

УДК 546.295 : 546.296

СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НУЛЕВОЙ ГРУППЫ

А. Б. Нейдинг

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	969
II. Соединения ксенона	970
А. Фториды	970
Б. Оксифториды	987
В. Кислородные соединения	990
III. Соединения радона и криптона	998
А. Фториды радона	998
Б. Соединения криптона	998
IV. Химические связи в соединениях элементов нулевой группы	1001
V. Некоторые термодинамические соображения	1005
VI. Возможные применения	1005

I. ВВЕДЕНИЕ

В опубликованной некоторое время тому назад краткой обзорной статье¹ были рассмотрены первые работы по соединениям элементов нулевой группы Периодической системы Д. И. Менделеева. Было описано получение комплекса ксенона с гексафторидом платины XePtF_6^2 , тетрафторида ксенона XeF_4^{3-5} и фторида радона неизвестного состава⁶. Вкратце было сообщено также о получении дифторида ксенона $\text{XeF}_2^{7,8}$ и гексафторида ксенона $\text{XeF}_6^{9,10}$, приведены некоторые сведения о химических и физических свойствах этих веществ и рассмотрены, первые попытки теоретического объяснения образования химических связей атомами элементов нулевой группы^{11,12}.

Первые успешные исследования стимулировали дальнейшее весьма интенсивное развитие работ в этом направлении, и в течение сравнительно короткого времени экспериментальный и теоретический материал стал настолько обильным, что представляется своевременным попытаться дать более полный обзор нынешнего состояния исследований в области соединений элементов нулевой группы.

В нашей и зарубежной печати появился уже ряд статей, носящих полностью или частично обзорный, а иногда и популярный характер¹³⁻³¹; эти статьи, однако, не дают достаточно подробного освещения всего имеющегося материала.

В настоящем обзоре охвачена литература, оказавшаяся доступной автору к 1 октября 1964 года.

Рассмотрение целесообразно начать с соединений ксенона, так как им посвящено подавляющее большинство работ и в настоящее время они изучены наиболее основательно.

II. СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА

А. Фториды

1. Дифторид ксенона

В литературе описан ряд методов получения дифторида ксенона XeF_2 . Смит⁸ синтезировал XeF_2 взаимодействием газообразных ксенона (парциальное давление 60 мм рт. ст.) и фтора (240 мм рт. ст.) в циркуляционной системе из никеля при температуре 400° или выше. Виск, Черник и Мэтьюсон³² получали XeF_2 облучением смесей фтора с ксеноном УФ светом ртутной лампы высокого давления. Применявшиеся в никелевом приборе с сапфировыми окошками при комнатной температуре и давлении 890—1030 мм рт. ст. Дифторид ксенона конденсировался в ловушке при -78° ; в этих условиях получается чистый XeF_2 , но в отсутствие ловушки образуется и XeF_4 ³³. Дальнейшее фотохимическое взаимодействие фтора с XeF_2 приводит к образованию XeF_4 . Квантовый выход XeF_2 составляет 0,3—0,7, но несколько понижается при повышении давления, особенно давления фтора. Для фотохимического образования XeF_2 предложен следующий механизм³³:

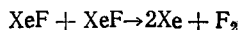
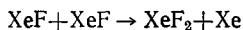
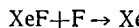
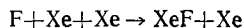
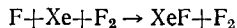
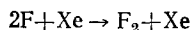
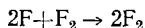
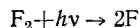
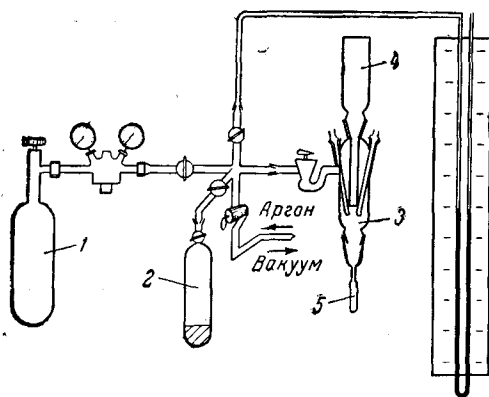


Рис. 1. Установка для получения дифторида ксенона³⁵

или электронами с высокой энергией в никелевой аппаратуре³⁴. При комнатной температуре и выше образуется смесь XeF_2 с XeF_4 , но при температурах около -35° получается только XeF_2 .

Способ, по которому можно получать чистый XeF_2 с выходом ~100 мг в час, подробно описали Хоппе, Маттаух, Реддер и Дене³⁵. Они действовали на смеси ксенона со фтором с молярными отношениями $\text{Xe}:\text{F}_2$ от 1:1 до 1:3 электрическим разрядом от искрового индуктора при комнатной температуре; XeF_2 осаждался на кварцевом пальце с температурой -78° . Применявшийся прибор схематически показан на рис. 1. Ксенон из баллона 1 и фтор, испаряющийся из реакционного сосуда 3, в который через два боковых шлифа введены электроды индуктора. Образующийся в процессе реакции XeF_2 осаждается на кварцевом пальце 4, охлаждаемом смесью спирта с твердой углекислотой, и время от времени стряхивается в ампулу для взвешивания 5.

Дифторид ксенона образуется также при облучении смесей ксенона со фтором γ -лучами Co^{60}

Простой метод синтеза XeF_2 предложили Хуторецкий и Шпанский³⁶, показавшие, что XeF_2 образуется из элементов при обычной температуре и под давлением с выделением тепла ($\sim 40\text{--}60$ ккал/моль), а иногда даже со взрывом. Опыты проводились в сосудах из никеля, нержавеющей стали или монель-металла; сначала в реакционной сосуд вводили фтор до давления 18 атм, затем ксеноном доводили давление до 35 атм; реакция происходила практически мгновенно.

Несколько отличный от описанных метод, без использования элементарного фтора, применили Миллиган и Сирс³⁷, получившие чистый XeF_2 в результате пропускания высоковольтного разряда через примерно эквимольную смесь ксенона и четырехфтористого углерода в сосуде из стекла пирекс, охлаждаемом смесью твердой углекислоты с ацетоном, с последующей дистилляцией и перекристаллизацией продуктов реакции.

Идентификация XeF_2 в описанных выше опытах осуществлялась масс-спектрометрически и методами химического анализа.

Дифторид ксенона представляет собой бесцветное твердое вещество с давлением пара 3,8 мм рт. ст. при 25° и 318 мм рт. ст. при 100°^{8, 38}. Он образует хорошие блестящие кристаллы, вырастающие в течение нескольких часов до размеров порядка миллиметров (рис. 2). Кристаллы обладают двойным лучепреломлением. Твердый XeF_2 плавится при $\sim 140^\circ$ и может быть переохлажден до 50° без затвердевания³⁸. При комнатной температуре XeF_2 устойчив и может сохраняться в никелевых или кварцевых сосудах в течение нескольких месяцев⁸. В стеклянных запаянных ампулах при температуре твердой углекислоты XeF_2 сохраняется длительное время, но при комнатной температуре, даже в темноте, происходит медленное его разложение, возможно, в результате взаимодействия со стеклом ампулы³⁵.

Дифторид ксенона обладает резким тошнотворным запахом³⁵. Он энергично реагирует с метанолом, медленно — с водой³⁵. В растворах щелочей (NaOH) и разбавленных кислотах (H_2SO_4) дифторид ксенона разлагается, но реакции протекают не особенно бурно. При действии XeF_2 на подкисленный раствор иодида калия или на влажную бумажку с иодидом калия и крахмалом выделяется иод. Разложение XeF_2 происходит даже в керосине, перегнанном и высушенном над металлическим натрием³⁵. В безводном фтористом водороде XeF_2 растворяется без разложения; растворимость при 25° составляет ~ 10 молей XeF_2 в 1000 г HF ³⁹. Водород при 400° полностью восстанавливает XeF_2 до элементарного ксенона и фтористого водорода¹⁵.

Химические свойства водных растворов XeF_2 и УФ спектры поглощения таких растворов исследовали Аппелман и Малм⁴⁰. Дифторид ксенона образует бесцветный медленно гидролизующийся водный раствор, в котором XeF_2 находится, по всей вероятности, в виде недиссоциированных молекул, не образующих комплексных анионов с фторид-ионами. Это следует, во-первых, из малой растворимости XeF_2 в воде ($\sim 0,15$ моль/л при 0°), во-вторых, из сходства приведенных на рис. 3 спектральных кривых для водного раствора XeF_2 при $\sim 5^\circ$ и для газообразного XeF_2 при 30°^{40, 41}.

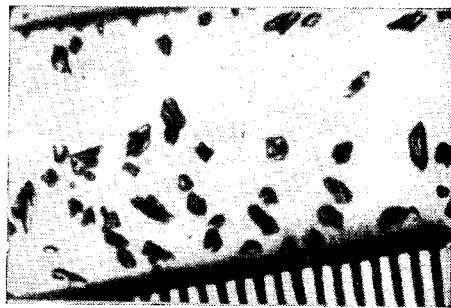


Рис. 2. Кристаллы дифторида ксенона (снизу показана миллиметровая шкала)

Коэффициент распределения XeF_2 между водой и четыреххлористым углеродом равен 2,3 и не изменяется существенно в 1 М HClO_4 или в 4 М растворе KHF_2 . Раствор XeF_2 является сильнейшим окислителем, быстро окисляющим HCl до Cl_2 , иодат до периодата, Ce^{III} до Ce^{IV} , Co^{II} до Co^{III} , Ag^{I} до Ag^{II} . Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Xe}—\text{XeF}_2$ в кислой среде равен 2,2 В. Период разложения XeF_2 , растворенного в воде, при 0° равен ~ 7 часам, в 1 М HClO_4 он уменьшается до ~ 5 часов, в 30%-ной HF — до ~ 3 часов. Подщелачивание раствора XeF_2 вызывает быстрое пожелтение и разложение раствора; предположено⁴⁰, что пожелтение связано с образованием кислородного соединения двухвалентного ксенона.

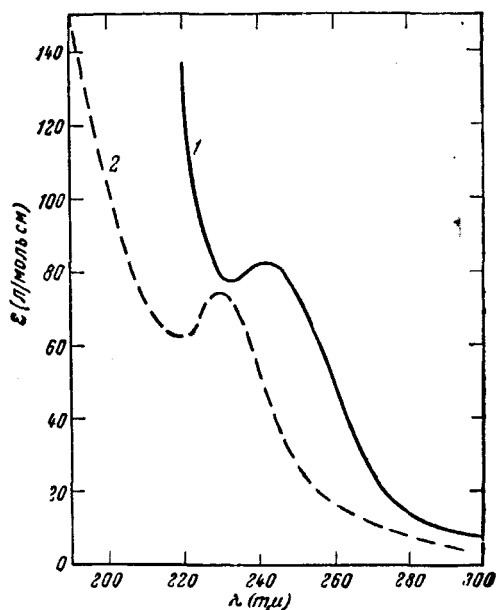


Рис. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения диоксида ксенона. 1 — водный раствор при $\sim 5^\circ$ ⁴⁰; 2 — газ при 30° ⁴¹

Диоксид ксенона диамагнитен³⁵; молярная магнитная восприимчивость составляет — $\chi_m = (40—50) \cdot 10^{-6}$. Теплота сублимации кристаллического XeF_2 , равная $12,3 \pm 0,2$ ккал/моль⁴², определена из температурной зависимости интенсивности спектральных полос в вакуумной УФ области газообразного XeF_2 в термическом равновесии с кристаллами⁴³. Стандартная теплота образования газообразного XeF_2 , вычисленная из масс-спектрометрических данных, составляет — 37 ± 10 ккал/моль⁴⁴, что дает для средней энергии связи $\text{Xe}—\text{F}$ в XeF_2 величину 39 ± 10 ккал/моль.

Структурное исследование XeF_2 осуществлено с применением рентгенографического⁴⁵ и нейтронографического⁴⁶ методов.

Рентгенографически установлена тетрагональная структура XeF_2 и пространственная группа $I4/mmm$. Параметры решетки равны: $a = 4,315 \pm 0,003$, $c = 6,990 \pm 0,004$ Å. Вычисленная плотность для двух формульных единиц в элементарной ячейке составляет $4,32$ г/см³. Молекула имеет линейную конфигурацию $\text{F}—\text{Xe}—\text{F}$ с расстоянием $\text{Xe}—\text{F}$, равным $2,14 \pm 0,14$ Å.

Результаты нейтронографического исследования подтвердили эти данные. Согласно нейтронографическим данным, XeF_2 имеет объемно-центрированную тетрагональную решетку (пространственная группа $I4/mmm$) из параллельно расположенных линейных симметричных молекул $\text{F}—\text{Xe}—\text{F}$ (рис. 4). Расстояние $\text{Xe}—\text{F}$ равно $2,00 \pm 0,01$ Å. У каждого атома фтора один атом фтора находится на расстоянии $3,02$ Å и четыре атома фтора — на расстоянии $3,08$ Å. Наименьшее межмолекулярное расстояние $\text{Xe}—\text{F}$ составляет $3,64$ Å.

В ИК спектре газообразного XeF_2 ^{8, 38} обнаружены две интенсивные полосы: при 555 и $213,2$ см⁻¹. Первая полоса, без Q-ветви, отнесена к антисимметричному валентному колебанию ν_3 , а вторая, с отчетливой Q-ветвью, — к деформационному колебанию ν_2 . Третья полоса, при 1070 см⁻¹, рассматривается как слабая составная $\nu_1 + \nu_3$, откуда най-

дена неактивная в ИК спектре полоса симметричного валентного колебания $\nu_1 = 515 \text{ см}^{-1}$.

Спектр XeF_2 характерен для симметричной линейной молекулы. Из величины расстояния $P-R$ для ν_3 , составляющего 16 см^{-1} , (максимумы P - и R -ветвей соответственно 566 и 550 см^{-1}) оценено межатомное расстояние $\text{Xe}-\text{F}$, равное $\sim 1,7 \text{ \AA}$. Определены силовые постоянные: k (постоянная основного валентного колебания) $2,85$; k_{rr} (постоянная валентного взаимодействия) $0,11 \text{ кд/л}^2$ (постоянная деформационного колебания) $0,19 \text{ мдин/А}$; найденные значения послужили для обсуждения строения молекулы XeF_2 (см. стр. 1002).

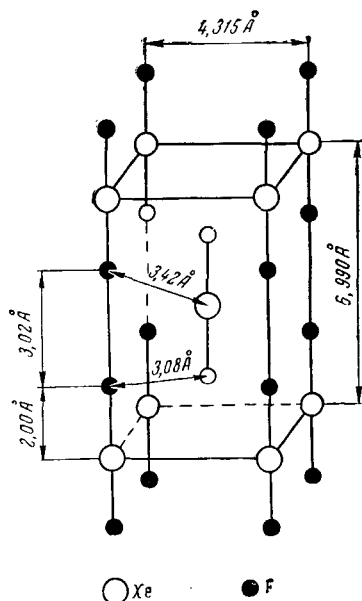


Рис. 4. Кристаллическая структура дифторида ксенона по нейтронографическим данным⁴⁶

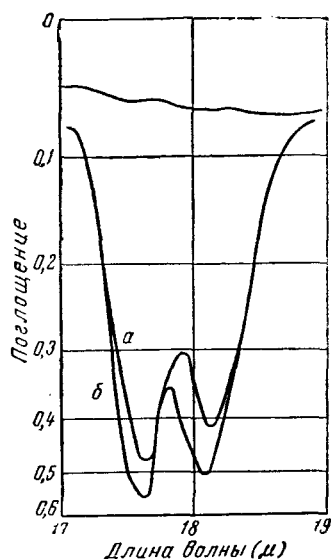


Рис. 5. Инфракрасный спектр газообразного дифторида ксенона⁴⁷
а — чистый XeF_2 , б — $\text{XeF}_2 + \text{F}_2$ ($\sim 0,7 \text{ кг/см}^2$)

Приведенные данные в основных чертах подтвердили Миллиган и Сирс³⁷, обнаружившие также очень слабую полосу при 520 см^{-1} , вероятно, ν_1 .

Изучение влияния давления фтора на ИК спектр XeF_2 ⁴⁷ позволило несколько уточнить расстояние $P-R$; найденное значение $14,2 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ соответствует расстоянию $\text{Xe}-\text{F}$, равному $1,9 \text{ \AA}$. Для силовых постоянных k_r и k_{rr} уточненные значения составляют соответственно $2,82$ и $0,15 \text{ мдин/А}$. ИК спектр газообразного XeF_2 , по данным⁴⁷, приведен на рис. 5.

В спектре комбинационного рассеяния твердого XeF_2 ³⁸ обнаружены линии при 108 и 497 см^{-1} . Первая, вероятно, является частотой либрации, а вторая представляет собой ν_1 . Линии при 548 и 509 см^{-1} , очевидно, обусловлены примесью XeF_4 .

Исследование спектра газообразного XeF_2 в дальней УФ области⁴³ позволило получить информацию о возбужденных электронных уровнях молекулы и использовать эти данные для обсуждения строения

молекулы XeF_2 (см. стр. 1003). Кузнецова, Кузяков, Шпанский и Хуторецкий⁴⁸ исследовали спектр высокочастотного разряда через пары XeF_2 ; найденные полосы отнесены к молекулам XeF_2 и XeF .

Для изучения XeF_4 был применен также метод ядерного магнитного резонанса; исследования проводились в безводном фтористом водороде^{49, 50} и в твердом состоянии⁵⁰. При комнатной температуре XeF_2 вступает в обмен с растворителем, но при $-19,5^\circ$ этот обмен протекает настолько медленно, что измерения вполне осуществимы. Спектр магнитного резонанса XeF_2 в HF при -20° и на частоте $56,422 \text{ Мгц}$ приведен на рис. 6⁴⁹. Химический сдвиг F^{19} в XeF_2 (для раствора в безводном HF) составляет 629 частей

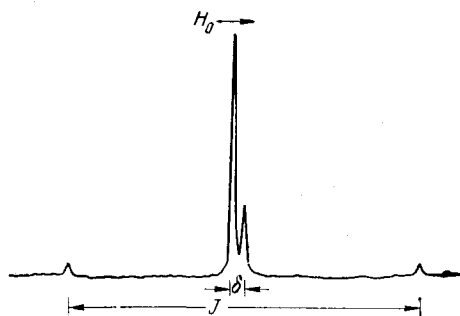


Рис. 6. Спектр магнитного резонанса с высоким разрешением F^{19} в дифториде ксенона при -20° на частоте $56,422 \text{ Мгц}$ ⁴⁹. Химический сдвиг F^{19} по отношению к HF^{19} обозначен δ , константа спин-спинового взаимодействия $\text{Fe}^{19}-\text{Xe}^{129}$ обозначена J

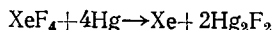
$\sim 6,0 \text{ гс}$ ⁵⁰. Данные, полученные в результате исследования ядерного магнитного резонанса, позволили высказать ряд соображений о распределении электронной плотности в молекуле XeF_2 и о строении этой молекулы. В твердом XeF_2 исследован также эффект Мёссбауэра^{51, 52}.

2. Тетрафторид ксенона

Получение тетрафторида ксенона XeF_4 нагреванием смеси ксенона со фтором^{3, 5} подробно описано в предыдущем обзоре¹; там же сообщены некоторые сведения о химических и физических свойствах XeF_4 .

Иной метод, оказавшийся весьма перспективным и для дальнейших препаративных работ в области соединений элементов нулевой группы (см. стр. 990, 998), применили Киршенбаум, Стренг и Гроссе^{53, 54}, осуществившие действие электрического разряда на смесь ксенона со фтором. Для опытов был использован прибор, подобный применявшемуся ранее для синтеза окислов фтора O_3F_2 и O_4F_2 ⁵⁵⁻⁵⁷ (рис. 7). Диаметр реакционного сосуда был $6,5 \text{ см}$, расстояние между электродами (диаметром 2 см) составляло $7,5 \text{ см}$. Смесь газов с отношением $\text{Xe}:\text{F}_2=1:2$ (по объему) поступала со скоростью $136 \text{ см}^3/\text{час}$ (нормальные условия) в реакционный сосуд, охлаждавшийся до -78° , и количественно превращалась в XeF_4 . Разряд варьировал от 1100 В и 31 мА до 2800 В и 15 мА . Для анализа продукта реакции был применен, кроме известных, новый метод определения ксенона, основанный

на количественном протекании реакции тетрафторида ксенона с избытком ртути:



Шумахер и Шефер⁵⁸ получили XeF_4 с выходом 97% (по Xe) из смеси $\text{Xe} + 3\text{F}_2$; смесь циркулировала в установке (рис. 8), основную часть которой составляла нагретая до 560° трубчатая печь из монель-металла, заполненная кусочками никелевой жести. Этим методом за 2 часа удавалось получать до 20 г XeF_4 .

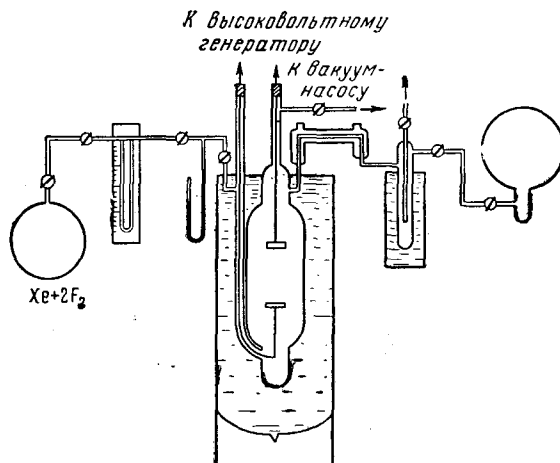


Рис. 7. Прибор для получения фторидов элементов нулевой группы методом электрического разряда⁵⁴

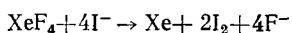
Для синтеза XeF_4 был применен также радиационный метод⁵⁹. Синтез осуществлен действием на смесь ксенона со фтором пучка электронов с энергией 1,6 MeV в реакторе из нержавеющей стали. Идентификация продуктов реакции производилась по ИК спектрам; результаты показали образование XeF_4 и XeF_2 .

Образование XeF_4 (и оксифторидов ксенона) наблюдалось при взаимодействии ксенона с OF_2 в электрическом разряде при давлении 3—62 мм рт. ст. и в никелевой трубке при 400° и начальном давлении $\sim 3,5$ атм⁶⁰.

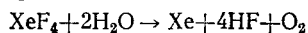
В дополнение к изученным ранее химическим свойствам тетрафторида ксенона¹, качественное исследование⁵⁸ показало, что XeF_4 медленно разрушает стекло с образованием SiF_4 и O_2 ; заключенный в алюминиевую фольгу, не детонирует при ударе, хотя смеси XeF_4 с сахаром или серой взрывают подобно смесям этих веществ с KClO_3 . Будучи нанесен на бумагу или вату, сухой XeF_4 взрывает при нагревании; увлажненный на воздухе XeF_4 мгновенно обугливает бумагу, часто происходит даже ее самовозгорание. Тетрафторид ксенона окисляет при нагревании металлическую платину до PtF_4 и, возможно, до PtF_6 . В воде, ледяной уксусной кислоте, концентрированных азотной и серной кислотах XeF_4 растворяется, реагируя при этом с растворителями. При взаимодействии XeF_4 с CH_3COOH или $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ образуется кристаллическое вещество; авторы⁵⁸ считают возможным образование ацетата ксенона. Циклопентадиен, тетрагидрофуран, диоксан и этанол за-

гораются при действии XeF_4 ; смеси паров часто взрывают. Ацетон реагирует с XeF_4 не сразу, через некоторое время смесь вспенивается и XeF_4 растворяется. Бензин медленно растворяет XeF_4 , темнея при этом. В сероуглероде, четыреххлористом углероде, диметилформамиде, диэтиловом эфире и циклогексане XeF_4 не растворяется и с этими веществами не реагирует. На воздухе XeF_4 дымит, гидролизуясь до $\text{Xe}(\text{OH})_4$. Образование этого соединения, энергично взрывающегося при нагревании до $30-40^\circ$ в вакууме, отметили несколько раньше Бартлетт и Рао⁶¹; согласно этим авторам, $\text{Xe}(\text{OH})_4$ (или $\text{XeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) получается при гидролизе XeF_4 водой в эвакуированном кварцевом сосудах.

Тетрафторид ксенона быстро растворяется в растворе иодида калия с количественным выделением ксенона⁵.



Результаты исследования гидролиза XeF_4 в кислой, щелочной и нейтральной средах не вполне воспроизводимы, возможно, вследствие гетерогенного характера этой реакции. Найденное экспериментально отношение $\text{Xe} : \text{O}_2$ в продуктах реакции не равно $1 : 1$, что указывает на отклонение от простой реакции



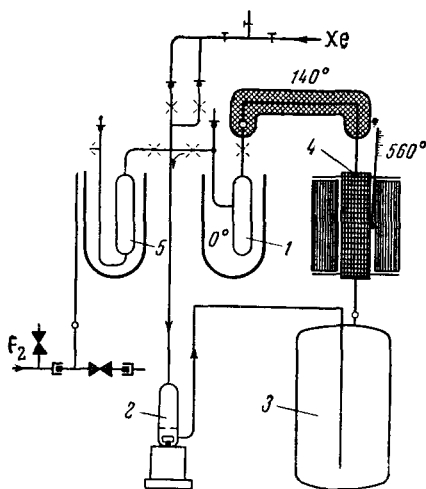
При гидролизе XeF_4 в кислой и нейтральной средах выход ксенона и кислорода не превышает соответственно 50 и 70%^{62, 63}; в 6 М NaOH выход в обоих случаях почти количественный, а результаты в 1 М NaOH такие же.

Рис. 8. Установка для получения тетрафторида ксенона циркуляционным методом⁵⁸. 1 — Ловушка при 0° , 2 — тefлоновый насос, 3 — баллон; емкостью 4,4 л, 4 — трубчатая печь из монель-металла, заполненная никелевой жестью, 5 — ловушка

как в кислой и нейтральной среде⁶³. Очевидно, XeF_4 диспропорционирует в растворе с образованием ксенона и растворимого соединения шестивалентного ксенона. Выпаривание раствора, образовавшегося в результате кислотного гидролиза XeF_4 , привело к получению окисла XeO_3 ⁶² (см. стр. 991).

Взаимодействие XeF_4 с SF_4 приводит к образованию SF_6 и элементарного ксенона; с O_2F_2 образуется XeF_6 ⁵⁸. Реакции XeF_4 с SbF_5 и TaF_5 дают соединения $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ и $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$ ⁶⁴ (см. стр. 986); эти же соединения образуются при взаимодействии XeF_2 с соответствующими пентафторидами. С BF_3 , а также NaF и KF, тетрафторид ксенона не реагирует вплоть до температуры 200° ^{64, 65}. Однако, по данным Шумахера и Шефера⁵⁸, XeF_4 и BF_3 образуют фиолетовый продукт присоединения, устойчивый при температурах ниже -100° .

Тетрафторид ксенона диамагнитен; молярная магнитная восприимчивость при комнатной температуре составляет $-50,6 \cdot 10^{-6}$, но ниже 240°K диамагнетизм XeF_4 начинает, согласно данным⁶⁶, уменьшаться с понижением температуры. Близкое значение восприимчивости, $(-56 \pm 5) \cdot 10^{-6}$, нашли и другие авторы⁶⁷. Тщательно проведенные измерения восприимчивости чистых образцов XeF_4 в интервале температур от 77 до 293°K показали, однако, что в этом интервале диамаг-

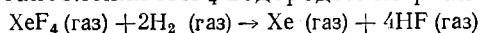


нетизм XeF_4 не зависит от температуры; молярная восприимчивость тетрафторида ксенона составляет $(-53 \pm 5) \cdot 10^{-6}$; отклонения не выходят за пределы экспериментальных погрешностей⁶⁸.

Будро⁶⁹ произвел теоретический расчет магнитной восприимчивости XeF_4 в приближении МО — ЛКАО с особым учетом высокочастотных элементов парамагнитной части восприимчивости и получил результаты, находящиеся в согласии с экспериментальными данными, а также подтверждающие предложенную им схему молекулярных орбит⁷⁹ (см. стр. 1003).

Вопросу о термодинамических свойствах тетрафторида ксенона было уделено большое внимание. XeF_4 имеет высокую температуру плавления, равную $\sim 114^\circ$ ¹⁵. Теплота сублимации твердого XeF_4 определена, так же, как и для XeF_2 , из температурной зависимости интенсивности спектральных полос в вакуумной УФ области газообразного XeF_4 в термическом равновесии с кристаллами⁴³; найдено значение $15,3 \pm 0,2$ ккал/моль⁴².

Теплота образования твердого XeF_4 вычислена из определенной калориметрически теплоты реакции XeF_4 с подкисленным водным раствором иодида калия⁷¹. Для стандартной теплоты образования кристаллического XeF_4 найдено значение -60 ккал/моль, откуда вычислена средняя величина энергии связи $\text{Xe} - \text{F}$, равная 30 ккал. С применением метода восстановления XeF_4 водородом по реакции



в изотермическом калориметре при $120-130^\circ$ найдены предварительные значения теплоты образования газообразного XeF_4 и энергии связи $\text{Xe} - \text{F}$, равные соответственно -55 ккал/моль и 32 ккал⁷². Стандартная теплота образования газообразного XeF_4 , вычисленная из масс-спектрометрических данных, составляет -53 ± 5 ккал/моль⁴⁴, что дает для средней энергии связи $\text{Xe} - \text{F}$ значение 32 ± 2 ккал.

Теплоемкость твердого XeF_4 измерена в интервале температур от 20°K до комнатной в адиабатическом калориметре^{73, 74}. Найдено предварительное значение стандартной энтропии образования XeF_4 , равное $\Delta S^0 = -102,5$ энтр. ед. Это значение, вместе с величиной теплоты образования⁷¹, дает $\Delta F^0 = -29,4$ ккал/моль.

Форма кривой температурной зависимости теплоемкости XeF_4 (рис. 9) такая же, как для молекулярных кристаллов, например, C_6H_6 , CO_2 или CH_4 . Теплоемкость XeF_4 при 298°K составляет ~ 28 кал/моль градус; теоретическая теплоемкость молекулярного кристалла из 5 атомов с 6 степенями свободы равна ~ 30 кал/моль градус. Судя по кривой теплоемкости, никаких фазовых превращений XeF_4 в исследованном температурном интервале не происходит.

На основании данных по колебательным спектрам и структуре XeF_4 были рассчитаны термодинамические функции XeF_4 в интервале от 50 до 2000°K ⁷⁵.

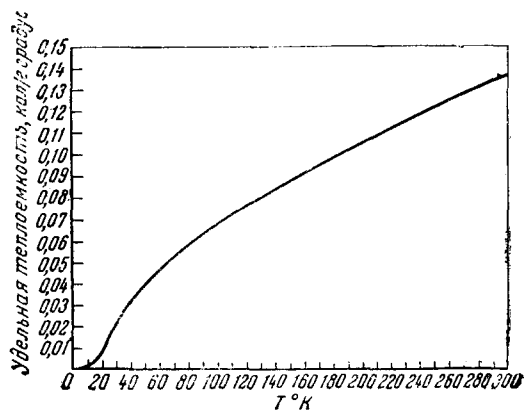
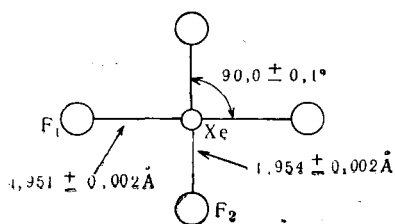


Рис. 9. Кривая температурной зависимости удельной теплоемкости тетрафторида ксенона⁷⁴



Рис. 10. Кристаллы тетрафторида ксенона

Структурные исследования тетрафторида ксенона были осуществлены с применением рентгенографического^{45, 76–78} и нейтронографического⁷⁹ методов с использованием монокристаллов XeF_4 (рис. 10).

Рис. 11. Кристаллическая структура тетрафторида ксенона⁷⁹

Рентгенографическое исследование⁷⁷ показало, что XeF_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры решетки XeF_4 : $a=5,050$, $b=5,922$, $c=5,771$ Å, $\beta=99,6^\circ$. Плотность, вычисленная для двух формульных единиц в элементарной ячейке, составляет $4,04$ г/см³; эта величина совпадает с определенной пикнометрически⁸⁰.

Расстояния $\text{Xe}—\text{F}$ равны $1,90$ и $1,92$ Å, валентные углы $\text{F}—\text{Xe}—\text{F}$ составляют $89,7$ и $90,3^\circ$. Молекула XeF_4 имеет плоскую квадратную конфигурацию с расстояниями $\text{F}—\text{F}$ $2,69$ и $2,71$ Å. Кратчайшее расстояние между двумя соседними молекулами составляет $3,02$ Å.

Нейтронографическое исследование⁷⁹ подтвердило и несколько уточнило рентгеновские данные. Согласно нейтронографическим данным, расстояние $\text{Xe}—\text{F}(1)$ и $\text{Xe}—\text{F}(2)$ равны соответственно $1,951$ и

1,954 Å; угол F(1) — Xe — F(2) составляет $90,0 \pm 0,1^\circ$ (рис. 11). Расположение молекул XeF_4 в кристалле видно из рис. 12.

При предварительном рентгеноструктурном исследовании XeF_4 было предположено⁷⁶ существование еще одной полиморфной модификации XeF_4 . Впоследствии было показано^{81, 82}, что эта «модификация» в действительности представляет собой молекулярное соединение состава

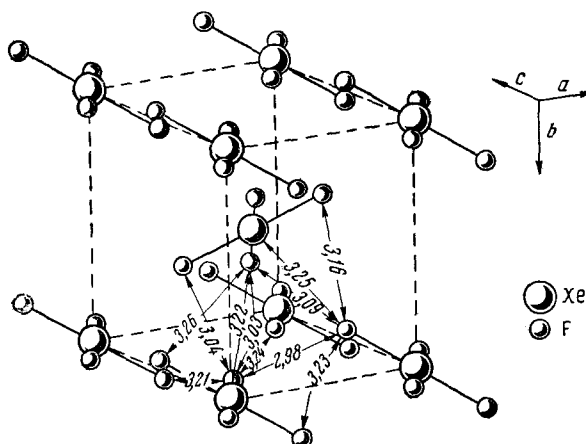


Рис. 12. Кристаллическая структура тетрафторида ксенона⁷⁹

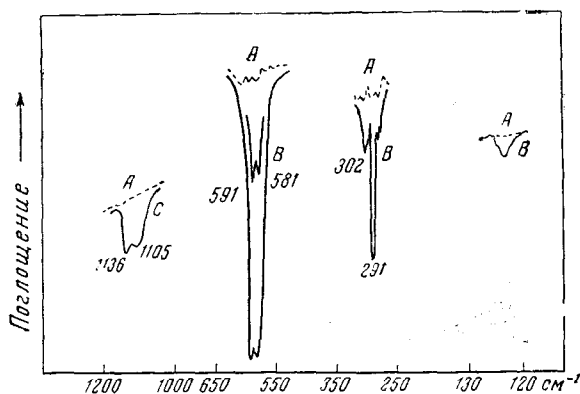


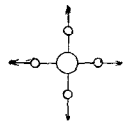
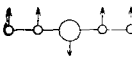

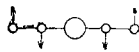
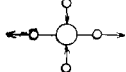
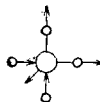

Рис. 13. Инфракрасный спектр газообразного тетрафторида ксенона ⁸⁴

A — фон; B — оптический путь 10 см; C — оптический путь 60 см

$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$. Для этого соединения, имеющего пространственную группу $P2_1/c$, найдены следующие параметры: $a = 6,64$, $b = 7,33$, $c = 6,40$ Å $\beta = 92^\circ 40'$; для четырех формульных единиц в элементарной ячейке плотность равна $4,02 \text{ г/см}^3$. В этом соединении молекулы XeF_2 и XeF_4 почти полностью сохраняют свою обычную конфигурацию. Наименьшие межмолекулярные расстояния $\text{Xe}-\text{F}$ близки к расстояниям в структурах XeF_2 и XeF_4 , а наименьшее межмолекулярное расстояние $\text{F}-\text{F}$ ($2,87$ Å) хотя и несколько меньше, чем в этих структурах, но все же соответствует несвязанным атомам фтора. Отсутствие структурных указаний на осуществление сильных связей между молекулами говорит в пользу трактовки $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$ как молекулярного соединения.

ТАБЛИЦА 1*

Отнесение частот колебательных спектров XeF_4^{84}

	a_{1g}	ν_1	КР	543 см^{-1} (ос)
	a_{2u}	ν_2	ИК	291 см^{-1} (с)
	b_{1g}	ν_3	КР	235 см^{-1} (сл)
	b_{1u}	ν_4	Инактивна	221 см^{-1} (?)
	b_{2g}	ν_5	КР	502 см^{-1} (ос)
	e_u	ν_6	ИК	586 см^{-1} (ос)
	e_u	ν_7	ИК	123 см^{-1} (?)
		$\nu_5 + \nu_6$	ИК	1105 см^{-1} (сл)
		$\nu_1 + \nu_6$	ИК	1136 см^{-1} (сл)

* В таблице приняты следующие сокращения: ИК — ИК спектр газообразного XeF_4 ; КР — спектр комбинационного рассеяния твердого XeF_4 ; ос — очень сильная, с — сильная, сл — слабая интенсивность полос.

Полоса 442 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния рассматривается как составная $2\nu_4$; отсюда для ν_4 принято значение 221 см^{-1} .

Газообразный XeF_4 был подвергнут электронографическому исследованию⁸³. Результаты показали, что и в газообразном состоянии молекула XeF_4 имеет плоскую квадратную конфигурацию с расстоянием $\text{Xe}-\text{F}$, равным 1,94 Å.

Колебательные спектры XeF_4 (ИК спектр газообразного и спектр комбинационного рассеяния твердого) подробно исследовали Клаассен, Черник и Малм⁸⁴. Спектральные кривые приведены на рис. 13 и 14, а отнесение частот дано в табл. 1.

Полученные результаты показывают, в согласии со структурными данными, что молекула XeF_4 имеет плоскую квадратную конфигурацию (симметрия D_{4h}). Из величины расстояния $Q-R$ для ν_2 , равного $11 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, оценено межатомное расстояние $\text{Xe}-\text{F}$, составляющее $1,85 \pm 0,2 \text{ Å}$. Определены силовые постоянные: валентного колебания (3,00 мдин/Å), валентного взаимодействия между связями под прямыми углами (0,12 мдин/Å), валентного взаимодействия между противоположно расположенными связями ($\sim 0,06 \text{ мдин/Å}$); найденные значения сопоставлены с соответствующими величинами для молекул XeF_2 ^{8, 38} и PuF_6 ⁸⁵.

Исследование спектра газообразного XeF_4 в дальней УФ области⁸⁶ дало возможность получить информацию о возбужденных электронных

уровнях молекулы и использовать эти данные для обсуждения строения XeF_4 (см. стр. 1003). Спектральная кривая приведена на рис. 15.

Для исследования XeF_4 был применен также метод ядерного магнитного резонанса. Первые измерения резонанса F^{19} в твердом XeF_4

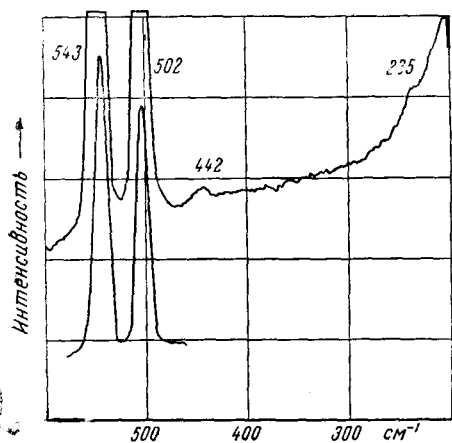


Рис. 14. Спектр комбинационного рассеяния твердого тетрафторида ксенона⁸⁴

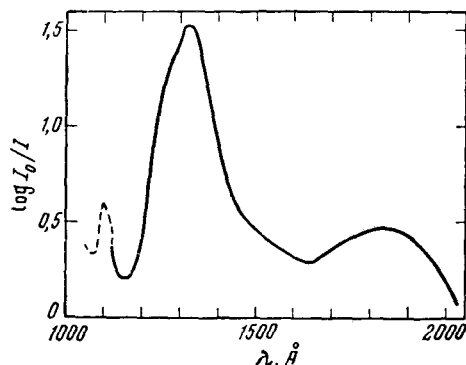


Рис. 15. Спектр тетрафторида ксенона в дальней УФ-области⁸⁶

проведенные в широком температурном интервале⁸⁷, показали, в согласии со статическими магнитными измерениями⁶⁶, изменение формы спектра вблизи 273° K. Однако несколько позднее авторы опровергли свои данные⁶⁸ и показали, что во всем исследованном интервале температур форма линии не изменяется (рис. 16). Асимметрия спектров XeF_4 приписана анизотропии химического сдвига фтора⁶⁶; этот вопрос подвергся детальному изучению⁸⁸⁻⁹³. Для твердого XeF_4 константа экранирования равна 482 частям на миллион (по отношению к F_2), а ширина линии составляет $\sim 3,8$ гс⁵⁰.

Измерение магнитного резонанса F^{19} в XeF_4 проведено также в безводном HF ^{49, 50, 94}. В спектре наблюдается сильная центральная линия с химическим сдвигом, равным -175 частям на миллион по отношению к HF ^{49, 94} и 454 частям на миллион по отношению к F_2 ⁵⁰. Две слабые линии по обе стороны от главной отнесены к взаимодействию $\text{Xe}^{129}-\text{F}^{19}$. Константа этого взаимодействия равна 3860 гц. Как и в случае XeF_2 , взаимодействие $\text{Xe}^{131}-\text{F}^{19}$ в спектре не проявляется; это указывает на асимметрию окружения ядра ксенона и дает основания полагать⁵⁰, что плоская квадратная структура молекулы XeF_4 сохраняется и в растворе. Как и XeF_2 , тетрафторид ксенона находится в растворе в HF в основном в виде недиссоциированных молекул⁵⁰.

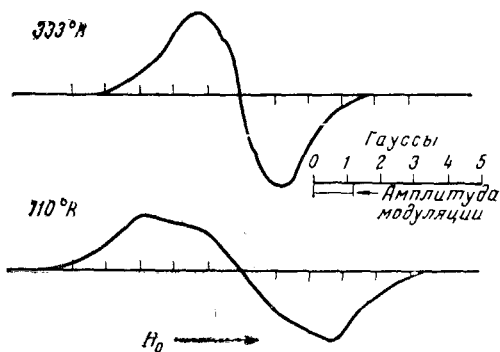


Рис. 16. Спектр ядерного магнитного резонанса фтора в тетрафториде ксенона на частоте 29 Мгц⁶⁸

Данные, полученные в результате исследования спектров ядерного магнитного резонанса, позволили сделать некоторые заключения о распределении электронной плотности и о строении молекулы XeF_4 . Для твердого XeF_4 исследован также эффект Мёсбауэра^{51, 52} $^{133}\text{XeF}_4$ обнаружен эффект Сцилларда — Чалмерса⁹⁵, в отличие от клатратного соединения ксенона, в котором, как известно, ксенон не образует химических связей. В γ -облученном при 77°K монокристаллическом XeF_4 установлено с применением метода электронного парамагнитного резонанса существование захваченного радикала XeF ; произведена интерпретация спектра этого радикала^{96, 97}.

3. Гексафторид ксенона

Для получения гексафторида ксенона XeF_6 смеси ксенона с большим избытком фтора (отношение $\text{Xe}:\text{F}_2$ от 1:4 до 1:20) нагревали до $300\text{--}700^\circ$ при давлениях до 200 атм в реакционных сосудах из никеля или из нержавеющей стали^{9, 10, 98, 99}. Гексафторид ксенона образуется также при пропускании электрического разряда⁵⁴ через смеси с отношением $\text{Xe}:\text{F}_2=1:3$ при -78° . Полученные этими методами образцы XeF_6 не были вполне чистыми и содержали более или менее значительные количества примесей XeF_4 , XeF_2 и XeOF_4 . Шефт, Спиттлер и Мартин¹⁰⁰ предложили метод получения чистых кристаллов XeF_6 , основанный на том, что XeF_6 , в отличие от других фторидов и оксифторида ксенона, образует молекулярное соединение с фторидом натрия; это дает возможность произвести эффективное отделение примесей.

Гексафторид ксенона представляет собой при комнатной температуре бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. $47,7 \pm 0,2^\circ$ ¹⁰⁰. Твердый XeF_6 приобретает желтую окраску при $43\text{--}43,5^\circ$, при плавлении превращается в желтую жидкость, при охлаждении и затвердевании снова обесцвечивается^{9, 100}. Давление пара твердого XeF_6 равно ~ 7 мм рт. ст. при 0° и 30 мм рт. ст. при 25° ; пар XeF_6 бледного желтовато-серого цвета. XeF_6 растворяется в безводном HF; растворимость составляет ~ 10 молей XeF_6 в 1000 г HF при 25° ; желтые растворы обесцвечиваются при охлаждении³⁹. В отличие от аналогичных растворов XeF_2 и XeF_4 , растворы XeF_6 в HF обладают высокой электропроводностью (например, молярная электропроводность $0,02M$ раствора XeF_6 равна $147\text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)³⁹; высказано предположение¹⁵ об образовании при диссоциации ионов XeF_5^+ и HF_2^- .

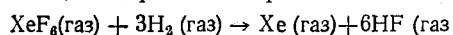
При действии на XeF_6 водорода при комнатной или несколько более высокой температуре XeF_6 восстанавливается до элементарного ксенона⁹; тот же эффект дает действие ртути при 100° ¹⁰. В никелевых или полихлортрифторэтиленовых сосудах XeF_6 может длительное время сохраняться, но с кварцем реагирует при комнатной температуре с образованием окситетрафторида ксенона XeOF_4 ^{9, 101}. Взаимодействие XeF_6 с BF_3 или AsF_5 при комнатной температуре приводит к образованию продуктов присоединения состава $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ ¹⁰² (см. стр. 986).

Ряд важных результатов был получен в результате исследования гидролиза XeF_6 . Дадли, Гард и Кэди⁹⁹ показали, что при взаимодействии XeF_6 с водой образуется раствор, обладающий сильными окислительными свойствами. Реакция этого раствора с раствором KI приводит к количественному выделению ксенона. На этом основании был сделан вывод⁹⁹ об образовании в растворе ксеноновой кислоты $\text{Xe}(\text{OH})_6$. Щелочной гидролиз XeF_6 приводит к образованию бледно-желтых растворов, из которых затем выпадают устойчивые осадки со-

лей ксеноновой кислоты^{63, 103–106} (см. стр. 993). Медленным гидролизом XeF_6 водяным паром при комнатной температуре была получена трехокись ксенона XeO_3 ¹⁰⁷ (см. стр. 993), а при неполном гидролизе образуется XeOF_4 ¹⁰⁸ (см. стр. 987).

Шефт и Хайман¹⁰⁹ исследовали обмен F^{19} между XeF_6 и газообразным фтором. Исследования показали, что скорость обмена (при концентрации XeF_6 0,02 М и температуре 150°) является линейной функцией концентрации фтора, и при экстраполяции прямая проходит через начало координат. Результаты интерпретированы как указание на ассоциацию XeF_6 с молекулой F_2 .

Гексафторид ксенона термодинамически устойчив. С применением метода восстановления XeF_6 водородом по реакции



в изотермическом калориметре при 120–130° найдены предварительные значения теплоты образования газообразного XeF_6 и энергии связи $\text{Xe}-\text{F}$, равные соответственно — 79 ккал/моль и 31 ккал⁷². Из экспериментальных данных по давлению пара твердого XeF_6 выведено уравнение давления пара:

$$\log P(\text{мм}) = 8,155 - 1900/T$$

откуда для теплоты сублимации XeF_6 найдено значение 9,15 ккал/моль⁵⁴.

Структура кристалла и конфигурация молекулы XeF_6 до сих пор не установлены. Рентгеноструктурное и электронографическое исследования затруднены относительно высоким давлением пара XeF_6 и его реакционной способностью по отношению к обычным материалам капилляров. Возможно, что более перспективным окажется рентгенографическое исследование при низких температурах. Предварительные электронографические данные¹¹⁰ несовместимы с симметричной структурой газообразной молекулы.

Не внесли ясность в вопрос о структуре XeF_6 и исследования колебательных спектров этого соединения^{9, 10, 47, 111}, которые не удалось изучить достаточно полно вследствие экспериментальных трудностей. В ИК спектре пара XeF_6 наблюдаются полосы при 520, 565, 612, 1100 и 1230 см^{-1} , а в спектре комбинационного рассеяния твердого XeF_6 — линии при 582, 635 и 655 см^{-1} . В растворе XeF_6 в безводном HF обнаружена линия комбинационного рассеяния при 620 см^{-1} . Полосы ИК спектра имеют необычную форму и аномально широки. Линии спектра комбинационного рассеяния лежат в области валентных колебаний.

Ввиду невозможности надежного отнесения частот, спектры XeF_6 не дают достаточных оснований для установления структуры молекулы. Основной вопрос, подлежащий обсуждению, состоит в том, имеет ли XeF_6 структуру правильного октаэдра с симметрией O_h , подобно дру-

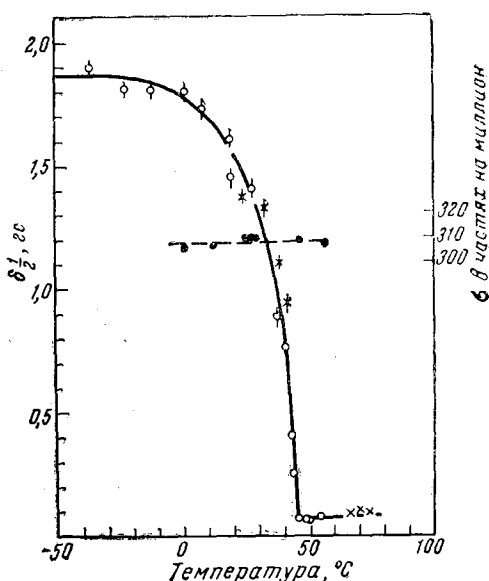


Рис. 17. Влияние температуры на спектр ядерного магнитного резонанса F^{19} в твердом гексафториде ксенона⁵⁰

гим гексафторидам¹¹², или же он обладает менее симметричной структурой. Эта проблема не лишена и теоретического интереса (см. стр. 1004).

Ядерный магнитный резонанс фтора в XeF_6 исследован в безводном фтористом водороде^{49, 50}, а также в твердом и жидком состояниях⁵⁰. В безводном HF скорость обмена XeF_6 с растворителем настолько велика, что в спектре наблюдается лишь одна широкая линия. Величина химического сдвига заметно зависит от концентрации XeF_6 в растворе. При понижении температуры от 25 до -13° ширина резонансной линии уменьшается приблизительно на 40%. Попытка разделить линии XeF_6 и HF охлаждением до температуры твердой углекислоты не имела успеха; в равной мере безуспешными оказались попытки найти такой растворитель, с которым XeF_6 не реагировал бы⁵⁰.

Для твердого XeF_6 константа экранирования равна 310 частей на миллион (по отношению к F_2), а для жидкого 309 частей на миллион. Ширина резонансной линии XeF_6 в твердом и жидком состояниях равна соответственно $\sim 1,9$ и $\sim 0,14$ гс. Зависимость константы экранирования и ширины линии в спектре ядерного магнитного резонанса F^{19} в твердом XeF_6 от температуры приведены на рис. 17.

4. Другие фториды ксенона

Нагреванием газовой смеси с молярным отношением $\text{Xe}:\text{F}_2=1:16$ при 620° и 200 атм было получено желтое вещество, анализ которого показал большее содержание фтора, нежели это соответствует формуле XeF_6 ^{113, 114}.

После охлаждения до -78° избыток фтора откачивали через ловушку с температурой жидкого азота. В ловушке конденсировалось желтое вещество с давлением пара значительно меньшим, чем у фтора, так как вещество оставалось в ловушке даже после длительного откачивания ртутным диффузионным насосом.

Анализ вещества, посредством определения фтора и нахождения ксенона по разности, дал атомное отношение $\text{F}:\text{Xe}$, равное $7,9 \pm 0,3$ и $8,1 \pm 0,1$, что близко соответствует октафториду ксенона XeF_8 .

Для того, чтобы детальнее проследить за ходом синтеза, были осуществлены непрерывные измерения давления реакционной смеси с отношением $\text{Xe}:\text{F}_2=1:20$ при нагревании ее от 20 до 620° . Измерения отчетливо показали, что количество связанного фтора превышает потребное для образования XeF_6 . Вычисленное по данным измерения давления отношение $\text{F}:\text{Xe}$ составляло 6,5; авторы^{113, 114} полагают, что образовалась смесь 75% $\text{XeF}_6 + 25\%$ XeF_8 .

При комнатной температуре в запаянной стеклянной ампуле полученное вещество представляет собой бледно-желтый газ, обесцвечивающийся в течение ~ 5 минут и разъедающий стекло. При температуре жидкого азота бледно-желтый газ конденсируется с образованием твердого желтого вещества. В разбавленном растворе едкого натра вещество гидролизуеться с образованием желтого раствора; окраска устойчива несколько часов.

Масс-спектрометрические исследования не дали возможности идентифицировать продукт, хотя ранее было сообщено¹¹⁵, что получены масс-спектрометрические указания на существование высших фторидов ксенона, вплоть до XeF_8 .

С приведенными выше результатами интересно сопоставить данные, полученные при исследовании кинетики обмена F^{19} между XeF_6 и газообразным фтором¹⁰⁹. Эти данные, как было отмечено выше (см

стр. 983), указывают на ассоциацию XeF_6 с молекулой F_2 . Результаты тщательного излучения равновесий в системе ксенон — фтор¹¹⁶ не дали никаких указаний на образование высших, по сравнению с XeF_6 , фторидов ксенона.

Это же исследование дало возможность авторам¹¹⁶ предположить существование пентафторида ксенона XeF_5 . Полоса при 520 см^{-1} в ИК спектре XeF_6 также была первоначально приписана XeF_5 , однако в спектре чистого XeF_6 эта полоса была обнаружена¹¹⁶.

Как было отмечено выше, при облучении монокристаллического XeF_4 γ -лучами Co^{60} при -195° появляется синее окрашивание. Спектр электронного парамагнитного резонанса облученного кристалла имеет сверхтонкую структуру, указывающую на связь атома ксенона только с одним атомом фтора и, следовательно, на образование радикала $\text{XeF}^{96, 97}$.

Следует указать, что при масс-спектрометрическом изучении XeF_2 и XeF_4 ^{117, 118} был обнаружен ряд фрагментов (XeF^+ , Xe_2F^+ , Xe_2F_2^+ , Xe_2F_3^+ , Xe_2F_5^+ , Xe_2F_7^+), очевидно, образовавшихся в спектрометре в результате ионно-молекулярной ассоциации.

Представляют интерес также опыты по взаимодействию ксенона с сильными окислителями¹¹⁹; эти реакции приводили к образованию главным образом XeF_2 , но не дали указаний на получение каких-либо иных фторидов.

5. Комплексные фториды ксенона

Как известно¹, первым химическим соединением ксенона, которое удалось синтезировать, был комплекс XePtF_6 ². Вслед за тем были получены подобные соединения с рутением³ и родием^{120, 121}.

Более подробное изучение реакции ксенона с PtF_6 ¹²⁰, проведенное в стеклянных, кварцевых и никелевых сосудах, показало, что получающиеся продукты имеют состав $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$, где значения x лежат в интервале между 1 и 2. В ИК спектрах этих соединений имеются полосы при 652 и 550 см^{-1} , причем для разных составов спектры не различаются.

Комплексы ксенона с PtF_6 в тонких слоях имеют желтую окраску, а в массе — темно-красную. При нагревании до 115° твердые вещества становятся стеклообразными, но не плавятся до 165° ; при этой температуре они разлагаются с образованием XeF_4 и кирпично-красного диамагнитного порошка с составом, близким к $\text{XePt}_2\text{F}_{10}$ ¹²⁰. Рентгенограммы продукта состава XePtF_6 не дают дифракционной картины, а продукты с большими значениями x дают сложные рентгенограммы.

Взаимодействием XePtF_6 с фторидом рубидия в пентафториде иода получен RbPtF_6 , содержащий пятивалентную платину, а реакцией $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$ с фторидом цезия в тех же условиях синтезирован CsPtF_6 . Эти реакции, по мнению авторов¹²⁰, подтверждают, что XePtF_6 и $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$ содержат пятивалентную платину, и, следовательно, первое соединение следует формулировать как $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ (это находится в согласии и со сходством ИК спектров XePtF_6 , KPtF_6 и O_2PtF_6), а второе — либо как смесь XePtF_6 с PtF_5 , образующимся по реакции $\text{Xe} + 2\text{PtF}_6 \rightarrow \text{XeF}_2 + \text{PtF}_5$, либо как комплекс, содержащий пятивалентную платину и двухвалентный ксенон.

Что же касается соединения $\text{XePt}_2\text{F}_{10}$, образовавшегося при пиролизе $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_{1,8}$, то его реакция с CsF в пентафториде иода дает Cs_2PtF_6 с четырехвалентной платиной. Рентгенограмма $\text{XePt}_2\text{F}_{10}$ слож-

на, но не содержит линий, которые можно приписать тетрафториду ксенона; поэтому это вещество нельзя считать смесью XePtF_6 с XeF_4 .

Для комплексного соединения ксенона с RhF_6 характерна значительно большая, чем в случае PtF_6 , близость к стехиометрическому отношению 1:1.

Образование продуктов, близких по составу к $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$, было установлено при взрывании пропусканием тока платиновой нити в атмосфере азота и ксенона^{122, 123}.

При растворении XeF_4 в жидком пентафториде сурьмы выделяется газ и образуется зеленоватый раствор, из которого выпадает осадок желтого диамагнитного комплекса $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ с т. пл. 63° , сублимирующийся в вакууме при 60° . Это же соединение образуется при взаимодействии XeF_2 с SbF_5 . Соломенно-желтый комплекс $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$ с т. пл. 81° получается при действии TaF_5 на XeF_4 ; дебаграммы обоих комплексов указывают на их структурное сходство. Диамагнетизм $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ указывает на образование ковалентного соединения двухвалентного ксенона типа $\text{F}_5\text{SbFXeFSbF}_5$ ⁶⁴. Взаимодействие XeF_4 с BF_3 не происходит даже при нагревании до 200° ^{64, 65}, однако, по другим данным⁵⁸, XeF_4 и BF_3 образуют фиолетовый продукт присоединения, устойчивый при температуре ниже -100° .

Действие тлеющего разряда (6500—7000 V) на смесь газообразных ксенона и фтора (молярное отношение 2:1) в стеклянном сосуде при -78° и давлении ниже 10 мм рт. ст. приводит к образованию на стенках сосуда белого кристаллического вещества, устойчивого при -78° , но разлагающегося при нагревании до комнатной температуры с образованием Xe и SiF_4 ¹²⁴. Анализ вещества показал состав $\text{Xe}_{2,3}\text{SiF}_{5,8}$. Подобный опыт со смесью ксенона со фтором и SiF_4 в молярном отношении 2:1:1 дал продукт с атомным отношением $\text{Xe}:\text{Si}=2,2:1$. На основании полученных данных сделан вывод об образовании комплекса состава Xe_2SiF_6 , структуру которого можно выразить формулой $(\text{Xe}^+)_2\text{SiF}_6^{2-}$.

Аналогичная реакция ксенона с пентафторидом платины и фтором дает твердое вещество, от белого до желтого цвета, неустойчивое при комнатной температуре и содержащее, как показал масс-спектрометрический и ИК спектроскопический анализ продуктов разложения, ксенон и пентафторид платины¹²⁴.

Нагреванием 0,153 молей SbF_5 , 0,0435 молей Xe и 0,0410 молей F_2 в никелевой бомбе при 250° в течение 12 часов получено бледно-желтое твердое вещество, энергично реагирующее с водой с выделением ксенона. Это соединение, которому приписан состав XeSbF_6 ¹²⁴, не сублимируется ниже 100° , в отличие от другого комплекса с SbF_5 .

Зелиг¹⁰² установил образование продуктов присоединения XeF_6 с BF_3 , а также с AsF_5 . При комнатной температуре BF_3 и XeF_6 дают соединение $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$, представляющее собой белое твердое вещество, плавящееся при 90° в бледно-желтую вязкую жидкость. При 20° давление пара этого аддукта меньше 1 мм рт. ст., но он может сублимироваться при этих давлении и температуре. ИК спектр твердого $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ при -195° сложен, но имеет широкую полосу с центром вблизи 1025 см^{-1} , характерную для иона BF_4^- . В ИК спектре пара аддукта имеются полосы, характерные для BF_3 и XeF_6 ; это указывает на частичную диссоциацию в паровой фазе.

Взаимодействие XeF_6 с AsF_5 при комнатной температуре также дает аддукт состава 1:1, представляющий собой белое твердое вещество, не сублимирующееся в вакууме при комнатной температуре. Спектры комбинационного рассеяния твердых $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ имеют

максимумы при 612 и 620 см^{-1} соответственно; интересно отметить, что раствор XeF_6 в безводном фтористом водороде также дает максимум в спектре комбинационного рассеяния при 620 см^{-1} ¹³⁹.

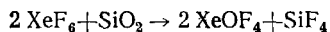
Реакционная способность аддуктов XeF_6 сравнима с реакционной способностью самого XeF_6 . Эти вещества чрезвычайно гигроскопичны и, хотя могут сохраняться в никелевых сосудах, реагируют со стеклом пирекс. По аналогии с комплексом $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ (см. стр. 986), для $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ предположена ковалентная структура, хотя нельзя исключить и ионное строение типа $(\text{XeF}_5)^+ (\text{AsF}_6)^-$.

Б. Оксифториды

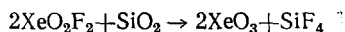
1. Окситетрафторид ксенона

Первые указания на возможность существования окситетрафторида ксенона XeOF_4 были получены при масс-спектрометрическом исследовании XeF_4 ^{115, 117}. Затем образование XeOF_4 было установлено при действии XeF_6 на кварц^{9, 101} и в результате медленного гидролиза XeF_6 ^{101, 108}.

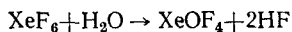
Для получения XeOF_4 по первому методу¹⁰¹ XeF_6 конденсировали в кварцевом сосуде, сосуд запаивали и затем нагревали до $\sim 50^\circ$. При этом жидкий XeF_6 взаимодействовал с SiO_2 по реакции



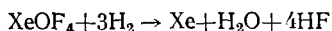
Сосуд охлаждали до -78° и откачивали SiF_4 ; в сосуде оставалась бесцветная жидкость. При длительном взаимодействии, кроме жидкости, образовывался белый кристаллический осадок, впоследствии идентифицированный как XeO_3 ¹⁰⁷. По-видимому, реакция протекает ступенчато:



Смит¹⁰⁸ получал XeOF_4 в циркуляционной системе, примененной им для синтеза XeF_2 (без нагревательной зоны), действием на XeF_6 при комнатной температуре воздуха, насыщенного водяным паром. После отделения непрореагировавшего XeF_6 и фтористого водорода выход XeOF_4 составлял $\sim 80\%$. По несколько отличному методу¹⁰¹ навеску XeF_6 гидролизovali точно рассчитанным количеством воды, в соответствии с реакцией



Гексафторид ксенона конденсировали в небольшом никелевом сосуде при температуре жидкого азота, а воду — в стеклянном сосуде. Оба сосуда откачивали до давления 10^{-4} мм рт. ст., переводили воду в никелевый сосуд и нагревали последний до комнатной температуры; при этом XeF_6 и H_2O полностью переходили в паровую фазу, и в этих условиях происходил гидролиз. После очистки XeOF_4 анализировали с применением метода восстановления водородом:



Кроме того, анализ осуществлялся масс-спектрометрически.

Окситетрафторид ксенона представляет собой бесцветную жидкость, устойчивую при комнатной температуре и могущую сохраняться в никелевом сосуде в течение нескольких недель. Температура замерзания XeOF_4 составляет -41° ¹⁰⁸. Согласно данным¹⁰¹, температура плавления XeOF_4 , измеренная в запаянном кварцевом капилляре, равна -28° . Давление пара XeOF_4 составляет ~ 8 мм рт. ст. при 0° и ~ 29 мм рт. ст. при 23° ¹⁰¹.

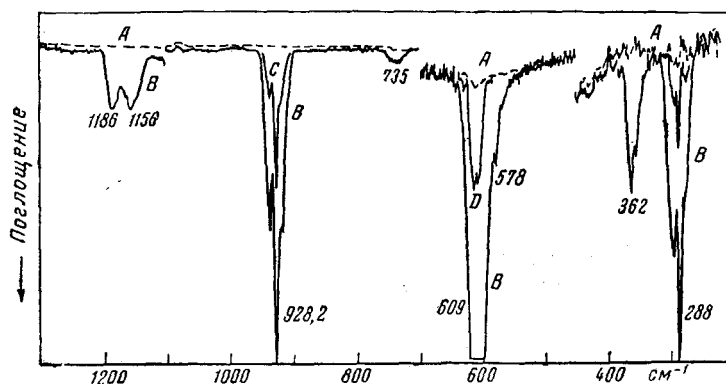


Рис. 18. Инфракрасный спектр газообразного XeOF_4 ¹²⁵. Оптический путь 10 см, А — фон; В — давление 30 мм рт. ст.; С — давление 2 мм рт. ст.; D — давление 1 мм рт. ст.

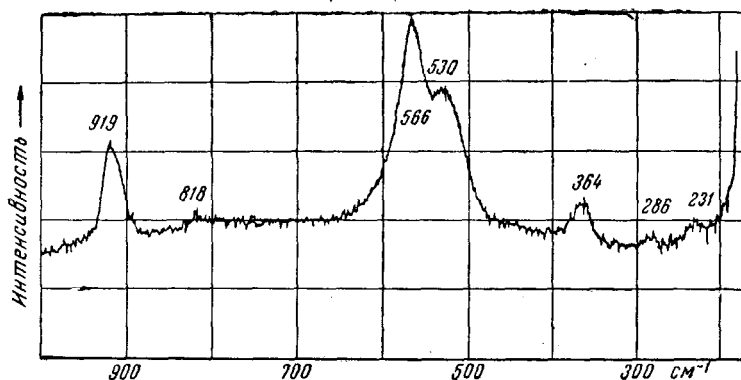


Рис. 19. Спектр комбинационного рассеяния жидкого XeOF_4 ¹²⁵

ИК спектр пара XeOF_4 и спектр комбинационного рассеяния жидкого XeOF_4 исследовали Смит^{47, 108} и Клаассен, Черник и Малм¹²⁵. Спектральные кривые приведены на рис. 18 и 19, а отнесение частот, по Клаассену и др.¹²⁵, — в табл. 2 (данные Смита^{47, 108} отличаются незначительно).

Полученные данные находятся в согласии со структурой XeOF_4 с симметрией C_{4v} . Колебательные спектры XeOF_4 и BrF_5 ¹²⁶ очень близки; на этом основании сделано заключение^{47, 108} о сходстве структуры этих соединений; в соответствии с этим XeOF_4 приписана^{47, 108} структура квадратной пирамиды с атомом кислорода в вершине и атомом ксенона, близким к плоскости четырех атомов фтора.

Силовые постоянные для XeOF_4 рассчитаны^{47, 108} для идеализированных валентных углов, равных 90° . Найдены значения силовых по-

ТАБЛИЦА 2*

Отнесение частот колебательных спектров XeOF_4^{125}

	a_1	ν_1	КР, п ИК	919 см^{-1} (с) 928 см^{-1} (с)
	a_1	ν_2	КР, п ИК	566 см^{-1} (ос) 578 см^{-1} (ос)?
	a_1	ν_3	КР ИК	286 см^{-1} (ос) 288 см^{-1} (с)
	b_1	ν_4	КР	231 см^{-1} (сл)
	b_2	ν_5	КР	530 см^{-1} (с)
	b_2	ν_6	КР	не наблюдается
	e	ν_7	КР ИК	не наблюдается 609 см^{-1} (ос)
	e	ν_8	КР ИК	364 см^{-1} (сл) 362 см^{-1} (с)
	e	ν_9	КР ИК	161 см^{-1} (осл) не наблюдается
		$\nu_2 + \nu_7$	ИК	1186 см^{-1} (сл)
		$2\nu_2$	ИК	1156 см^{-1} (сл)
		$2\nu_8$ и/или	ИК	735 см^{-1} (сл)
		$\nu_7 + \nu_9$ и/или		
		$\nu_5 + \nu_6$		
		$\nu_3 + \nu_8$	КР	818 см^{-1} (сл)

* В таблице приняты следующие сокращения: ИК — ИК спектр газообразного XeOF_4 , КР — спектр комбинационного рассеяния жидкого XeOF_4 , п — поляризованный, ос — очень сильная, с — сильная, сл — слабая, осл — очень слабая интенсивность полос.

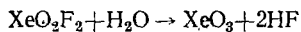
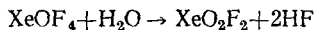
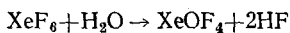
стоянных: валентного колебания $\text{Xe}-\text{F}$ (3,20 $\text{мдин}/\text{\AA}$), валентного колебания $\text{Xe}-\text{O}$ (7,10 $\text{мдин}/\text{\AA}$), валентного взаимодействия для связей $\text{Xe}-\text{F}$ под прямыми углами (0,12 $\text{мдин}/\text{\AA}$), валентного взаимодействия для связей $\text{Xe}-\text{F}$ под углом 180° (0,15 $\text{мдин}/\text{\AA}$). Высокое значение постоянной валентного колебания связи $\text{Xe}-\text{O}$ указывает на ее значительную двоевязность.

Спектры ядерного магнитного резонанса F^{19} и Xe^{129} в XeOF_4 исследованы для жидкого XeOF_4 ⁵⁰ и для растворов XeOF_4 в безводном фтористом водороде^{49, 127}. Триплетная структура спектра жидкого

XeOF_4 , состоящая из центральной линии и симметричного дублета, находится в согласии со структурой, предложенной на основании спектральных данных. Дублет соответствует взаимодействию $\text{Xe}^{129}-\text{F}^{19}$; константа этого взаимодействия равна 1086 *гц*. Константа экранирования составляет 326 частей на миллион (по отношению к F_2)⁵⁰. В растворе в безводном фтористом водороде снят спектр двойного резонанса F^{19} и Xe^{129} . Как и в случае жидкого XeOF_4 , спектр F^{19} подтверждает представление об эквивалентности четырех атомов фтора. Химический сдвиг F^{19} составляет — 292 части на миллион, химический сдвиг Xe^{129} равен — 5511 частей на миллион (по отношению к HF). Константа взаимодействия $\text{Xe}^{129}-\text{F}^{19}$ равна 1163 *гц*^{49, 127}.

2. Другие оксифториды

Масс-спектрометрические исследования^{117, 118} указали на возможность существования, кроме XeOF_4 , и других оксифторидов ксенона. Оксифторид XeO_2F_2 был получен медленным контролируемым гидролизом XeF_6 с последующим тщательным разделением продуктов реакции¹¹⁸. Идентификация соединения была произведена масс-спектрометрически¹¹⁸. Авторы¹¹⁸ предположили, что гидролиз XeF_6 протекает по следующему механизму:



Действием фтора на ксенон при 250—400° в проточной системе с использованием в качестве газа-носителя кислорода или воздуха был получен XeF_2 , а также небольшое количество более летучей фракции с т. пл. 90° и т. кип. ~115°; предварительными опытами эта фракция идентифицирована как XeOF_2 ⁶⁴.

Оксифторид XeOF_2 был синтезирован также пропусканием электрического разряда через смесь ксенона с OF_2 с молярным отношением 1:1 при 195° K⁵⁴. Прибор, в котором производились опыты, изображен на рис. 7 (стр. 975), давление в реакционном сосуде было 3—62 мм рт. ст., разрядный ток варьировал от 12 до 32 мА, а напряжение — от 1200 до 3600 В. Бесцветные кристаллы, анализ которых привел к формуле XeOF_2 , устойчивы при комнатной температуре.

Нагревание смеси ксенона с OF_2 с молярным отношением 1:1 при 300—400° привело к образованию бесцветных прозрачных кристаллов, устойчивых при комнатной температуре, легко сублимирующихся и вырастающих до размеров более 2 мм. Анализ кристаллов дал эмпирический состав $\text{Xe}_{1,2}\text{O}_{1,1}\text{F}_{3,0}$, близкий к формуле XeOF_3 ⁵⁴. Неясно, является ли это вещество индивидуальным соединением.

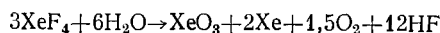
В. Кислородные соединения

1. Трехокись ксенона

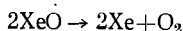
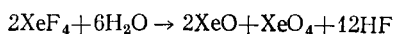
Как было отмечено выше, трехокись ксенона XeO_3 образуется в результате нейтрального или кислотного гидролиза XeF_4 ^{62, 128}, при длительном действии XeF_6 на кварц¹⁰⁷ и при медленном гидролизе XeF_6 водяным паром¹⁰⁷.

Гидролиз XeF_4 в щелочной, нейтральной и кислой средах изучили Уильямсон и Кох¹²⁸, показавшие, что в последних двух случаях в

растворе образуется гидратированная XeO_3 (степень гидратации не установлена), а при выпаривании раствора при комнатной температуре над окисью бария выпадают бесцветные кристаллы. Анализ этих кристаллов, производившийся путем определения атомного отношения $\text{O}:\text{Xe}$ в продуктах их разложения, привел к формуле XeO_3 . Реакция гидролиза протекает, по-видимому, по уравнению¹⁰⁴

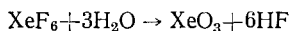


Механизм этой реакции можно представить следующим образом^{63, 104}:



Установить существование XeO пока не удалось, хотя обнаруженный в электрическом разряде полосатый спектр был приписан этой молекуле¹²⁹. Что же касается XeO_4 , то это соединение было получено и идентифицировано^{130, 131} (см. ст. 992).

В результате медленного гидролиза XeF_6 при комнатной температуре в паровой фазе, проводившегося аналогично описанному выше для XeOF_4 (см. стр. 987), непосредственно образовывались иглообразные бесцветные кристаллы XeO_3 ¹⁰⁷. Реакция гидролиза протекает по уравнению



Трехокись ксенона представляет собой бесцветное нелетучее кристаллическое вещество. Кристаллы XeO_3 сильно гигроскопичны и настолько взрывчаты, что обращение с ними представляет большую опасность. XeO_3 взрывает при трении, сжатии, даже при незначительном нагревании, а также при соприкосновении с материалами, содержащими целлюлозу; взрывы происходят и вблизи водных растворов. Кристаллы XeO_3 значительно менее устойчивы в условиях даже очень небольшой влажности, нежели в сухой атмосфере. Ввиду взрывчатости (по силе взрыва XeO_3 сравним с тринитротолуолом) не рекомендуется работать с количествами XeO_3 , превышающими 50 мг¹⁰⁷. Нескольких сотен миллиграммов XeO_3 достаточно для того, чтобы пробить дыру в тефлоновой плите толщиной 1 см, или же разорвать эксикатор¹²⁸. Отмечено¹²⁸, что препараты XeO_3 , полученные гидролизом XeF_4 , более устойчивы по отношению к детонации, если гидролиз проводить дистиллированной водой в присутствии следов серной кислоты (например, 100 мл $\text{H}_2\text{O} + 4$ мл 1М H_2SO_4 на 1 г XeF_4).

Химические свойства твердой XeO_3 изучены мало¹⁰⁷. При влажности выше 25% кристаллы XeO_3 начинают расплываться, в образующейся жидкости появляются пузырьки, и XeO_3 разлагается. При контакте расплывающихся кристаллов XeO_3 с медью жидкость окрашивается в розовый цвет, а после высушивания остается небольшое количество темного осадка. С никелем получается зеленый осадок. При прибавлении XeO_3 к разбавленному раствору аммиака и высушивании раствора образуется растворимый в воде осадок, ИК спектр которого показывает присутствие иона NH_4^+ и еще одного иона, поглощающего при 790 см^{-1} . Это наблюдение удалось воспроизвести всего лишь один раз, так как обычно XeO_3 взрывал уже в непосредственной близости от раствора.

Водные растворы XeO_3 исследовали Уильямсон и Кох^{128, 132}, а также Appelman и Малм^{104, 106}. Растворимость XeO_3 в воде превышает 2 моль/л¹⁰⁴. Измерения спектров комбинационного рассеяния таких растворов дают основание полагать, что растворенное вещество находится в растворе главным образом в виде молекул XeO_3 ¹⁰⁴, однако степень и характер гидратации не установлены. Подробно химия водных растворов соединений шести- и восьмивалентного ксенона рассмотрена в разделе, посвященном ксеноновым кислотам и их солям (см. стр. 993).

Для определения теплоты образования XeO_3 была измерена калориметрически теплота взрыва XeO_3 ¹³³. Для стандартной теплоты образования XeO_3 было найдено значение 96 ± 2 ккал/моль. Энергию связи $\text{Xe}-\text{O}$ в XeO_3 можно оценить лишь приблизительно¹⁴³; по-видимому, она значительно меньше энергии связи $\text{Xe}-\text{F}$.

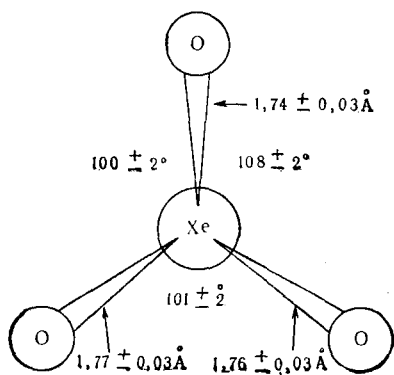


Рис. 20. Межатомные расстояния и валентные углы молекулы XeO_3 по рентгенографическим данным¹³⁴

Кристаллическая структура XeO_3 исследована рентгенографически на монокристаллах^{134, 135}. Трехокись ксенона обладает ромбической решеткой с параметрами $a = 6,163 \pm 0,008$, $b = 8,115 \pm 0,010$, $c = 5,234 \pm 0,008$ Å; пространственная группа $P2_12_12_1$; для четырех формульных единиц в элементарной ячейке рассчитанная плотность составляет $4,55$ г/см³. Молекула XeO_3 имеет конфигурацию тригональной пирамиды; расстояния и валентные углы приведены на рис. 20. Наименьшее расстояние $\text{O}-\text{O}$ между различными молекулами XeO_3 равно $2,91$ Å, остальные расстояния превышают $3,02$ Å. Каждый

атом ксенона, помимо ближайших атомов кислорода, имеет три соседние атома кислорода из прилегающих молекул на расстояниях $2,80$, $2,89$ и $2,90$ Å. Отмечено, что по кристаллической структуре XeO_3 близка к HJO_3 .

Взрывчатость XeO_3 не позволила исследовать спектр комбинационного рассеяния этой молекулы. Удалось снять только ИК спектр тонкой пленки XeO_3 на полиэтилене⁴⁷. Полосы поглощения были найдены в области 800 и 300 см⁻¹ и отнесение основных частот было произведено по аналогии с ионами ClO_3^- , BrO_3^- и IO_3^- : ν_1 (a) 770 см⁻¹, ν_2 (a) 311 см⁻¹, ν_3 (e) 820 см⁻¹ и ν_4 (e) 298 см⁻¹. Величина силовой постоянной основного валентного колебания ($5,66$ мдин/Å) указывает на значительную двоесвязность связи ксенона с кислородом в XeO_3 .

2. Четырехокись ксенона

Впервые существование четырехокиси ксенона XeO_4 удалось установить в результате масс-спектрометрического анализа газа, выделяющегося при реакции перксената натрия с концентрированной серной кислотой¹³⁰. Затем XeO_4 была получена в количествах до 100 мг взаимодействием серной кислоты с перксенатами натрия или бария в стеклянной U-образной трубке¹³¹. В результате реакции в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким азотом, конденсировалось бледно-желтое вещество, анализ которого после очистки сублимацией привел к формуле XeO_4 . Анализ осуществлялся путем определения отношения

He:O₂ в продуктах разложения; идентификация продуктов разложения осуществлялась масс-спектрометрически.

Лучшие выходы ХеО₄ (34%) получались при медленном протекании реакции; наиболее удовлетворительные результаты давало медленное прибавление соли (предпочтительно перхсената бария) к кислоте, охлажденной до -5° .

Давление пара ХеО₄ равно 3 мм рт. ст. при -35° , 10 мм при -16° и 25 мм при 0° . Нагревать образец до 0° удавалось лишь в редких случаях: обычно до достижения этой температуры вещество разлагалось (иногда со взрывом) с образованием ксенона и кислорода.

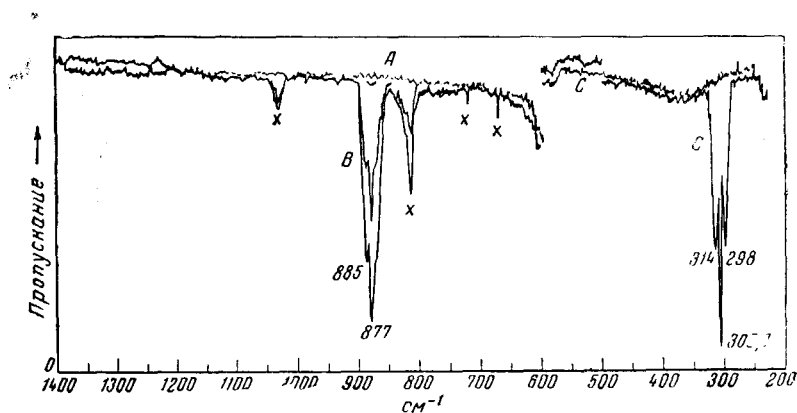


Рис. 21. Инфракрасный спектр газообразной ХеО₄¹³¹. А — фон; В — оптический путь 10 см, давление неизвестно; С — оптический путь 10 см, давление 8 мм рт. ст.

Газообразная ХеО₄ относительно устойчива и при комнатной температуре; это дало возможность изучить ее ИК спектр (рис. 21). Две интенсивные полосы определенно принадлежат ХеО₄, а более слабые полосы (обозначенные на рис. 21 знаком х), по-видимому, обусловлены примесями. Частоты, соответствующие максимумам Р-, Q- и R-ветвей, следующие: 298, 305,7, 314 и 870, 877, 885 см⁻¹. В ИК спектре ХеО₄ активны только две частоты: 877 (ν_3) и 305,7 (ν_4); частоты ν_1 и ν_2 инактивны. Это обстоятельство, а также триплетная структура обеих полос, равно как и близкое сходство спектров ХеО₄ и IO₄⁻, дают основания полагать, что молекула ХеО₄ имеет тетраэдрическую структуру с симметрией T_d , что было предсказано¹³⁶ еще до открытия этого соединения. Из расстояния Q—R, равного 16 см⁻¹, приближенно найдена величина 1,6 Å для длины связи Хе—О в ХеО₄.

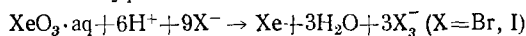
3. Ксеноновые кислоты, ксенаты и перксенаты

На основании результатов ряда работ, посвященных исследованию гидролиза ХеF₄ и ХеF₆ в кислой, нейтральной и щелочной средах, были сделаны выводы о существовании в растворе при известных условиях неустойчивых ксеноновых кислот: Н₆ХеО₆ с шестивалентным ксеноном и Н₄ХеО₆ с восьмивалентным ксеноном. Соли этих кислот были выделены и названы соответственно ксенатами (Хе^{VI}) и перксенатами (Хе^{VIII}).

С работами по выделению и изучению солей ксеноновых кислот тесно связаны исследования химии водных растворов соединений шести- и восьмивалентного ксенона. Изучение химических свойств растворов ХеО₃¹²⁸ показало, что даже разбавленные растворы обладают сильными

окислительными свойствами. Некоторые качественные результаты приведены в табл. 3.

Кох и Уильямсон¹³² исследовали с применением калориметрического метода кинетику реакций водной XeO_3 с бромид- и иодид-ионами. Реакции протекают по уравнению



На основании экспериментальных данных построены кривые зависимости оптической плотности от времени, определен порядок реакций и найдены значения энергии активации.

ТАБЛИЦА 3

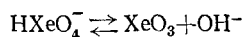
Химические реакции $\text{XeO}_3 \cdot \text{aq}$ ¹²⁸

Реагент	pH	Продукт	Скорость
NH_3	6M NH_4OH	предположительно N_2	очень энергичная
Избыток I^-	7 или менее	I_3^-	быстрая
3%-ная H_2O_2	нейтральный	O_2	очень энергичная
Избыток Br^-	1 или менее	Br_2	медленная
Fe^{2+}	нейтральный	Fe^{3+}	быстрая
Hg	1M H_2SO_4	Hg_2SO_4	быстрая

Аппелман и Малм¹⁰⁴, а также Аппелман¹⁰⁶, подробно изучили химические свойства водных растворов соединений шести- и восьмивалентного ксенона с применением методов химического анализа, криоскопии, кондуктометрии, pH-метрии и спектрофотометрии в УФ области. В процессе этого исследования они выделили и охарактеризовали некоторые соли ксеноновых кислот.

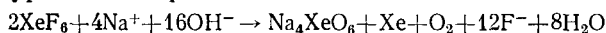
Растворы Xe^{VI} являются сильными окислителями, причем одновременно происходит восстановление ксенона до элементарной формы. Иодид окисляется раствором Xe^{VI} до иода очень быстро в кислом растворе, но довольно медленно при $\text{pH} > 7$, а бромид быстро превращается в бром в 1 M HBr , но значительно медленнее при меньших концентрациях H^+ и Br^- . Ион Cl^- окисляется до Cl_2 медленно в 2 M HCl , быстрее в 3M HCl и очень быстро в 6M HCl . Кислые растворы Mn^{2+} окисляются до MnO_2 в течение нескольких часов, а через 1—2 дня образуется MnO_4^- . В 2M HClO_4 иод очень медленно превращается в иодат. Скорость этой реакции значительно выше в 6M HClO_4 ; при этой концентрации кислоты $\text{XeO}_3 \cdot \text{aq}$ очень медленно окисляет бром до бромата.

УФ спектры поглощения растворов Xe^{VI} , по данным Аппелмана и Малма¹⁰⁴, значительно отличаются от приведенных Уильямсоном и Кохом¹²⁸; причина расхождения не выяснена. На основании характера зависимости УФ спектров от pH, а также из результатов pH-титрования растворов XeO_3 щелочью, сделан вывод¹⁰⁴ о существовании равновесия



с константой равновесия, равной $(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ при 25°. Возможно, однако, и образование ионов типа H_5XeO_6^- , а также неизмененных молекул XeO_3 с присоединенными ионами OH^- , например, $\text{XeO}_3 \cdot \text{OH}^-$ ¹⁰⁴. Заметными основными свойствами XeO_3 не обладает¹⁰⁴.

При гидролизе XeF_6 действием 2,5М раствора едкого натра мгновенно образуется раствор Xe^{VI} , испытывающий затем медленное диспропорционирование, сопровождающееся выпадением осадка перксената; общее уравнение процесса:



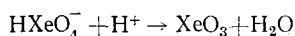
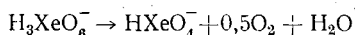
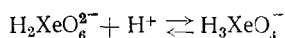
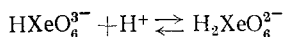
Скорость этой реакции различна в разных опытах (период полураспада изменяется от 2 до 20 часов) и больше скорости диспропорционирования чистой XeO_3 в щелочном растворе; высказано предположение¹⁰⁴, что реакция катализируется примесями. Однако невозможными оказались и результаты опытов по диспропорционированию растворов с концентрацией $\text{XeO}_3 < 0,0003 \text{ M}$ в 1—4 М растворе КОН, предварительно обработанном озоном для разрушения восстанавливающих примесей.

При растворении Na_4XeO_6 в воде образуется сильнощелочной раствор (0,0036 М раствор, например, имеет рН 11,61 при 24°):

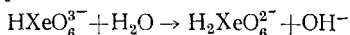


Водный раствор Xe^{VIII} медленно выделяет кислород и превращается в раствор Xe^{VI} ; скорость этого процесса возрастает с понижением рН, и при рН 7 разложение происходит почти мгновенно. Сильное и быстрое окислительное действие растворов Xe^{VIII} сопровождается восстановлением Xe^{VIII} до Xe^{VI} . Растворы Xe^{VIII} окисляют иодид до иода очень быстро даже в 1М растворе основания; бромид почти мгновенно окисляется до брома при рН 9 и меньше, а хлорид превращается в хлор в разбавленной кислоте. Быстрое окисление Co^{II} в Co^{III} и иодата в периодат происходит как в кислом, так и в щелочном растворе.

Результаты изучения зависимости УФ спектров растворов Xe^{VIII} от рН, а также данные рН-титрования, объяснены существованием равновесий^{104, 106}:



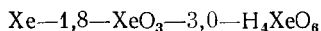
Константа равновесия реакции



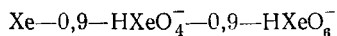
равна $(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$.

Полученные при исследовании растворов Xe^{VI} и Xe^{VIII} данные позволили произвести оценку величин окислительно-восстановительных потенциалов¹⁰⁴; результаты можно выразить следующими схемами:

кислота



основание



Окислительные свойства ксеноновой кислоты H_6XeO_6 по отношению к ряду вицинальных диолов и органических спиртов качественно исследовали Ясельскис и Вас¹³⁷. Различие в окислительном действии ксеноновой и иодной кислот, обладающих близкими окислительно-вос-

становительными потенциалами, эти авторы объясняют отсутствием в водных растворах устойчивых степеней окисления ксенона ниже Xe^{VI} . Этот вывод находится в согласии с результатами исследования полярографического восстановления ксеноновой кислоты¹³⁸. Восстановление $\text{XeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на капельном ртутном электроде происходит в одну ступень до ксенона; потенциал полувольты изменяется от $-0,10$ до $-0,360$ В по отношению к электроду $\text{Hg}_2\text{SO}_4 - \text{Hg}$, в интервале рН от 4,60 до 8,00. Перксенат натрия в щелочном растворе также восстанавливается в одну ступень; потенциал полувольты изменяется от $-0,21$ до $-0,31$ В по отношению к тому же электроду, в интервале рН от 10,1 до 11,3¹³⁹.

Спектр ядерного магнитного резонанса O^{17} в растворе H_6XeO_6 , полученной гидролизом XeF_6 , показал одну линию шириной 420 гц с химическим сдвигом -278 ± 2 частей на миллион по отношению к воде. Величина химического сдвига, близкая к найденной ранее для хлорной кислоты, а также для бромат-, хлорат- и перхлорат-ионов, указывает на некоторую двоясвязность связи ксенона с кислородом в H_6XeO_6 ¹⁴⁰.

Как уже неоднократно отмечалось, из растворов Xe^{VIII} выпадают осадки устойчивых перксенатов — солей кислоты H_4XeO_6 , — которые в ряде случаев удалось выделить и исследовать.

Первые опыты по получению перксената натрия провели Малм, Холт и Бейн⁶³. К навеске XeF_6 , сублимированной в сосуд из стекла пирекс, при температуре, близкой к температуре жидкого азота, медленно прибавляли большой избыток 2М раствора NaOH , нагревали смесь до комнатной температуры, разбавляли равным количеством воды и оставляли примерно на один день. Первоначальная желтая окраска раствора постепенно ослабевала, и выпадал белый осадок, анализ которого привел к формуле, промежуточной между $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{XeO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выход продукта достигал 80%. Полученное вещество было вполне устойчиво, сохранялось без изменений при комнатной температуре и разлагалось с выделением ксенона и кислорода при температуре $>300^\circ$; до этой температуры соль не плавилась. Растворимость сухой соли в воде при 25° составляла 7 г/л.

Дальнейшие исследования¹⁰⁴ показали, что этот продукт содержал примесь фторида натрия. Более чистые препараты были получены озонированием раствора XeO_3 в 1 М NaOH . Осаждение перксената натрия происходит при этом почти количественно. Растворимость перксената натрия в воде составляет 0,025 моль/л при комнатной температуре, что позволяет легко отмывать от осадка избыток основания. Полученное вещество представляет собой белый кристаллический порошок состава Na_4XeO_6 , содержащий от 0,6 до 6 молекул кристаллизационной воды на 1 атом Хе, в зависимости от условий высушивания, и небольшое количество карбоната натрия. Перксенат натрия вполне устойчив при комнатной температуре, дегидратируется до безводной соли при $\sim 100^\circ$ и энергично разлагается при 360° ¹⁴¹.

Взаимодействием 0,2 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с 0,007М раствором XeO_3 с последующей сушкой в токе азота, растиранием и повторной сушкой в вакууме над перхлоратом магния получен белый устойчивый продукт эмпирического состава $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,05\text{BaCO}_3$. Как и натриевая соль, перксенат бария устойчив при комнатной температуре и разлагается при температуре $\sim 300^\circ$ ¹⁴¹. Он почти нерастворим в воде: при комнатной температуре насыщенный раствор имеет концентрацию всего лишь $2,3 \cdot 10^{-5}$ М¹⁰⁴.

Получить перксенат калия гидролизом XeF_6 раствором KOH , диспропорционированием раствора Xe^{VI} в KOH и озонированием раство-

ра Xe^{VI} в КОН не удалось; была выделена соль состава $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ ¹⁰⁴. Однако $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ был получен действием небольшого количества твердого перманганата калия на концентрированный раствор КОН, выдерживанием раствора в течение трех дней при 70° (до исчезновения окраски) и добавлением при 0° в вакууме ксеноновой кислоты, полученной растворением XeO_3 ¹⁴².

Действием твердого перксената натрия на водные растворы нитратов уранила, свинца и серебра получены желтые перксенаты уранила и свинца и черный перксенат серебра ¹⁴³. Кроме того, имеются указания на синтез перксенатов кальция, лития и цезия ¹⁴⁴.

Попытки Аппелмана и Малма ¹⁰⁴ получить ксенат бария не привели к успеху, но Киршенбаум и Гроссе ¹⁰⁵ синтезировали ксенат бария, а также сообщили результаты предварительных опытов по получению натриевой и калиевой солей ксеноновых кислот.

Исходные препараты H_6XeO_6 были получены медленным гидролизом XeF_4 или оксифторидов ксенона водой при 0° . Очистка от HF осуществлялась встряхиванием раствора с небольшим избытком CaCO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 0° ; при этом образовывался CaF_2 , легко удалявшийся из сферы реакции. Растворы H_6XeO_6 сохраняются при температурах от -20 до -30° без разложения в течение нескольких недель ¹⁰⁵.

При прибавлении раствора 3 молей $\text{Ba}(\text{OH})_2$ к 1 молю H_6XeO_6 при 0° выпадает белый аморфный осадок, анализ которого привел к формуле Ba_3XeO_6 ¹⁰⁵. Выход Ba_3XeO_6 достигает почти 100%, если раствор основания добавлять настолько быстро, чтобы предотвратить разложение кислоты.

Ксенат бария очень плохо растворим в воде; растворимость при 20° составляет 0,25 г/л. При комнатной температуре Ba_3XeO_6 вполне устойчив; медленное разложение начинается при 125° и заканчивается при 250° . Разложение Ba_3XeO_6 протекает по реакции



Ксенаты натрия и калия также были получены ¹⁰⁵, но полностью не охарактеризованы. Эти соли также устойчивы при комнатной температуре в течение, по крайней мере, нескольких месяцев.

С целью определения структуры и конфигурации перксенат-иона было осуществлено рентгенографическое исследование $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁵, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁶ и $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴². Результаты показали, что исследованные перксенаты обладают ромбической решеткой и ион XeO_6^{4-} имеет конфигурацию правильного октаэдра; среднее расстояние $\text{Xe}—\text{O}$ составляет 1,84 Å в $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,875 Å в $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 1,86 Å в $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Исследование ИК спектров перксенатов натрия, уранила, свинца и серебра ¹⁴³ показало, что все эти соединения имеют интенсивную полосу поглощения в области $650—680\text{ см}^{-1}$, положение которой не зависит от природы катиона. Эта полоса отнесена к основному колебанию октаэдрической группы XeO_6 , что находится в согласии с результатами структурного исследования.

Структурные и спектральные данные, равно как и результаты изучения эффекта Мёссбауэра в перксенате натрия ^{51, 52}, использованы для обсуждения строения перксенат-иона.

Первое исследование физиологического действия соединений элементов нулевой группы осуществили, на примере перксената натрия, Финкель, Миллер и Кац ¹⁴⁷. Изучалось метаболическое и токсикологическое влияние инъекции водного раствора перксената натрия на мы-

шей. Было установлено, что перксенат натрия средне токсичен при внутривенной инъекции; летальная доза лежит между 15 и 30 мг/кг. Введенный перксенат быстро восстанавливается до элементарного ксенона, основная масса которого покидает тело через несколько минут после инъекции.

III. СОЕДИНЕНИЯ РАДОНА И КРИПТОНА

А. Фториды радона

Получение устойчивого фторида радона неизвестного состава⁶ было описано в предыдущем обзоре¹. Кроме того, имеется указание на существование летучего гексафторида радона¹⁴⁸, пока никем не подтвержденное.

Б. Соединения криптона

1. Тетрафторид криптона

После получения соединений ксенона и радона естественный интерес вызвал вопрос о возможности синтеза соединений других элементов нулевой группы, в первую очередь криптона.

Опыты по взаимодействию криптона с гексафторидами платины и рутения при нагревании до 50° не привели к успеху¹²¹. Бесплодными оказались и попытки синтеза фторидов криптона взаимодействием га-

зообразных криптона и фтора при 400—500° в никелевом сосуде, а также путем облучения смесей этих газов УФ светом при —60°³².

Тетрафторид криптона KrF_4 удалось получить^{54, 149} действием электрического разряда на смесь криптона со фтором. Экспериментальная методика была такая же, как и применявшаяся при синтезе тетрафторида ксенона (см. стр. 975). Смесь криптона со фтором в объемном отношении 1 : 2 поступала при давлении 7—12 мм рт. ст. со скоростью 125 см³/час (нормальные условия) в реакционный сосуд, охлаждавшийся до —188° смесью жидких кислорода и азота; сила тока в опытах составляла 24—37 мА, напряжение 700—2200 В. Тетрафторид

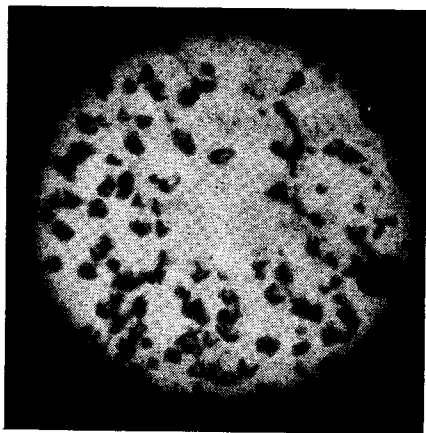
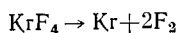


Рис. 22. Кристаллы тетрафторида криптона

криптона, выход которого в отдельных опытах достигал 100%, осаждался на стеклянных стенках реакционного сосуда в виде белого твердого вещества. После удаления откачиванием при —78° непрореагировавших криптона и фтора, а также тетрафторида кремния и кислорода, KrF_4 сублимировали при температурах от —30 до —40° в стеклянный сосуд, в котором помещался сухой порошок KF (в качестве геттера для HF).

Тетрафторид криптона образует бесцветные прозрачные кристаллы (рис. 22). Термически KrF_4 менее устойчив, чем XeF_4 , но при —78° может сохраняться без разложения в течение нескольких недель. При

20° в полихлортрифторэтиленовом сосуде с медными кранами KrF_4 медленно разлагается; быстрое разложение по реакции



наступает при 60°; на этой реакции основан метод анализа KrF_4 .

Зависимость давления пара KrF_4 от температуры выражается уравнением

$$\log P (\text{мм}) = 8,531 - 1930/T$$

Соответствующая кривая и приведенная для сравнения кривая давления пара XeF_6 (см. стр. 982) показаны на рис. 23. Найденное значение теплоты сублимации KrF_4 составляет 8840 ± 300 кал/моль, экстраполированная температура сублимации (при 760 мм рт. ст.) равна $\sim 70^\circ$.

Физические свойства KrF_4 изучены еще недостаточно. В масс-спектре KrF_4^{150} обнаружены ионы KrF^+ и Kr^+ . В спектре ядерного магнитного резонанса F^{19} в тетрафториде криптона, растворенном в безводном HF^{151} , обнаружена одна линия резонанса F^{19} с химическим сдвигом, равным — 254 частям на миллион по отношению к HF . На основании спектра ядерного резонанса сделан вывод¹⁵¹, что атомы фтора в KrF_4 эквивалентны и что обмена с растворителем со сколько-нибудь заметной скоростью не происходит. Отсутствие сверхтонкой структуры, по-видимому, указывает на плоскую или пирамидальную структуру молекулы KrF_4 .

2. Дифторид криптона

В первых успешных экспериментах по получению дифторида криптона $\text{KrF}_2^{152, 153}$ был применен метод матричного изолирования¹⁵⁴. Газовую смесь с молярным отношением $\text{F}_2 : \text{Kr} : \text{Ar} = 1 : 70 : 220$ медленно осаждали на окошко из фторида цезия при 20° К. После снятия ИК спектра образец облучали сфокусированным светом ртутной лампы среднего давления и снова снимали ИК спектр. В спектре образца после трехчасового облучения были обнаружены две полосы поглощения: при 580 см^{-1} (полуширина $\sim 3,5 \text{ см}^{-1}$, оптическая плотность 0,19) и при 236 см^{-1} (оптическая плотность 0,04).

Для подтверждения принадлежности этих полос именно дифториду криптона были проведены опыты по фотолизу в тех же условиях смесей фтора с аргоном и фтора с ксеноном и аргоном. В первом случае поглощение отсутствовало, а во втором спектр указал на образование XeF_2 и незначительного количества XeF_4 .

Полосы при 580 и 236 см^{-1} в ИК спектре KrF_2 отнесены соответственно к асимметричному валентному колебанию ν_3 и деформационному колебанию ν_4 линейной симметричной молекулы. Вычисленные значения силовых постоянных ($k_r - k_{rr} = 2,59$; $k_u + k_{uu} = 2,91$; $k_\delta/l^2 0,21 \text{ мдин/Å}$) близки к величинам, найденным для XeF_2 (см. стр. 973).

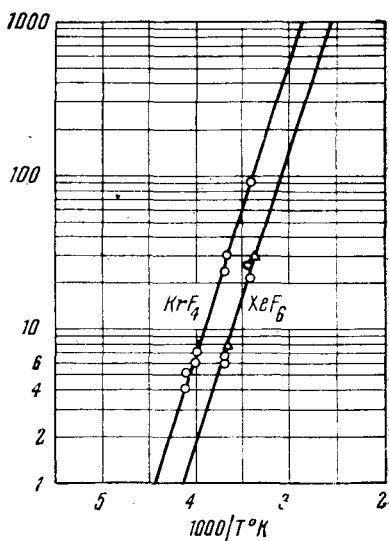


Рис. 23. Кривая давления пара KrF_4^{149} и XeF_6^{54}

Синтез KrF_2 в количествах порядка 100 мг удалось осуществить действием на смесь криптона со фтором пучка электронов с энергией 150 MeV при -150° в никелевом сосуде¹⁵⁵. По окончании реакции непрореагировавшие криптон и фтор удаляли откачиванием, а KrF_2 вымораживали в кварцевой ловушке при температуре твердой углекислоты или жидкого воздуха. При этих температурах KrF_2 представляет собой белый тонкий порошок. Сублимация KrF_2 при незначительном подогреве происходит без заметного разложения; в одном из опытов был получен бесцветный кристалл размером около 1 мм. Этот кристалл в течение 5 минут не претерпевал заметных изменений при комнатной температуре, а затем внезапно разложился с небольшим взрывом.

Состав полученных образцов определялся путем разложения их ртутью и анализа продуктов разложения. Попытки измерить давление пара KrF_2 натолкнулись на трудности, обусловленные нестойкостью этого соединения. Удалось установить, что давление пара KrF_2 при температуре -40° равно 1,5—2 мм рт. ст.¹⁵⁵.

Рентгенографическое исследование KrF_2 ¹⁵⁶ показало, что дифторид криптона обладает тетрагональной решеткой с параметрами $a = 6,533$ и $c = 5,831$ Å; для четырех формульных единиц в элементарной ячейке плотность составляет 3,24 г/см³. Отмечено, что KrF_2 не изоструктурен с XeF_2 . Ввиду того, что кристаллы KrF_2 заметно разлагались при облучении, рентгенограммы были недостаточно четкими.

3. Комплекс дифторида криптона с пентафторидом сурьмы

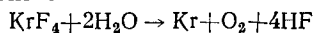
При взаимодействии KrF_2 с пентафторидом сурьмы при -20° в стеклянных или полихлортрифторэтиленовых сосудах образуется белое кристаллическое вещество, анализ которого приводит к формуле $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ ¹⁵⁷. Это вещество растворяется в избытке SbF_5 при комнатной температуре с образованием прозрачного светло-желтого раствора, из которого после откачки растворителя при 25° снова выделяется исходный комплекс.

Комплекс $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ значительно более устойчив и много менее летуч, чем исходный дифторид криптона. Он плавится при $\sim 50^\circ$, но в жидком состоянии быстро разлагается с образованием SbF_5 , криптона и фтора. Как и следовало ожидать, комплекс исключительно реакционноспособен и со взрывом воспламеняет органические вещества. Растворы комплекса в пентафториде сурьмы медленно разлагаются при 25° ; они также весьма реакционноспособны и разрушающе действуют на полихлортрифторэтилен. Гидролиз комплекса в основной или слабнокислой среде приводит к образованию не только криптона и кислорода, но и значительных количеств OF_2 . В ИК спектре $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ наблюдается сильная характеристическая полоса при 813 см^{-1} и другая сильная, но плохо разрешенная полоса в области $600\text{—}700 \text{ см}^{-1}$.

Предварительные опыты показали также, что KrF_2 соединяется с AsF_5 при -78° , но образующийся аддукт очень неустойчив и выделен не был¹⁵⁷.

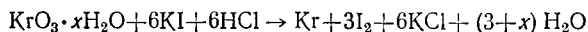
4. Криптоновая кислота и ее бариевая соль

Гидролиз KrF_4 протекает при комнатной температуре практически количественно по уравнению



Если, однако, гидролиз проводить медленно при температурах от -30 до -40° , то образующийся водный раствор содержит очень не-

значительное количество соединения, обладающего окислительными свойствами и выделяющего иод из подкисленного раствора иодида. Как показали тщательно проведенные опыты по гидролизу K_2F_4 льдом при температурах порядка -30° ¹⁵⁸, в растворе после гидролиза содержатся 2—3 мол. % криптоновой кислоты, окисляющей раствор KI по реакции

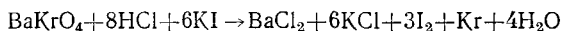


Вопрос о валентности криптона в этой кислоте, и соответственно о формуле кислоты, пока остается открытым.

Для получения бариевой соли криптоновой кислоты¹⁵⁸ K_2F_4 гидролизировали при $0-5^\circ$ раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В процессе реакции выделялся газ и выпадал белый осадок, содержащий BaF_2 и криптат бария. Осадок отфильтровывали, промывали небольшими порциями ледяной воды и сушили при 0° . Сухой препарат устойчив при комнатной температуре, начинает разлагаться при $\sim 50^\circ$ и полностью разлагается при 200° . Результаты химического и масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся при синтезе, а также продуктов разложения криптата бария, находятся в согласии с формулой BaKrO_4 ; разложение криптата происходит по реакции



а взаимодействие с подкисленным раствором KI — по реакции



Выход BaKrO_4 составляет $\sim 7\%$; в полученном препарате содержится $\sim 95\%$ BaF_2 и $\sim 5\%$ BaKrO_4 . На основании результатов, полученных при исследовании солей ксеноновых и криптоновой кислот, высказано предположение о возможности существования ксенона и криптона в природе не только в атмосфере, но и в гидротермальных минералах и в водах океанов^{105, 158}.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ НУЛЕВОЙ ГРУППЫ

Первые попытки теоретического описания химических связей в соединениях элементов нулевой группы, сделанные еще до открытия этих соединений, принадлежат Полингу¹⁵⁹ и Пиментелу¹⁶⁰, которые в своих предсказаниях использовали методы валентных связей¹⁵⁹ и молекулярных орбит¹⁶⁰. В настоящее время, когда в результате синтеза ряда соединений ксенона и криптона и исследования их химических и физических свойств возможно уже некоторое обобщение экспериментального материала, появилось значительное число теоретических работ, посвященных выяснению вопроса о строении и характере химических связей в этих соединениях^{11, 12, 38, 47, 136, 161-184}.

Модель Аллена¹¹, основанная на учете корреляционных эффектов в парах электронов с антипараллельными спинами, нашла некоторое развитие в более поздней работе самого Аллена¹⁶¹, а также в работе Майкелса¹⁶². Однако эту модель подверг серьезной критике Коулсон¹⁶³ в своем обзоре теорий химической связи в соединениях элементов нулевой группы. Следует все же указать, что при помощи корреляционной модели удалось впервые объяснить линейную конфигурацию молекулы XeF_2 и плоскую квадратную структуру молекулы XeF_4 .

Метод валентных связей с учетом гибридизации при участии d -электронов ксенона применили Аллен и Хоррокс¹² для объяснения линей-

ной и квадратной структур XeF_2 и XeF_4 и для предсказания конфигурации некоторых (тогда еще не полученных) оксифторидов ксенона. В несколько видоизмененной форме этот подход, наряду с использованием метода молекулярных орбит (МО), применил Берзон¹⁶⁴. Наиболее подробно приложение метода валентных связей к соединениям ксенона и других элементов нулевой группы обсудил Гиллеспи¹⁸⁶, поставивший целью показать возможность объяснения и предсказания конфигураций известных и еще не известных молекул, а также оценить путем сопоставления с межгалогенными соединениями длины связей в этих молекулах. Согласно Гиллеспи, 8 электронов внешней оболочки атома Хе и 1 электрон каждого атома F (или 2 электрона атома О) формируют пары, которые либо образуют связи между атомами, либо существуют в виде неподеленных пар. Форма молекулы в результате определяется степенью и характером электростатического расталкивания неподеленных пар, ординарных связей Хе—F и двойных связей Хе=О. Так, например, распределение 10 электронов (2 ординарные связи и 3 неподеленные пары) в XeF_2 , 12 электронов (4 ординарные связи и 2 неподеленные пары) в XeF_4 и 14 электронов (4 ординарные связи, 1 двойная связь и 1 неподеленная пара) в XeOF_4 приводит к известным структурам этих молекул. Для XeF_6 эта теория дает структуру искаженного октаэдра. Межатомные расстояния Хе—F в XeF_2 и XeF_4 и Хе—О в XeO_3 , найденные путем оценки, хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

К аналогичным выводам, сводящим к минимуму роль ионных связей во фторидах ксенона, пришел Смит^{38, 47} на основании анализа колебательных спектров. Смит показал, что для XeF_2 и XeF_4 отношение постоянной валентного взаимодействия к постоянной основного валентного колебания значительно меньше, чем для иона ICl_2^- , связи в котором считаются существенно ионными^{185, 186}, и на этом основании заключил, что во фторидах ксенона ковалентные связи с участием *d*-орбит играют весьма важную роль. Согласно этим воззрениям, структура XeF_6 не может быть октаэдрической. Смит отверг рассмотрение связи в XeF_2 с точки зрения резонанса структур $\text{F—Xe}^+\text{F}^-$ и $\text{F}^-\text{Xe}^+\text{—F}$, однако Коулсон¹⁶³, обсудив эту возможность более детально, пришел к заключению, что она приводит к распределению заряда, согласующемуся с экспериментальными данными.

Метод МО, в котором делокализованные МО конструируются из атомных *5p*-орбит ксенона и *2p*-орбит фтора (без какого-либо участия *d*-орбит), применил Рандл¹⁶⁵, использовавший предложенную им ранее трактовку строения межгалогенных соединений, с помощью трехцентровых четырехэлектронных связей. Для молекулы XeF_2 , например, получаются три МО: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая, причем первые две занимаются парами электронов. В XeF_4 имеются два набора таких орбит, а в XeF_6 — три. В соответствии с этим, для молекулы XeF_6 принимается октаэдрическая структура. Путем сопоставления XeF_4 с IF_5 Рандл оценил некоторые термодинамические и структурные характеристики XeF_4 ; найденные им значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Представления Рандла нашли дальнейшее развитие в ряде последующих работ^{166–174}; в некоторых из этих работ^{167–173} осуществлен более количественный подход. Расчеты Лора и Липскомба^{170, 171} по методу МО—ЛКАО, в которых МО строились с учетом *2s*- и *2p*-орбит фтора и *4d*-, *5s*- и *5p*-орбит ксенона, показали очень небольшое участие в связях *4d*-электронов ксенона. Согласно Лору и Липскомбу¹⁷¹, KfF_4 должен быть устойчив, а ArF_4 — нет; в обоих случаях расчеты

производились в предположении плоской квадратной структуры молекул.

Гинце и Питцер¹⁶⁷ также пришли к заключению о практически ничтожном участии *d*-орбит в образовании связей. Джортнер, Уилсон и Райс^{168, 169}, используя в принципе ту же модель, что и Рандл, применили полуэмпирический метод МО—ЛКАО и пришли к заключению, что связь во фторидах ксенона описывается с помощью делокализованных МО, образованных комбинацией *5p* σ -орбит ксенона и *2p* σ -орбит фтора. Результаты теоретических расчетов авторы^{168, 169} сопоставили со спектроскопическими данными для XeF_2 и XeF_4 в дальней УФ области^{43, 86}, а также с результатами определения теплот сублимации этих фторидов⁴². Экспериментальные результаты согласуются с предложенной моделью; сопоставление теоретических и экспериментальных данных привело авторов^{168, 169} к выводу, что существенный вклад в устойчивость кристаллических XeF_2 и XeF_4 дают электростатические взаимодействия, обусловленные переносом заряда от атома ксенона к атомам фтора. Ионный характер галогенидов элементов нулевой группы вытекает также из расчетов Уотерса и Грея¹⁷², проведенных в рамках простого метода МО.

Некоторые авторы осуществили рассмотрение по методу МО с учетом *d*-орбит ксенона. Будро⁷⁰ учел *5p*-, *5d*-, *6s*- и *6p*-орбиты ксенона и *2p*-орбиты фтора и показал, что связи в XeF_4 имеют главным образом *p*-характер, но частично — *d*- и *s*-характер. Результаты произведенных Будро расчетов магнитной восприимчивости XeF_4 ⁶⁹ находятся в согласии с экспериментальными данными и подтверждают предложенную им модель. Схема МО, предложенная Израэли^{175, 176}, также построена с учетом *d*-орбит ксенона. В этом случае качественное рассмотрение привело к согласию с экспериментальными данными по геометрической конфигурации фторидов ксенона.

Несбет¹⁷⁷ предположил, что связь во фторидах ксенона сходна с механизмом косвенного обмена в антиферромагнитных оксидах типа MnO . Представления и выводы Несбета подверг критике Аллен¹⁶¹.

Работа Билхема и Линнета¹⁷⁸ посвящена приближенному расчету XeF_2 методом валентных связей с учетом четырех электронов и остова $\text{F}+\text{Xe}^{2+}+\text{F}^+$. Волновые функции молекулы конструируются из *2p_z*-орбит двух атомов фтора и одной *5p_z*-орбиты атома ксенона при принятии линейной структуры молекулы. Расчеты XeF_6 , проведенные методом МО—ЛКАО, привели к октаэдрической структуре этой молекулы¹⁷⁹. Электронную структуру криплатов и ксенатов рассмотрел Урч¹⁸⁰. Ион XeO_6^{4-} , по всей вероятности, обладает октаэдрической симметрией. В этом вопросе нет расхождений между методом МО и методом валентных связей.

Изложенные выше идеи подверглись некоторому обсуждению как с теоретических позиций, так и путем сопоставления с экспериментальными данными^{110, 163, 181, 183}. Коулсон¹⁶³ обсудил достоинства и недостатки различных моделей и пришел к выводу о непригодности корреляционной модели¹¹ и модели, использующей гибридизацию *d*-электронов¹² (в этом случае энергия возбуждения электронов на *d*-уровень слишком велика); по мнению Коулсона, для описания химических связей в соединениях элементов нулевой группы пригодны как теория МО, так и теория валентных связей с учетом резонанса структур (см. стр. 1002). Обе эти теории дают для XeF_2 распределение заряда $\text{F}^{-1/2}-\text{Xe}^{+1}-\text{F}^{-1/2}$; в XeF_4 и XeF_6 миграция заряда несколько меньше. Такое распределение заряда согласуется с результатами, выведенными из исследований ядерного магнитного резонанса^{49, 50, 91-94, 187, 188}.

Хеммерих¹⁸¹ и Нойес¹⁸³ считают наиболее приемлемой трактовку с позиций теории трехцентровых четырехэлектронных МО^{165, 169}. Эта теория хорошо объясняет пространственную конфигурацию соединений ксенона и дает межатомные расстояния в этих соединениях, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными значениями. Значительная степень ионности связей во фторидах ксенона, вытекающая из этого рассмотрения, также находится в согласии с эксперименталь-

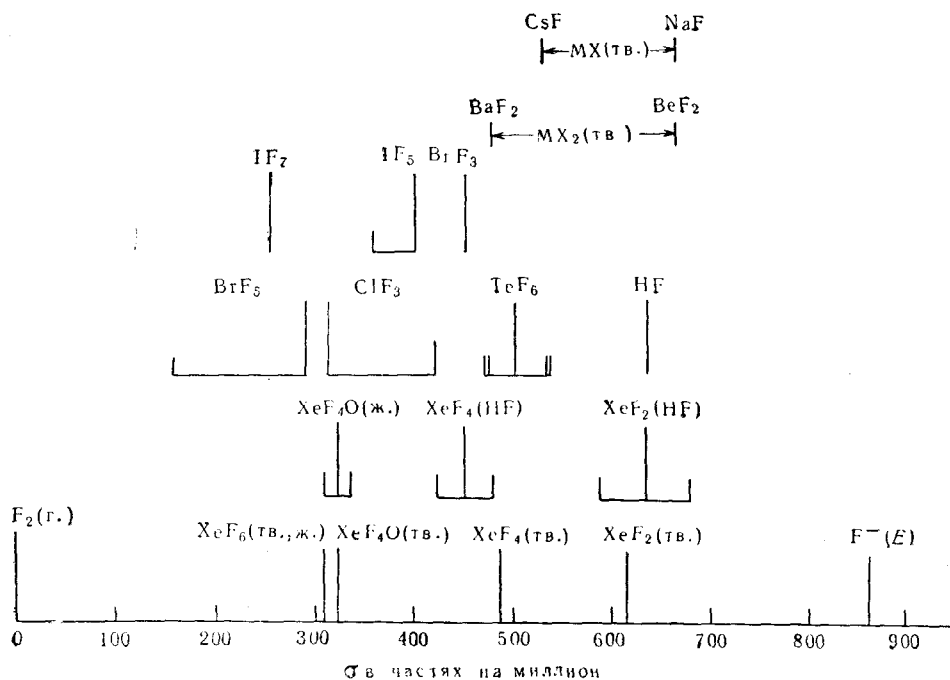


Рис. 24. Константы экранирования σ для некоторых фторидов⁵⁰

ными результатами. Так, на существенную роль ионных связей во фторидах ксенона указывают величины химических сдвигов, определенные методом ядерного магнитного резонанса (рис. 24); для XeF_4 это явствует также из асимметрии резонансной линии (см. стр. 981). С этой же точки зрения интерпретированы результаты изучения эффекта Мёссбауэра во фторидах ксенона^{51, 52}, величины теплот сублимации XeF_2 и XeF_4 ^{42, 168, 169}, а также некоторые другие физические и химические свойства соединений ксенона.

Ряд результатов, согласующихся с экспериментальными данными, дало и рассмотрение методом валентных связей¹³⁶. Вообще в большинстве случаев теория МО и теория валентных связей приводят к одинаковой и согласующейся с опытом конфигурации. Существенное расхождение между рассматриваемыми методами имеет, однако, место в случае XeF_6 . Для этой молекулы теория валентных связей приводит к неоктаэдрической структуре, тогда как из рассмотрения методом МО вытекает структура правильного октаэдра. К сожалению, экспериментальные данные не дают пока возможности решить этот вопрос.

Каждая из теорий имеет, естественно, свои достоинства и недостатки; Коулсон¹⁶³, например, отмечает большую простоту и наглядность

теории валентных связей, но указывает, что метод МО более пригоден для рассмотрения различных электронных переходов. Самым же важным выводом, который можно сделать на основании теоретического обсуждения, является отсутствие необходимости постулировать для соединений элементов нулевой группы какой-либо новый тип связи и возможность полуколичественного объяснения экспериментальных фактов при помощи существующих теоретических представлений.

У. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Одним из наиболее поразительных экспериментальных фактов, выявившихся в процессе исследования соединений ксенона, явилась термодинамическая устойчивость ряда этих соединений. Стандартная теплота образования газообразного XeF_2 составляет -37 ± 10 ккал/моль⁴⁴. Оценка этой величины для твердого XeF_2 на основании спектральных данных привела к значению -20 ккал/моль¹¹⁶, однако Хоппе¹⁸⁹, в результате сопоставления энергий связи фторидов ксенона и фторидов галогенов, приходит к выводу, что она должна быть больше. Для XeF_4 величина ΔH° равна -60 ккал/моль⁷¹, а $\Delta F^\circ = -29,4$ ккал/моль. Для XeF_6 величина ΔH° составляет -79 ккал/моль⁷². Окислы ксенона, однако, термодинамически неустойчивы.

Некоторые исследователи пытались, посредством более или менее сложных расчетов, оценить термодинамическую устойчивость не полученных до сих пор соединений, элементов нулевой группы и тем самым решить вопрос о возможности получения тех или иных соединений. Уотерс и Грей¹⁷² рассчитали в рамках простого метода МО энергии образования из элементов и энергии диссоциации галогенидов элементов нулевой группы. Для энергий диссоциации они нашли следующие значения (в ккал/моль): XeF_4 — 123,1; KrF_4 — 23,5; ArF_4 — 30,7; NeF_4 — 507,1; XeCl_4 — 50,9; KrCl_4 — 137,4; XeF_2 — 11,1; KrF_2 — 5,3; XeCl_2 — 42,9. Бартлетт^{18, 190} исходил, в основном, из сопоставления средней энергии связи соединений элементов нулевой группы с другими галогенидами и окислами. Он оценил среднюю энергию связи (в ккал) в KrF_2 ~ 30 , KrF_4 ~ 19 , KrF_6 ~ 18 и XeCl_4 ~ 10 и пришел к заключению об экзотермичности первых трех и эндотермичности четвертого соединения.

Хотя результаты всех оценок достаточно убедительно демонстрируют термодинамическую неустойчивость соединений даже аргона, Пиментел и Спрэтли^{173, 191} считают возможным существование фторида гелия HeF_2 ; эти авторы рассчитали ИК спектр гипотетической молекулы HeF_2 и рассмотрели возможные методы получения HeF_2 , основанные на β^- -распаде ядер трития, облучении фторида лития медленными нейтронами и бомбардировке фторидов металлов α -частицами¹⁹¹. Различные возможности образования еще неизвестных соединений элементов нулевой группы вкратце рассмотрел Нойес¹⁸³, предложивший для этих элементов групповое название «аэрогены».

У. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Интерес к соединениям элементов нулевой группы обусловлен, по-видимому, не только их теоретическим значением. Надо полагать, что столь широкое развитие исследований преследовало и некоторые практические цели. К сожалению, этот вопрос затрагивается лишь вскользь и то в очень немногих работах.

Наиболее подробно вопрос о потенциальных применениях соединений элементов нулевой группы рассмотрел Померой¹⁹². Он отметил важную роль, которую играют изотопы ксенона Xe^{133} и особенно

He ¹³⁵, обладающий очень высоким сечением захвата тепловых нейтронов ($>10^6$ барн), в промышленности ядерной энергии и вкратце рассмотрел возможности их использования в виде твердых, а не газообразных соединений. С другой стороны, представляет интерес возможность улавливания радиоактивных ксенона и криптона, образующихся при работе ядерного реактора, в виде фторидов или других мало летучих соединений.

Фториды ксенона могут служить «хранителями» ксенона и фтора; возможно, что они, равно как и некоторые другие соединения, окажутся пригодными как окислители в ракетных топливах ^{14, 192}. Регенерация ксенона из его фторидов, в особенности комплексных, может оказаться хорошим методом получения чистого ксенона. Не исключена возможность аналогичного применения и фторидов криптона, хотя их неустойчивость может создать известные затруднения.

Окислы ксенона очень легко детонируют и сильно взрывчаты; возможно, что их способность взрываться, не оставляя следов твердых веществ, может быть использована ^{14, 192}.

Множество применений могут найти соединения ксенона, в особенности ксенаты и перксенаты, как окислители при проведении различных процессов ¹⁹².

Наконец, можно предположить, что, если бы фториды радона оказались нелетучими, они нашли бы более широкое применение в радиационной терапии, чем газообразный радон, использование которого подчас представляет опасность ¹⁴.

Нет сомнения, что в ближайшем будущем будут найдены пути полезного использования соединений элементов нулевой группы. Уже сейчас совершенно бесспорно огромное значение открытия и изучения этих веществ для неорганической химии, и можно, конечно, предвидеть дальнейшее широкое развитие всесторонних исследований в этой интересной и перспективной области.

Дополнение при корректуре

За время печатания статьи опубликованы работы, посвященные соединениям элементов нулевой группы: обзорные статьи ¹⁹³⁻²⁰¹, оригинальные работы ²⁰²⁻²¹⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Нейдинг, Усп. химии, **32**, 501 (1963).
2. N. Bartlett, Proc. Chem. Soc., **1962**, 218.
3. C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, H. H. Hyman, J. G. Malm, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Sloth, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks, M. H. Zirin, Science, **138**, 136 (1962).
4. H. H. Claassen, H. H. Selig, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3593 (1962).
5. J. H. Holloway, R. D. Peacock, Proc. Chem. Soc., **1962**, 389.
6. P. R. Fields, L. Stein, M. H. Zirin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4164 (1962).
7. R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, Angew. Chem., **74**, 903 (1962).
8. D. F. Smith, J. Chem. Phys., **38**, 270 (1963).
9. J. G. Malm, I. Sheft, C. L. Chernick, J. Am. Chem. Soc., **85**, 110 (1963).
10. E. E. Weaver, B. Weinstock, C. P. Knor, Там же, **85**, 111 (1963).
11. L. C. Allen, Science, **138**, 892 (1962).
12. L. C. Allen, W. Horrocks, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4344 (1962).
13. А. Б. Нейдинг, Природа, **12**, 111 (1964).
14. C. L. Chernick, New Scientist, **19**, 446 (1963).
15. C. L. Chernick, Rec. Chem. Progr., **24**, 139 (1963).
16. R. D. Peacock, J. H. Holloway, Times Sci. Rev., **1963**, N 49. 12.

17. E. Bijlsma-Scheffers, Chem. weekbl., **59**, 513 (1963).
18. N. Bartlett, Chem. Canada, **15**, 33 (1963).
19. E. Tommila, Suomen. kem., **36**, A209 (1963).
20. A. Robert, Schweiz. techn. Z., **60**, 81 (1963).
21. C. Proujan, Sci. World, **14**, 12 (1963).
22. N. Hofman-Bang, Dansk kemi, **44**, 51 (1963).
23. R. D. Peacock, J. H. Holloway, Sci. Progr., **52**, 42 (1964).
24. N. Bartlett, Endeavour, **23**, 3 (1964).
25. J. Cézaire, Nature Sci. Progr., **1964**, № 3346, 53.
26. J. Křepinský, C. Parkányi, Chem. listy, **57**, 1233 (1963).
27. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, J. Roy. Inst. Chem., **88**, 31 (1964).
28. K. Rossmannith, Österr. Ztg., **65**, 82 (1964).
29. J. Serre, Bull. Soc. Chim. France, **3**, 671 (1964).
30. A. Feltz, Ztschr. Chem., **4**, 41 (1964).
31. Фэн Гуан-си, Хуан Сян-юй, Хуфсюэ тунбао, **2**, 72, (1964).
32. J. L. Weeks, C. L. Chernick, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4612 (1963).
33. J. L. Weeks, M. S. Matheson, in H. H. Hyman, ed. «Noble Gas Compounds», стр. 89 (University of Chicago Press, 1963).
34. D. R. MacKenzie, R. H. Wiswall, Inorg. Chem., **2**, 1064 (1963).
35. R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne, Ztschr. anorgan. und allgem. Chem., **324**, 214 (1963).
36. В. М. Хуторецкий, В. А. Шпанский, ДАН, **155**, 379 (1964).
37. D. E. Milligan, D. R. Sears, J. Am. Chem. Soc., **85**, 823 (1963).
38. P. A. Agron, G. M. Begun, H. A. Levy, A. A. Mason, C. G. Jones, D. F. Smith, Science, **139**, 842 (1963).
39. H. H. Hyman, L. A. Quarterman, см. ³³ стр. 275.
40. E. H. Appelman, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2297 (1964).
41. E. S. Pysh, J. Jortner, S. A. Rice, J. Chem. Phys., **40**, 2018 (1964).
42. J. Jortner, E. G. Wilson, S. A. Rice, J. Am. Chem. Soc., **85**, 814 (1963).
43. E. G. Wilson, J. Jortner, S. A. Rice, Там же, **85**, 813 (1963).
44. H. J. Svec, G. D. Flesch, Science, **142**, 954 (1963).
45. S. Siegel, E. Gebert, J. Am. Chem. Soc., **85**, 240 (1963).
46. H. A. Levy, P. A. Agron, Там же, **85**, 241 (1963).
47. D. F. Smith, см. ³³, стр. 295.
48. Л. А. Кузнецова, Ю. Я. Кузяков, В. А. Шпанский, В. М. Хуторецкий, Вестн. Моск. ун-та, Химия, **1964**, № 3, 19.
49. T. A. Brown, E. B. Whipple, P. H. Verdier, см. ³³, стр. 263.
50. J. C. Hindman, A. Svirnickas, см. ³³, стр. 251.
51. C. L. Chernick, C. E. Johnson, J. G. Malm, G. J. Perlow, M. R. Perlow, Phys. Letters, **5**, 103 (1963).
52. G. J. Perlow, C. E. Johnson, M. R. Perlow, см. ³³, стр. 279.
53. A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng, A. G. Streng, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., **85**, 360 (1963).
54. A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng, A. V. Grosse, см. ³³, стр. 73.
55. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1277 (1959).
56. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, J. G. Aston, Там же, **81**, 6398 (1959).
57. A. V. Grosse, A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum, Там же, **83**, 1004 (1961).
58. E. Schumacher, M. Schaefer, Helv. chim. acta, **47**, 150 (1964).
59. Г. К. Лавровская, В. Е. Скупат, В. Л. Тальрозе, ДАН, **154**, 1160 (1964).
60. A. G. Streng, Chem. Revs., **63**, 607 (1963).
61. N. Bartlett, P. R. Rao, Science, **139**, 506 (1963).
62. S. M. Williamson, C. W. Koch, Там же, **139**, 1046 (1963).
63. J. G. Malm, B. D. Holt, R. W. Bane, см. ³³, стр. 167.
64. A. J. Edwards, J. H. Holloway, R. D. Peacock, Proc. Chem. Soc., **1963**, Sept., 275.
65. N. Bartlett, Chem. Engng. News, **1963**, № 5, 36.
66. J. Slivnik, B. Brčić, B. Volavšek, A. Smalc, B. Frlec, R. Zemljič, A. Anžur, Croat. chem. acta, **34**, 187 (1962).
67. F. A. Cafasso, D. M. Gruen, неопубликованные результаты, см. ¹⁵.
68. S. Maričić, Z. Veksli, J. Slivnik, B. Volavšek, Croat. chem. acta, **35**, 77 (1963).
69. E. A. Boudreaux, J. Chem. Phys., **40**, 229 (1964).
70. E. A. Boudreaux, Там же, **40**, 246 (1964).
71. S. R. Gunn, S. M. Williamson, Science, **140**, 177 (1963).
72. L. Stein, P. L. Plurien, см. ³³, стр. 144.
73. W. V. Johnston, 18th Calorimetry Conference, Bartlesville, Oklahoma, October, 16—18 (1963).

74. W. V. Johnston, D. Pilipovich, D. E. Sheehan, см. ³³, стр. 139.
75. G. Nagarajan, *Acta phys. austriaca*, **18**, 11 (1964).
76. J. H. Burns, *J. Phys. Chem.*, **67**, 536 (1963).
77. D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 242 (1963).
78. J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Science*, **139**, 106 (1963).
79. J. H. Burns, P. A. Agron, H. A. Levy, Там же, **139**, 1208 (1963).
80. G. N. Knapp, M. A. Essling, J. G. Malm, неопубликованные результаты, см. ¹⁵.
81. J. H. Burns, *J. Phys. Chem.*, **67**, 536 (1963).
82. J. H. Burns, R. D. Ellison, H. A. Levy, Там же, **67**, 1569 (1963).
83. R. K. Bohn, K. Katada, J. V. Martinez, S. H. Bauer, см. ³³, стр. 238.
84. H. H. Claassen, C. L. Chernick, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1927 (1963).
85. H. H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, **30**, 968 (1959).
86. J. Jortner, E. G. Wilson, S. A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 815 (1963).
87. S. Maričić, Z. Veksli, *Croat. chem. acta*, **34**, 189 (1962).
88. R. Blinc, P. Podnar, J. Slivnik, B. Volavšek, *Phys. Letters*, **4**, 124 (1963).
89. R. Blinc, I. Zupančič, S. Maričić, Z. Veksli, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2109 (1963).
90. R. Blinc, I. Zupančič, S. Maričić, Z. Veksli, Там же, **40**, 3739 (1963).
91. R. Blinc, P. Podnar, J. Slivnik, B. Volavšek, S. Maričić, Z. Veksli, см. ³³, стр. 270.
92. A. C. Rutenberg, *Science*, **140**, 993 (1963).
93. M. Karplus, C. W. Kern, D. Lazdins, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3738 (1964).
94. T. H. Brown, E. B. Whipple, P. H. Verdier, *Science*, **140**, 178 (1963).
95. K. Starke, E. Gunther, *Radiochim. Acta*, **2**, 159 (1964).
96. W. E. Falconer, J. R. Morton, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 95.
97. W. E. Falconer, J. R. Morton, *J. Chem. Phys.*, **39**, 427 (1963).
98. J. Slivnik, B. Brčić, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec, Z. Zemljič, *Croat. chem. acta*, **34**, 253 (1963).
99. F. B. Dudley, G. Gard, G. H. George, *Inorgan. Chem.*, **2**, 228 (1963).
100. I. Sheft, T. M. Spittler, F. H. Martin, *Science*, **145**, 701 (1964).
101. C. L. Chernick, H. H. Claassen, J. G. Malm, P. L. Plurien, см. ³³, стр. 106.
102. H. Selig, *Science*, **144**, 537 (1964).
103. M. Kilpatrick, см. ³³, стр. 155.
104. E. H. Appelman, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2141 (1964).
105. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, *Science*, **142**, 580 (1963).
106. E. H. Appelman, см. ³³, стр. 185.
107. D. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 816 (1963).
108. D. F. Smith, *Science*, **140**, 899 (1963).
109. I. Sheft, H. H. Hyman, см. ³³, стр. 68.
110. H. H. Hyman, *Science*, **145**, 773 (1964).
111. H. H. Claassen, см. ³³, стр. 304.
112. B. Weinstock, H. H. Claassen, C. L. Chernick, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1470 (1963).
113. J. Slivnik, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec, Z. Zemljič, *Croat. Chem. acta*, **35**, 81 (1963).
114. J. Slivnik, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec, Z. Zemljič, см. ³³, стр. 64.
115. J. Marsel, V. Vrščaj, *Croat. chem. acta*, **34**, 191 (1962).
116. B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knop, см. ³³, стр. 50.
117. M. H. Studier, E. N. Sloth, *J. Phys. Chem.*, **67**, 925 (1963).
118. M. H. Studier, E. N. Sloth, см. ³³, стр. 47.
119. G. L. Gard, F. B. Dudley, G. H. Cady, см. ³³, стр. 109.
120. N. Bartlett, N. K. Jha, см. ³³, стр. 23.
121. N. Bartlett, N. K. Jha, P. R. Rao, M. Booth, *Chem. Eng. News*, **1963**, № 4, 38.
122. F. Mahieux, *C. r.*, **257**, 1083 (1963).
123. F. Mahieux, Там же, **258**, 3497 (1964).
124. A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, *Science*, **143**, 1431 (1964).
125. H. H. Claassen, C. L. Chernick, J. G. Malm, см. ³³, стр. 287.
126. C. V. Stephenson, E. A. Jons, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1830 (1952).
127. T. H. Brown, E. B. Whipple, P. H. Verdier, Там же, **38**, 3029 (1963).
128. S. M. Williamson, C. W. Koch, см. ³³, стр. 158.
129. C. D. Cooper, G. C. Gobb, E. L. Tolnas, *J. Mol. Spectroscopy*, **7**, 223 (1961).
130. J. L. Huston, M. H. Studier, E. N. Sloth, *Science*, **143**, 1161 (1964).
131. H. Selig, H. H. Claassen, C. L. Chernick, J. G. Malm, J. L. Huston, Там же, **143**, 1322 (1964).

132. C. W. Koch, S. M. Williamson, см. ³³, стр. 181.
133. S. R. Gunn, см. ³³, стр. 149.
134. D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester, S. M. Williamson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 817 (1963).
135. D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester, S. M. Williamson, см. ³³, стр. 229.
136. R. J. Gillespie, см. ³³, стр. 333.
137. B. Jaselskis, S. Vas, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2078 (1964).
138. B. Jaselskis, Science, **143**, 1324 (1964).
139. B. Jaselskis, Там же, **146**, 263 (1964).
140. J. Reuben, D. Samuel, H. Selig, J. Shamir, Proc. Chem. Soc., **1963**, Sept., 270.
141. H. Selig, L. Kreider, неопубликованные результаты, см. ¹⁰⁴.
142. A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, S. M. Williamson, C. W. Koch, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3569 (1964).
143. D. M. Gruen, см. ³³, стр. 174.
144. C. W. Koch, S. M. Williamson, неопубликованные результаты, см. ¹⁴².
145. W. C. Hamilton, J. A. Ibers, D. R. MacKenzie, Science, **141**, 532 (1963).
146. A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, S. M. Williamson, C. W. Koch, Science, **142**, 501 (1963).
147. A. J. Finkel, C. E. Miller, J. J. Katz, см. ³³, стр. 309.
148. C. L. Chernick, частное сообщение, см. ²³.
149. A. V. Grosse, A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, L. V. Streng, Science, **139**, 1047 (1963).
150. E. N. Sloth, M. H. Studier, Там же, **141**, 528 (1963).
151. T. H. Brown, P. H. Verdier, J. Chem. Phys., **40**, 2057 (1964).
152. J. J. Turner, G. C. Pimentel, Science, **140**, 974 (1963).
153. J. J. Turner, G. C. Pimentel, см. ³³, стр. 101.
154. G. C. Pimentel, Spectrochim. Acta, **21**, 94 (1958).
155. D. R. MacKenzie, Science, **141**, 1171 (1963).
156. S. Siegel, E. Gebert, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3896 (1964).
157. H. Selig, R. D. Peacock, Там же, **86**, 3895 (1964).
158. A. G. Streng, A. V. Grosse, Science, **143**, 242 (1964).
159. L. Pauling, Там же, **55**, 1895 (1933).
160. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **19**, 446 (1951).
161. L. C. Allen, см. ³³, стр. 317.
162. H. H. Michels, см. ³³, стр. 329.
163. C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1964**, 1442.
164. R. Bersohn, J. Chem. Phys., **38**, 2913 (1963).
165. R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **85**, 112 (1963).
166. K. S. Pitzer, Science, **139**, 414 (1963).
167. J. Hinze, K. S. Pitzer, см. ³³, стр. 340.
168. J. Jortner, S. A. Rice, E. G. Wilson, J. Chem. Phys., **38**, 2302 (1963).
169. J. Jortner, E. G. Wilson, S. A. Rice, см. ³³, стр. 358.
170. L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **85**, 240 (1963).
171. L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, см. ³³, стр. 347.
172. J. H. Waters, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., **85**, 825 (1963).
173. G. C. Pimentel, R. D. Spratley, Там же, **85**, 826 (1963).
174. L. C. Allen, Nature, **197**, 897 (1963).
175. Y. J. Israël, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1336.
176. Y. J. Israël, Там же, **1964**, 649.
177. R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., **38**, 1783 (1963).
178. J. Bilham, J. W. Linnett, Nature, **201**, 1323 (1964).
179. E. A. Boudreaux, см. ³³, стр. 354.
180. D. S. Urch, Nature, **203**, 403 (1964).
181. P. Hemmerich, Chimia, **17**, 289 (1963).
182. R. T. Sanderson, Inorgan. Chem., **2**, 660 (1963).
183. R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2202 (1963).
184. S. Yamada, Rev. Phys. Chem. Japan, **33**, 39 (1963).
185. C. D. Cornwell, R. S. Yamasaki, J. Chem. Phys., **27**, 1060 (1957).
186. W. B. Person, Там же, **35**, 908 (1961).
187. D. Lazdin, C. W. Kern, M. Karplus, Там же, **39**, 1611 (1963).
188. C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, Там же, **40**, 2285 (1964).
189. R. Hoppe, Angew. Chem., **76**, 455 (1964).
190. N. Bartlett, Internat. Sci. and Technol., **1964**, № 33, 56.
191. G. C. Pimentel, R. D. Spratley, A. R. Miller, Science, **143**, 674 (1964).
192. J. H. Pomeroy, см. ³³, стр. 123.

Дополнение к литературе

193. H. Schwarz, Naturwiss, **51**, 397 (1964).
194. H. Selig, J. G. Malm, H. H. Claassen, Sci. Amer., **210**, 66 (1964).
195. K. Enderer, W. Schmid, Lab.-Prax., **16**, 81 (1964).
196. Т. Танака, И. Кавасаки, Караку, Chemistry (Japan), **18**, 746 (1963).
197. N. Bartlett, Cienc. y natur., **7**, 42 (1964).
198. E. Barabas, Rev. fiz. si chim., **A1**, 211 (1964).
199. O. Ramirez Torres, Rev. Col. quim. Puerto Rico, **21**, 14 (1963).
200. A. K. Mukherdjee, J. Scient. and Industr. Res., **23**, 103 (1964).
201. D. P. Mellor, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., **31**, 85 (1964).
202. L. Herman, R. Herman, J. phys. et radium, **24**, 73 (1963).
203. J. H. Freeman, R. W. McIlroy, Nature, **201**, 69 (1964).
204. P. J. Gellings, Ztschr. phys. chem. (BRD), **43**, 123 (1964).
205. C. G. Wade, J. S. Waugh, J. Chem. Phys., **40**, 2063 (1964).
206. H. S. Johnston, R. Woolfolk, Там же, **41**, 269 (1964).
207. T. H. Brown, P. H. Kasai, P. H. Verdier, Там же, **40**, 3448 (1964).
208. B. G. Baker, P. G. Fox, Nature, **204**, 466 (1964).
209. Shieh Tsu-Chia, N. C. Yang, C. L. Chernick, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5021 (1964).
210. H. H. Claassen, G. Кнапп, Там же, **86**, 2341 (1964).

Всесоюзный институт
научно-технической информации
АН СССР