более высокой температуре, становился зеленым. Облучение льда, содержащего NH_3 и H_2S при 50 К, проводимое для сравнения со льдом, содержащим NH_4SH , свидетельствует о протекании различных процессов и об образовании различных продуктов реакций. Воздействие на твердый гидросульфид аммония ионизирующего излучения, в виде потока протонов, создает треки ионизации и возбуждения, а также вторичные электроны, генерируемые каждым падающим протоном. Ожидаемые начальные стадии реакции для NH_4^+ :



Ион NH_4^{2+} , замороженный в структуру льда, при температуре около 170 К реагирует с анионом SH^- (сильное основание) с образованием H_2S и иона NH_3^+ :



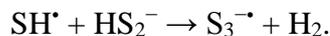
Возбужденный ион аммония NH_4^{+*} также может реагировать с ионом SH^- с образованием H_2S . Комбинация NH_3^+ и e^- будет регенерировать молекулу NH_3 . Для ионов SH^- ожидается аналогичный каскад реакций, описанных для NH_4^+ :



Меркапто-радикал (SH^\cdot) является одним из основных продуктов, образующихся при низкотемпературном фотолизе H_2S . Атомы серы могут вступать в дальнейшее взаимодействие, в результате чего образуются частицы с более длинной цепью, например:



Далее, анионы в результате реакции с радикалом SH^\cdot могут образовывать радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$:



Накопление значительного количества радикала $\text{S}_3^{\cdot-}$ может вызвать димеризацию с образованием S_6^{2-} . За возникновение желтой или красной окраски может отвечать нейтральная аморфная сера, которая возникает во льду в результате скопления атомов серы по описанному механизму [25].

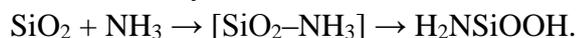
Помимо перечисленных химических реакций, вполне ожидаемы продукты, содержащие вместе атомы азота и серы. Один из идентифицированных в этих условиях ионов – это анион, в частности, S_4N^- . Возможный путь формирования следующий [26]:



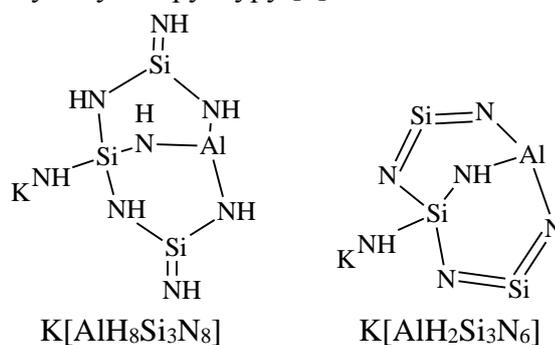
Аммиачная планета при наличии на ней источников серы также будет иметь в составе атмосферы эти соединения (S_xN^- , S_x^{2-} , NH_4^+).

Литосфера аммиачных планет

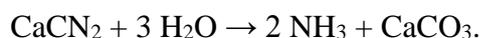
Наиболее распространённые породосоставляющие минералы на Земле находятся в оксидном состоянии. Около 1700 пород содержат 99,22% оксидов. Основные оксиды: кремнезём SiO_2 59,71%; глинозём Al_2O_3 15,41%; оксид кальция CaO 4,90% и др. Кремнезём формирует силикаты. С ним связана природа всех основных вулканических пород. Базальты – самые распространённые магматические породы на поверхности Земли и на других планетах Солнечной системы. Базальт образуется во всех активных тектонических зонах. Он часто образуется из лавы, происходящей из вулканов, которые встречаются в континентальных рифтовых бассейнах, срединно-океанических хребтах и океанических островных дугах. Содержание кремнезёма (SiO_2) в базальтах колеблется от 42 до 53 %, оксида алюминия – до 14–18 %, остальное составляют оксиды кальция, магния, железа и других элементов. Если предположить, что твердая или каменная составляющая литосферы планеты будет в своем составе содержать кварц или кремнезём (SiO_2), то в среде жидкого аммиака даже такое устойчивое соединение будет подвергаться аммонолизу [27]:



Полевые шпаты (брутто-формула $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) будут также модифицированы после аммонолиза и будут иметь следующую структуру [7]:



Известняком аммиачного мира будет, по всей видимости, цианамид кальция CaCN_2 . Это бесцветное, тугоплавкое кристаллическое вещество, которое при взаимодействии с водой образует аммиак:



Вероятнее всего цианамиды синтезируются в среде жидкого аммиака исходя из амидов, которых на аммиачной планете должно быть весьма много, и дициана C_2N_2 (т. пл. $-27,8$ °С, т. кип. $-21,2$ °С), представляющего собой в этих условиях твердое вещество:



Дициан был обнаружен в составе атмосферы Титана.

Алюмосиликаты также будут модифицированы аммиаком и превратятся в продукты аммонолиза.

Компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты показали, что при давлении, в миллион раз превышающем атмосферное давление, аммиак становится нестабильным и превращается в ионное соединение, состоящее из ионов NH_4^+ и NH_2^- . Различные «ледяные» формы аммиака, его кристаллические фазы естественным образом присутствуют во Вселенной и являются основными составляющими центральных слоев многих планет, например, Юпитера, Нептуна и Урана. Этот лед бывает разных форм и его свойства зависят от давления и температуры.

Современные *ab initio* расчеты предсказывают ионные и суперионные состояния в сильно сжатом аммиаке. Однако на сегодняшний день экспериментально установлены лишь молекулярные формы аммиака. На планетах с экстремально высокими давлениями возможно существование необычных форм веществ. Получены данные о том, что пороговое давление ~ 120 ГПа вызывает в молекулярном аммиаке процесс автоионизации с образованием ионного соединения – амида аммония NH_4NH_2 [28]. При низких температурах аммиак подвергается самоионизации и в результате переноса протона образуются ионы NH_4^+ и NH_2^- . Такая ионизация, достигаемая только при приложении высокого давления, представляет собой удивительное явление, не имеющее аналогов при атмосферном давлении [29–31]. Компьютерное моделирование поведения молекул в экстремальных условиях открывает новые возможности для изучения молекулярных взаимодействий в системах с водородными связями. Данные о новой ионной фазе аммиака являются ценной информацией на пути исследования образования и динамики слоев молекулярного льда на газовых планетах-гигантах [32].

Одним из интригующих открытий последнего времени является обнаружение водородных связей в гидридах аммиака, находящихся под высоким давлением. При давлении выше 25 ГПа исследователи предсказали существование двух новых ионных фаз с необычной стехиометрией NH_7 (Рис. 6). Первая представляет собой гексагональную фазу, содержащую структурные единицы $\text{NH}_3-\text{H}^+-\text{NH}_3$, H^- и H_2 . Выше 60 ГПа структура переходит в тетрагональную фазу, содержащую звенья NH_4^+ , H^- и H_2 .

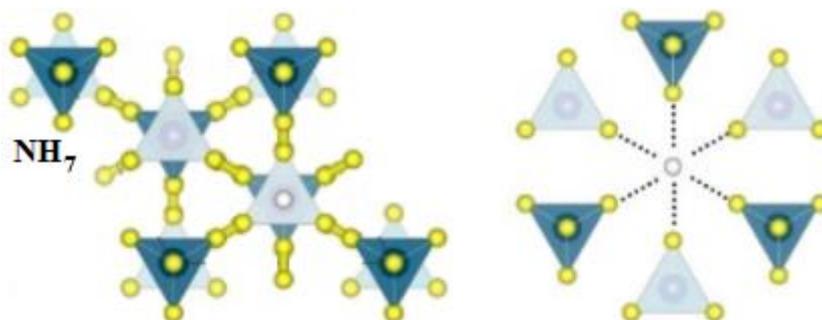


Рис. 6. Схематическое представление суперионной структуры NH_7 с цепочками из звеньев $\text{NH}_3\text{-H}^+\text{-NH}_3$, справа показаны водородные связи между ионными звеньями [33]

Также были предсказаны удивительные суперионные фазы NH_7 [33].

Современные исследования структурной стабильности систем на основе азота и водорода в диапазоне давлений до 800 ГПа посредством предсказания эволюции структур, позволили констатировать существование широкого разнообразия соединений, стабильных при высоком давлении. Были постулированы ранее не описанные соединения с особыми структурными и электронными свойствами, такие как N_4H , N_3H , N_2H , NH , N_8H , N_9H_4 , NH_2 , N_3H_7 , NH_4 и NH_5 . Однако, выше ~ 460 ГПа NH_3 становится термодинамически нестабильным. Химия водородных соединений азота при высоком давлении гораздо более разнообразна, чем химия углеводородов при нормальных условиях. Следует ожидать, что системы N-H-O и N-H-O-S при высоких давлениях, вероятно, будут обладать гораздо более богатым химическим разнообразием, чем известные нам структуры. Это, в свою очередь, открывает возможность построения на основе азота молекул жизни при высоком давлении. На рис. 7 представлены некоторые предсказанные структуры азотоводородных соединений, полимерные молекулы которых образуют длинные цепочки: $(\text{N}_4\text{H})_n$, $(\text{N}_3\text{H})_n$, $(\text{N}_2\text{H})_n$, $(\text{NH})_n$, $(\text{N}_3\text{H}_7)_n$ [34].

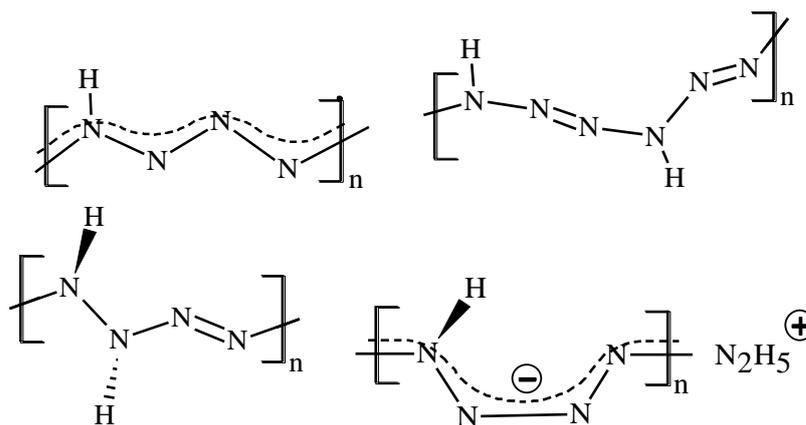


Рис. 7. Структуры некоторых предсказанных азотоводородных соединений: $(\text{N}_4\text{H})_n$, $(\text{N}_3\text{H})_n$, $(\text{N}_2\text{H})_n$, $(\text{NH})_n$

Полученные результаты расширяют наши знания о возможных структурах аммиака при высоком давлении, что будет способствовать изучению новых планет.

Гелий и аммиак являются одними из основных компонентов ледяных планет-гигантов. Ученых заинтересовало, могут ли в планетарных условиях аммиак и гелий реагировать друг с другом, какие структуры и состояния материи при этом могут образовываться. Используя квантово-химические методы и расчеты, было сделано предположение о существовании как минимум трех стабильных фаз соединений $[\text{He-NH}_3]$ типа «хозяин-гость» при давлениях до 500 ГПа (Рис. 8). Высказано предположение о существовании соединений NH_3He , NH_3He_2 , а также $(\text{NH}_3)_2\text{He}$. Во всех этих соединениях при высоких давлениях обнаруживаются жидкие, суперионные, пластичные и твердые состояния. Предполагаемые гелий-аммиачные соединения могут существовать в планетарных экстремальных условиях [35].

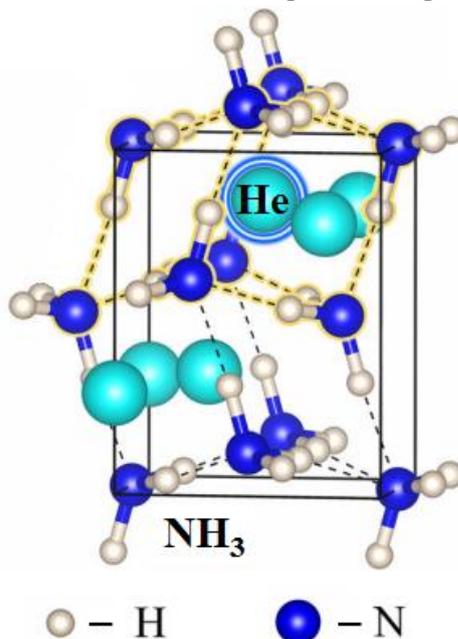


Рис. 8. Схематическое представление строения клатратов $[\text{He-NH}_3]$

Принято считать, что гелий содержится только в газовой атмосфере Урана и Нептуна. Однако, согласно последним исследованиям, гелий образует стабильные соединения с аммиаком, находясь при этом в твердом состоянии. Компьютерное структурное моделирование, предсказывающее существование при высоких давлениях энергетически стабильных соединений $(\text{NH}_3)_2\text{He}$ и NH_3He , установило, что при низких температурах соединение $(\text{NH}_3)_2\text{He}$ должно быть ионным, в котором молекулы NH_3 частично диссоциированы на ионы NH_2^- и NH_4^+ . Квантово-химические расчеты показали, что соединение $(\text{NH}_3)_2\text{He}$ переходит в промежуточную фазу при 100 ГПа и 1000 К, а затем в суперионную фазу при ~ 2000 К. Наконец при температурах свыше 3000 К соединение $(\text{NH}_3)_2\text{He}$ переходит в жидкую фазу [36].

Мантии некоторых ледяных планет, например, Урана и Нептуна, а также недавно обнаруженных экзопланет в условиях экстремального давления могут содержать водный, аммиачный и метановый лед. Чтобы понять их внутреннюю организацию и структуру, крайне важно изучать льды, образованные как индивидуальными веществами, так и их стабильными смесями. Они могут представлять собой гомогенные смеси с непрерывными градиентами концентраций или хорошо разделяемые слои из фаз определенного состава. Как показали квантово-химические расчеты, в смесях водного и аммиачного льда высокое давление стабилизирует образование полугидрата аммиака состава 2:1, $(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{NH}_3)_2$. При этом молекуляр-

ный кристалл полностью превращается в ионное твердое вещество. Выше 65 ГПа полугидрат аммиака превращается из молекулярного твердого вещества с водородными связями в полностью ионную фазу $O^{2-} \cdot (NH_4^+)_2$, где все молекулы воды полностью депротонированы. Полугидрат аммиака в виде ионных фаз стабилен до 500 ГПа. Это доказывает, что он образуется из любой смеси аммиака и воды при достаточно высоких давлениях и, таким образом, образует важный компонент ледяных планет. Такие давления обнаружены глубоко внутри нептунopodobных планет [37].

Знания о химическом составе атмосферы, ликовосферы и литосферы изучаемых планет помогут в выборе материалов, из которых будут сконструированы спускаемые аппараты и зонды, предназначенные для изучения новых планет. В скором будущем широкое развитие получит космическое материаловедение. Это будет вызвано необходимостью разработок новых материалов, устойчивых в экстремальных условиях: при воздействии сверхвысокого давления, высоких или крайне низких температур, агрессивной химической среды, космической радиации.

Литература

1. Stofan, E. R.; Elachi, C., et al. The lakes of Titan / E. R. Stofan, C. Elachi, et al. // *Nature*. – 2007. – V. 445. – № 1. – P. 61 – 64. DOI: 10.1038/nature05438.
2. Dermott, S. F., Sagan, C. Tidal effects of disconnected hydrocarbon seas on Titan / S. F. Dermott, C. Sagan // *Nature*. – 1995. – V. 374. – № 6519. – P. 238 – 240. DOI: 10.1038/374238a0.
3. Cordier, D., Mousis, O., Lunine, J.-I., Lavvas, P., Vuitton, V. An estimate of the chemical composition of Titan's lakes / D. Cordier, O. Mousis, J.-I. Lunine, P. Lavvas, V. Vuitton // *The Astrophysical Journal. Letters*. – 2013. – V. 768. – № 1. L23. DOI: 10.1088/2041-8205/768/1/L23.
4. Cordier, D., Mousis, O., Lunine, J. I. et al. The hydrocarbon lakes of Titan: uncertainties on their chemical composition / D. Cordier, O. Mousis, J. I. Lunine et al. // *EPSC Abstracts*. – 2011. – V. 6. EPSC-DPS Joint Meeting 2011, held 2 – 7 October 2011 in Nantes, France. <http://meetings.copernicus.org/epsc-dps2011>, p.595.
5. Sudarsky, D., Burrows, A., Pinto, P. Albedo and Reflection Spectra of Extrasolar Giant Planets / D. Sudarsky, A. Burrows, P. Pinto // *The Astrophysical Journal*. – 2000. – V. 538. – № 2. P. 885–903. DOI: 10.1086/309160.
6. Sudarsky, D., Burrows, A., Hubeny, I. Theoretical Spectra and Atmospheres of Extrasolar Giant Planets // *The Astrophysical Journal*. – 2003. – V. 588. – № 2. – P. 1121 – 1148. DOI: 10.1086/374331.
7. Fernelius, W. C. An ammonia world. / W. Conard Fernelius // *Journal of Chemical Education*. – 1931. – V. 8. – № 1. – P. 55–62. DOI: 10.1021/ed008p55.
8. Belloni, J., Clerc, M., Goujon, P., Saito, E. Solvation time of electrons in liquid ammonia / J. Belloni, M. Clerc, P. Goujon, E. Saito // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1975. – V. 79. – № 26. – P. 2848–2849. DOI: 10.1021/j100593a009.
9. Warf, J.C., Korst, W.L. Solutions of Europium and Ytterbium Metals in Liquid Ammonia / J.C. Warf, W.L. Korst // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – V. 60. – № 11. – P. 1590–1591. DOI: 10.1021/j150545a033.

10. Müller, M.; Karttunen, A. J.; Buchner, M. R., Speciation of Be²⁺ in acidic liquid ammonia and formation of tetra- and octanuclear beryllium amido clusters / M. Müller, A. J. Karttunen, M. R. Buchner // *Chemical Science*. – 2020. – V. 11. – № 21. – P. 5415–5422. DOI: 10.1039/d0sc01112f.
11. Zahn, D. On the solvation of metal ions in liquid ammonia: a molecular simulation study of M(NH₂)_x(NH₃)_y complexes as a function of pH / Dirk Zahn // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – № 85. – P. 54063–54067. DOI: 10.1039/C7RA11462A.
12. He, L.-L., Zhang, S.-Y., Sun, T.-T., Zhao, C.-L. Study on properties of liquid ammonia via molecular dynamics simulation based on ABEEMσπ polarisable force field / Lan-Lan He, Shi-Yuan Zhang, Ting-Ting Sun, Chong-Li Zhao, Chao Zhang, Zhong-Zhi Yang, Dong-Xia Zhao // *Molecular Simulation*. – 2017. – V. 43. – № 13–16. – P. 1099–1106. DOI: 10.1080/08927022.2017.1324958.
13. Buttersack, T., Mason, P. E., McMullen, R. S. Photoelectron spectra of alkali metal–ammonia microjets: From blue electrolyte to bronze metal / T. Buttersack, P. E. Mason, R. S. McMullen // *Science*. – 2020. – V. 368. – № 6495. – P. 1086–1091. DOI: 10.1126/science.aaz7607.
14. Lagowski, J. J. The chemistry of liquid ammonia / J. J. Lagowski // *Journal of Chemical Education*. – 1978. – V. 55. – № 12. – P. 752–759. DOI: 10.1021/ed055p752.
15. Emeléus, H. J. Reactions in, liquid ammonia and liquid sulphur dioxide / H. J. Emeléus // *Journal of the Society of Chemical Industry*. – 1937. – V. 56. – № 37. – P. 813–815. DOI: 10.1002/jctb.5000563702.
16. Moore, T. E. Reactions of intermetallic compounds in liquid ammonia. I, Bismuthides / T. E. Moore // *Dissertation For the Degree of Doctor Of Philosophy*. Austin, University of Texas. 1946. DOI: 10.26153/tsw/5300.
17. Fowles, G. W. A., Nicholls, D. Inorganic reactions in liquid ammonia / G. W. A. Fowles, D. Nicholls // *Chemical Society*. – 1962. – V. 16. – № 1. – P. 19–25. DOI: 10.1039/qr9621600019.
18. Johnson, W. C., Fernelius, W. C. Liquid ammonia as a solvent and the ammonia system of compounds. III. The properties of metals in liquid ammonia / W. C. Johnson, W. C. Fernelius // *Journal of Chemical Education*. – 1929. – V. 6. – № 1. – P. 20. DOI: 10.1021/ed006p20.
19. Justus Liebig. Über einige Stickstoff – Verbindungen // *Annalen der Chemie und Pharmacie*. – 1834. – V. 11. – P. 182. DOI: 10.1002/jlac.18340100102.
20. Villars, P., Cenzual, K., J. Daams (auth.), P. Villars, K. Cenzual (eds.) Series: Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter 43A10 : Condensed Matter / Publisher: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. ISBN: 978-3-642-19661-4, 978-3-642-19662-1.
21. Ваддингтон, Т. Неводные растворители / Т. Ваддингтон. Пер. с англ. – М.: Химия, 1971. – 376 с.
22. Miessler, G., Fischer, P., Tarr, D. Inorganic Chemistry / G. Miessler, P. Fischer, D. Tarr. 5th Edition. 2013. 696 p.
23. Deubner, H., Kraus, F. The Decomposition Products of Sulfur Hexafluoride (SF₆) with Metals Dissolved in Liquid Ammonia / H. Deubner, F. Kraus // *Inorganics*. – 2017. – V. 5. – № 68. – P. 1–7. DOI: 10.3390/inorganics5040068.
24. Shin, K., Kumar, R., Udachin, K. A., Alavi, S., Ripmeester, J. A. Ammonia clathrate hydrates as new solid phases for Titan, Enceladus, and other planetary systems / K. Shin, R. Kumar,

K. A. Udachin, S. Alavi, J. A. Ripmeester // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2012. – V. 109. – № 37. – P. 14785–14790. DOI: 10.1073/pnas.1205820109.

25. Loeffler, M. J., Hudsona, R. L. Coloring Jupiter's clouds: Radiolysis of ammonium hydrosulfide (NH₄SH) / Mark J. Loeffler, Reggie L. Hudsona // *Icarus*. – 2018. – V. 302. – P. 418–425. DOI: 10.1016/j.icarus.2017.10.041.

26. Dubois, P., Lelieur, J. P., Lepoutre, G. Chemical species in solutions of sulfur in liquid ammonia / P. Dubois, J. P. Lelieur, G. Lepoutre // *Journal of the Inorganic Chemistry*. – 1987. – V. 26. – № 12. – P. 1897–1902. DOI: 10.1021/ic00259a018.

27. Zhou, M., Chen, M. Reactions of silicon dioxide with ammonia molecules: formation and characterization of the SiO₂–NH₃ complex and the H₂NSiOOH molecule / M. Zhou, M. Chen // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V. 349. – № 1-2. – P. 64–70. DOI: 10.1016/s0009-2614(01)01192-7.

28. Palasyuk, T., Troyan, I., Eremets, M. Ammonia as a case study for the spontaneous ionization of a simple hydrogen-bonded compound / T. Palasyuk, I. Troyan, M. Eremets, V. Drozd, S. Medvedev, P. Zaleski-Ejgierd, E. Magos-Palasyuk, H. Wang, S. A. Bonev, D. Dudenko, P. Naumov // *National Communication*. – 2014. – V. 5. – P. 3460. DOI: 10.1038/ncomms4460.

29. Ninet, S., Datchi, F., Dumas, P. Experimental and theoretical evidence for an ionic crystal of ammonia at high pressure / S. Ninet, F. Datchi, P. Dumas, M. Mezouar, G. Garbarino, A. Mafety, C. J. Pickard, R. J. Needs, A. M. Saitta // *Physical Review B*. – 2014. – V. 89. – № 17. Art. № 174103.

30. Cavazzoni, C., Chiarotti, G. L., Scandolo, S. Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions / C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, M. Parrinello. // *Science*. – 1999. – V. 283. – № 5398. – P. 44–46. DOI: 10.1126/science.283.5398.44.

31. Pickard, C., Needs, R. Highly compressed ammonia forms an ionic crystal / C. Pickard, R. Needs // *Nature Mater*. – 2008. – V. 7. – P. 775–779. DOI: 10.1038/nmat2261.

32. Palasyuk, T., Troyan, I., Eremets, M. Ammonia as a case study for the spontaneous ionization of a simple hydrogen-bonded compound / T. Palasyuk, I. Troyan, M. Eremets, V. Drozd, S. Medvedev, P. Zaleski–Ejgierd, ... P. Naumov // *Nature Communications*. – 2014. – V. 5. – № 1. DOI: 10.1038/ncomms4460.

33. Song, X., Yin, K., Wang, Y. Exotic Hydrogen Bonding in Compressed Ammonia Hydrides / X. Song, K. Yin, Y. Wang, A. Hermann, H. Liu, J. Lv, ... Y. Ma // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – V. 10. – P. 2761–2766. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b00973.

34. Qian, G.-R., Niu, H., Hu, C.-H., Oganov, A. R., Zeng, Q., Zhou, H.-Y. Diverse Chemistry of Stable Hydronitrogens, and Implications for Planetary and Materials Sciences / G.-R. Qian, H. Niu, C.-H. Hu, A. R. Oganov, Q. Zeng, H.-Y. Zhou // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – № 1. – P. 25947. DOI: 10.1038/srep25947.

35. Liu, C., Gao, H., Hermann, A. Plastic and Superionic Helium Ammonia Compounds under High Pressure and High Temperature / C. Liu, H. Gao, A. Hermann, Y. Wang, M. Miao, C. J. Pickard, ... J. Sun // *Physical Review X*. – 2020. – V. 10. – № 2. – P. 021007. DOI: 10.1103/physrevx.10.021007.

36. Shi, J., Cui, W., Hao, J., Xu, M., Wang, X., Li, Y. Formation of ammonia–helium compounds at high pressure / J. Shi, W. Cui, J. Hao, M. Xu, X. Wang, Y. Li // Nature Communications. – 2020. – V. 11. Art. № 3164. DOI: 10.1038/s41467-020-16835-z.

37. Robinson, V. N., Wang, Y., Ma, Y., Hermann, A. Stabilization of ammonia-rich hydrate inside icy planets / V. N. Robinson, Y. Wang, Y. Ma, A. Hermann // PNAS. – 2017. – V. 114. – № 34. – P. 9003–9008. DOI: 10.1073/pnas.1706244114.