

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*В. Д. Нефедов, М. А. Торопова и Е. Н. Сионова*

В работе описаны радиохимические методы получения элементоорганических соединений, основанные на использовании метода носителей, а также процессов, происходящих при β -превращениях атомов в составе молекулярных систем. Особое значение эти методы имеют для синтеза и изучения свойств органических производных элементов, не имеющих стабильных и долгоживущих изотопов, а также соединений благородных газов.

Библиография — 147 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1913
II. Метод специфических носителей	1914
III. Метод стабилизации и фрагментации первичных молекулярных ионов	1917

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия элементоорганических соединений — «третья химия»¹ является областью, лежащей на грани неорганической и органической химии. В свое время элементоорганические соединения сыграли важную роль в развитии учения о валентности², а также в разработке теории строения органических соединений^{3,4}. В настоящее время соединения этого класса находят широкое применение в науке и технике и производятся в промышленном масштабе.

Интенсивное развитие химии органических производных различных элементов в СССР началось с конца двадцатых годов. Особая заслуга в разработке теоретических и практических вопросов в этой области принадлежит Несмеянову и его школе⁵⁻⁹. Установление связи между способностью элементов образовывать органические соединения и их положением в периодической системе^{5,9} позволило выявить возможности синтеза органических производных не изученных в этом отношении элементов. К их числу относятся все элементы с порядковыми номерами, большими 83 (радиоактивные элементы), а также элементы группы благородных газов. Установленная А. Н. Несмеяновым закономерность, несомненно, распространяется на такие радиоактивные элементы, как франций, радий, астат, полоний.

II. МЕТОД СПЕЦИФИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

1. Особенности получения и исследования соединений радиоактивных элементов

Долгое время органические производные перечисленных выше элементов не были получены. Это объясняется рядом особенностей, с которыми приходится сталкиваться при проведении синтезов радиоактивных элементов¹⁰. К числу таких особенностей относится, с одной стороны, невозможность даже с помощью наиболее современных средств ядерной физики получить весомые количества отдельных радиоактивных элементов ввиду малого времени их жизни (астат, франций, радон). С другой стороны, проведению исследований со значительными количествами ряда радиоактивных элементов неизбежно сопутствуют интенсивные радиоакционно-химические изменения как самих изучаемых веществ, так и окружающей среды. Последние исключают возможность получения правильной информации о свойствах и состоянии элементов и природе получаемых соединений^{11,12}.

Эти особенности приводят к необходимости работать с весьма малыми количествами радиоактивных элементов, что очень сильно осложняет практическое осуществление синтезов, а также делает невозможным установление состава получаемых соединений с помощью прямых методов анализа. По этой причине особая роль в проведении обычных химических синтезов соединений радиоактивных элементов принадлежит так называемому методу специфических носителей¹³⁻¹⁶.

В основу метода носителей положена близость свойств и поведения элементов-аналогов и их однотипных соединений. Если посмотреть на таблицу периодической системы, то станет ясно, что такие ближайшие аналоги имеются у всех радиоактивных элементов до 115 включительно. Таким образом, основа этого метода является весьма общей.

Опыт радиохимических исследований свидетельствует о том, что данные о поведении радиоактивных элементов, полученные при работе с субмикрочислотами и использованием в качестве носителей соединений элементов-аналогов, адекватно отражают свойства данного радиоактивного элемента. Так, многочисленные факты, установленные путем исследования химического поведения порой отдельных атомов радиоактивных элементов, были в дальнейшем подтверждены опытами с макрочислотами вещества^{17, 18}. Наиболее поразительным примером в этом отношении является создание проектов ядерных производств, в которых технологический процесс выделения плутония разрабатывался на основе радиохимических исследований субмикрочислот этого элемента. Коэффициент увеличения масштаба при переходе к заводскому процессу был равен 10^{10} .

Что касается близости свойств и поведения однотипных органических производных элементов-аналогов, то они должны проявляться в еще большей степени. Это связано с тем, что в составе сложных элементоорганических соединений различия в индивидуальных свойствах центральных атомов сильно нивелируются.

Ввиду невозможности установления состава полученных соединений радиоактивных элементов с помощью прямых методов анализа, особую роль приобретают косвенные методы исследования, основанные на сравнении поведения изучаемых веществ с поведением соединений элементов-аналогов. При этом предварительно исследуется поведение соединений элемента-аналога, и полученные данные являются основой для идентификации и определения выхода аналогичных соединений радио-

активного элемента. Особенно удобными для этой цели оказались хроматографические методы^{19–26}. Изучение свойств соединений радиоактивных элементов на основании сравнения данных хроматографического поведения соединений элементов-аналогов в настоящее время широко распространено. В этой связи, например, можно указать, что аналогия в хроматографическом поведении трехвалентных катионов редкоземельных и трансурановых элементов сыграла очень важную роль в идентификации америция, калифорния и других далеких заурановых элементов^{27–36}.

С помощью метода носителей были синтезированы многочисленные соединения полония и астата^{25, 37–46}.

2. Получение полонийорганических соединений методом носителей

Исходя из положения полония в периодической системе и электронной конфигурации его атомов ($6s^2 6p^4$), следовало ожидать, что полоний будет образовывать как алкильные, так и арильные элементоорганические соединения следующих типов: R_2Po , R_2POX_2 , R_3PoX и $RPoX_3$, где R — органический радикал, X — атом галогена.

Первые исследования в области синтеза полонийорганических соединений типа R_2Po на примере метил- и бензилпроизводных были выполнены Хлопиным с сотр. еще в 30-х годах^{37–39}. Доказательством существования полония в форме органического соединения являлся тот факт, что полоний при процессах перекристаллизации дибензилпроизводного и перегонке диметилтеллурида вел себя аналогично соответствующим соединениям теллура.

Дальнейшие исследования показали, что не все классические методы синтеза, пригодные для теллурурганических соединений, могут быть использованы для получения полонийорганических производных^{40–42}. Меньшая термическая устойчивость полных органических производных двухвалентного полония типа R_2Po исключала методы синтеза при повышенных температурах. Например, реакция металлического теллура с дифенилртутью или реакция хлорида теллура с анизолом, приводящие к образованию соединений теллура с большими выходами^{47,48}, в случае полония давали 1–5% аналогичного органического производного этого элемента⁴⁹. Тенденция к убыванию термической устойчивости однотипных полных органических производных с увеличением атомного веса центрального атома хорошо известна и наблюдается для элементов других групп⁵⁰.

Чрезвычайно удобным методом получения ароматических производных двухвалентного полония явились синтезы через реактив Гриньяра при 2–8 кратном избытке последнего. Исследование проводилось с количествами ^{210}Po порядка 10^{-10} г с применением в качестве носителей соединений теллура, меченных радиоактивным изотопом ^{127}Te (см.^{25,40–42, 49}). Использование в качестве носителей меченых соединений теллура очень удобно, так как при этом радиометрический анализ позволяет одновременно следить за поведением соединений полония и теллура. Выходы элементоорганических соединений двухвалентного полония составляли 65–80%. При этом уменьшение количества реактива Гриньяра приводило в ряде случаев к увеличению относительного выхода полонийорганических соединений. Так, выход дитоллилполония при 2–3-кратном избытке реактива Гриньяра превышал выход дитоллилтеллура в 3–5 раз⁴¹.

Триарилгалогениды полония получались взаимодействием стехиометрических количеств тетрахлоридов теллура (полония) и реактива

Гриньяра. Предпочтительного выхода соединения полония в данном случае не наблюдалось.

Получение диарилдихлоридов полония осуществлялось хлорированием диарилполония. При этом постепенное хлорирование смеси диарилполония и теллура показало, что диарилтеллур хлорируется значительно медленнее аналогичного соединения полония⁴⁹.

Несмотря на весьма близкое поведение соединений элементов-аналогов, при определенных условиях удается найти методы их разделения. В частности, разделение органических производных полония и теллура может быть основано на различии в окислительной способности соединений двухвалентных теллура и полония, а также на различии в хроматографическом поведении диарилдигалогенидов полония и теллура в некоторых полярных растворителях. Из данных работ^{25, 40-42, 49} следует, что в общем случае хроматографическое поведение соединений теллура и полония практически одинаково. Однако в некоторых системах (например, метанол — вода 3:2) происходит полное их разделение.

Перечень органических соединений полония, полученных с помощью метода носителей, представлен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Элементоорганические соединения полония, полученные методом носителей

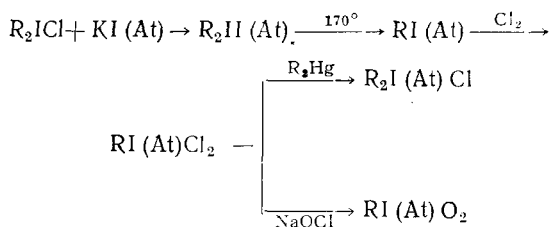
R	Тип соединений					
	R ₂ Po		R ₂ PoX ₂		R ₃ PoX	
C ₆ H ₅	R ₂ Po	40	R ₂ PoCl ₂	40	R ₃ PoCl R ₃ PoI	40 40
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	R ₂ Po	41	R ₂ PoF ₂ R ₂ PoCl ₂ R ₂ PoBr ₂	41 41 41	R ₃ PoCl	41
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	R ₂ Po	25	R ₂ PoI ₂ R ₂ PoF ₂ R ₂ PoCl ₂	41 41 25	R ₃ PoI R ₃ PoCl R ₃ PoBr R ₃ PoI	41 25 25 25
α -C ₁₀ H ₇	R ₂ Po	42, 42	R ₂ PoF ₂ R ₂ PoCl ₂ R ₂ PoBr ₂ R ₂ PoI ₂	49 49 49 49	R ₃ PoCl R ₃ PoBr R ₃ PoI	49 49 49

3. Получение астаторганических соединений

Астат является ближайшим соседом полония справа в периодической системе. Ввиду того, что устойчивость органических производных многовалентных галогенов в VII группе периодической системы увеличивается от фтора к иоду, естественно было предположить, что астат, как наиболее тяжелый галоген, способен образовывать органические производные, в которых он будет проявлять валентные состояния, аналогичные валентным состояниям иода (III и V),

Наиболее долгоживущим изотопом астата является ²¹⁰At с периодом полураспада 8,3 часа. Столь малое время жизни усугубляет и без того весьма большие трудности синтеза органических соединений этого элемента. Время проведения всех операций синтеза в данном случае не должно превышать 3—4 часов. Получение астаторганических соедине-

ний осуществлялось по следующей схеме ^{44, 45, 51}:



Отделение соединений астата от материнских веществ и анализ этих производных выполняли методами бумажной и тонкослойной хроматографии.

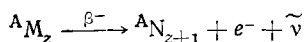
III. МЕТОД СТАБИЛИЗАЦИИ И ФРАГМЕНТАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

1. Поведение первичных молекулярных образований, возникающих при β^- -распаде

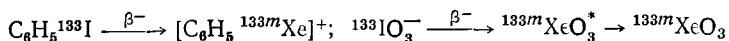
Принципиально новым методом получения органических производных радиоактивных элементов является метод, основанный на процессах стабилизации и неглубокой фрагментации так называемых первичных молекулярных ионов. Эти ионы возникают в результате β^- -распада атомов в составе различного рода молекул.

Остановимся кратко на тех процессах, которые развиваются при β^- -превращениях атомов молекулярных систем.

β^- -распад атомов приводит к возникновению изобаров соседнего справа элемента периодической системы по общей схеме:



Если атом входит в состав нейтральной молекулы или иона, то первым, мгновенно осуществляемым процессом будет возникновение первичного молекулярного образования, содержащего атом нового элемента. Например:



Возникающие на этой стадии новые молекулярные образования соседних элементов являются изоструктурными и изoelekтронными исходным молекулам. Последующие процессы в первичных молекулярных образованиях будут связаны со своеобразной реакцией электронных оболочек исходного атома на внезапное изменение заряда ядра в результате β^- -превращения (электронные оболочки материнского атома внезапно оказываются в поле ядра с новым z). Результатом этого несоответствия будет возбуждение, ионизация и неглубокий распад некоторой части первичных молекулярных образований ⁵²⁻⁶⁶. Доля первичных молекулярных образований, распадающихся в результате возбуждения и ионизации, не превышает 20%. Исследования показали, что в случае элементоорганических соединений этот распад (фрагментация) сопровождается отщеплением органического радикала ^{19, 22-24, 26, 67}.

Исходя из ряда особенностей, происходящих при β^- -распаде процессов (мгновенное изменение заряда ядра и малая вероятность взаимодействия β^- -частицы с орбитальными электронами), было получено вы-

ражение для вероятностей возникновения новых состояний дочернего атома. Это выражение позволяет рассчитать доли дочерних атомов, находящихся в возбужденных и ионизированных состояниях:

$$P_{mn} = \left| \int \bar{\psi}_m \psi_n dv \right|^2$$

где $\bar{\psi}_m$ — волновая функция материнского атома в состоянии m , ψ_n — волновая функция дочернего атома в состоянии n .

В соответствии с правилами отбора, установленными Мигдалом⁵³, переходы могут осуществляться лишь между уровнями, отличающимися только главными квантовыми числами. Формулу для расчета вероятностей перехода в водородоподобном приближении получил Шварц^{54, 63}. Наиболее подробные и тщательные расчеты вероятностей возбуждения и ионизации выполнили Карлсон⁵⁷⁻⁵⁹ и Скоробогатов⁶⁸. На основании полученных результатов были сделаны выводы относительно зависимости вероятности возбуждения и ионизации от валентного и зарядового состояния атомов, а также от положения элементов в пределах одной и той же группы или периода в системе Менделеева.

Из теоретических соображений и данных экспериментальных исследований вытекает, что результаты расчетов для изолированных атомов могут быть распространены и на процессы, происходящие в атомах, являющихся частью молекулярных систем. Так, Вольфсберг⁶⁴, используя в соответствии с приближением Борна — Оппенгеймера выражение для внутренней волновой функции молекулы в виде произведения электронной и ядерной функций (и пренебрегая в соответствии с принципом Франка — Кондона зависимостью электронной волновой функции от межъядерного расстояния), получил выражение для вероятности перехода молекулярной системы из одного состояния в другое:

$$P_{A \rightarrow B} = P_{\alpha \rightarrow \beta} \cdot P_{a \rightarrow b}$$

где $P_{\alpha \rightarrow \beta}$ — вероятность перекрытия электронных волновых функций начального и конечного состояний молекулярной системы для равновесного межъядерного расстояния в исходной молекуле, $P_{a \rightarrow b}$ — вероятность вибрационного и ротационного возбуждения под действием импульса радиоактивной отдачи при процессе β -перехода. Отдельные множители, входящие в это выражение, можно рассчитать независимо. При этом множитель $P_{\alpha \rightarrow \beta}$ для молекулярной системы мало отличается от аналогичного множителя для изолированного атома⁶⁸. Численное значение $P_{a \rightarrow b}$ может быть рассчитано из данных энергетического спектра атомов отдачи, энергии связи и ротационно-вибрационного множителя.

Если считать, что все электронно-возбужденные и кратно-ионизованные состояния являются неустойчивыми, то доля сохранившихся первичных молекулярных образований определится вероятностью переходов на основные электронные и связанные ротационно-вибрационные уровни. Поскольку доля последних отвечает переходам, при которых энергия отдачи, расходуемая на нарушение связи, оказывается меньше энергии этой связи, то для соответствующих расчетов необходимо знание энергии химической связи дочернего атома в первичных молекулярных образованиях*.

В том случае, когда β -распад приводит к изотопам стабильных элементов, значения энергии связи могут быть найдены экспериментально. Оценка энергии связи в первичных молекулярных образованиях, со-

* При расчете доли переходов, приводящих к связанным ротационно-вибрационным состояниям, необходимо рассматривать лишь процессы распада первичных молекулярных образований, требующие наименьшей затраты энергии.

державших атомы типично радиоактивных элементов или элементов нулевой группы, может быть сделана на основании принципа изоэлектронности^{69, 70}.

Рассмотренные процессы в основном и определяют поведение первичных молекулярных образований, возникающих при β -распаде атомов в составе изолированных молекул*.

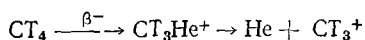
Теоретические и экспериментальные исследования процессов, происходящих при β -распаде атомов молекул, находящихся в состоянии разреженного газа, не позволяют ответить на вопрос о том, что будет происходить с первичными молекулярными образованиями, если молекулы материнских веществ являются частью конденсированных фаз. В этом случае могут существенным образом изменяться электронные состояния молекул материнских веществ, процессы передачи энергии возбуждения окружающей среде и т. д. и, в конечном счете, характер процессов, происходящих с первичными молекулярными образованиями. Наряду с этим, в условиях конденсированных фаз может происходить ряд изменений, связанных с процессами нейтрализации первичных молекулярных образований и их фрагментов свободными электронами и электронами окружающей частицы, ион-молекулярными взаимодействиями и радиационно-химическими процессами.

Из вышесказанного следует, что в настоящее время не представляется возможным дать строгое количественное объяснение изменений, наблюдаемых при β -распаде атомов в составе молекулярных систем, являющихся частью конденсированных фаз.

Вместе с тем, процессы, развивающиеся при β -превращениях атомов молекулярных систем, представляют интерес для самых разнообразных областей науки, в том числе молекулярной биологии, генетики, науки о происхождении предбиологических образований и т. д.⁷¹⁻⁷³. Особое значение процессы β -распада имеют для развития новых методов исследования и новых путей синтеза.

2. Использование процессов β -распада для развития новых методов исследования

С точки зрения развития новых методов исследования, большой интерес представляют процессы β -распада атомов галогенов и трития, приводящие к образованию атомов благородных газов⁷⁴⁻⁸⁵. Если эти процессы осуществляются в составе таких молекулярных систем, как галоидопроизводные (кроме иодпроизводных) и углеводороды, то возникающие молекулярные ионы оказываются неустойчивыми и их распад приводит к образованию свободных карбониевых ионов⁸²⁻⁸⁵. Например:



В принципе эти процессы позволяют получить свободные карбониевые ионы любого состава, строения и с любой первоначальной локализацией заряда, а также изучить их реакции с различного рода веществами в газообразной, жидкой и твердой фазах. Возможность получения с по-

* Что касается других процессов (например, передачи энергии возбуждения в условиях, исключающих межмолекулярное взаимодействие), то, поскольку время жизни возбужденных состояний по отношению к радиационным переходам на 4—5 порядков превышает периоды колебаний атомных связей, они не могут играть значительной роли.

мощью процессов β -распада карбониевых ионов в свободном (несольватированном) состоянии открывает широкие перспективы для развития новых методов исследования в органической химии. Наибольший интерес с этой точки зрения представляет распад трития в составе многократно тритированных углеводородов, поскольку в этом случае оказывается возможным изучение реакций свободных карбониевых ионов с помощью радиохимических методов. Эти исследования в настоящее время интенсивно развиваются на кафедре радиохимии Ленинградского университета.

3. Использование процессов β -распада для синтеза элементоорганических соединений

С помощью метода β -распада могут быть получены и изучены соединения любых элементов, предшественники которых имеют радиоактивные изотопы, дающие короткие цепочки β -превращений. Например: ^{125}Sb — ^{125m}Te , ^{210}Bi — ^{210}Po , ^{133}I — ^{133m}Xe и др. (см. ⁸⁶⁻¹⁰³).

Отличительной особенностью методов синтеза, основанных на стабилизации и фрагментации первичных молекулярных ионов, возникающих при процессах β -распада атомов молекулярных систем, является возможность получения нейтральных и заряженных молекулярных образований дочернего элемента в матрицах кристаллических решеток материнских веществ. Это может представлять интерес как с точки зре-

ТАБЛИЦА 2

Полонийорганические соединения, полученные методом стабилизации и неглубокой фрагментации молекулярных ионов

Радикал	Материнское соединение	Выход соединений полония, %			Ссылки на литературу
		R_2Po	R_2PoX_2	R_3PoX	
C_6H_5 (фенил)	R_3Bi	24	15	61	86
	R_5Bi	5	—	95	108
	R_3BiCl_2	—	92	8	86
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (<i>p</i> -толил)	R_3Bi	32	—	68	19
	R_3BiF_2	—	95	5	109
	R_3BiCl_2	—	69	31	22
	R_3BiBr_2	—	7	93	109
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (<i>o</i> -толил)	R_3Bi	33	—	67	19
	R_3BiF_2	—	95	5	22
	R_3BiCl_2	—	67	33	22
	R_3BiBr_2	—	27	73	22
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (<i>m</i> -толил)	R_3Bi	61	—	39	19
	R_3BiF_2	—	94	6	22
	R_3BiCl_2	—	71	29	22
	R_3BiBr_2	—	13	87	22
$p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (<i>p</i> -ксилил)	R_3Bi	33	—	67	110
	R_3BiF_2	—	95	5	22
	R_3BiCl_2	—	56	44	22, 109
	R_3BiBr_2	—	7	93	22
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (α -нафтил)	R_3Bi	27	60	7	.
	R_3BiCl_2	—	93	5	90
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (<i>p</i> -анзил)	R_3Bi	15	—	75	24
	R_3BiCl_2	—	75	15	24
$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ (<i>p</i> -фенетил)	R_3Bi	28	—	72	26
	R_3Bi	17	33	35	23, 96
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ (мезитил)	R_3Bi	—	89	11	
	R_3BiCl_2	—	—	—	
$p\text{-NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (сульфамидофенил)	R_3Bi	52	—	48	111

ния изучения самих явлений, развивающихся в молекулярных системах при β -превращениях атомов, так и с точки зрения исследования и получения неустойчивых соединений, таких, как ди- и тетрахлориды ксенона и галогениды криптона^{104–107} и др.

Существенно отметить и то обстоятельство, что процессы β -распада позволяют получать радиоактивные соединения дочерних элементов без носителя, что важно для изучения поведения ничтожных количеств веществ при различного рода процессах, в том числе и при процессах глубокой очистки.

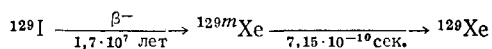
В результате исследования процессов, происходящих при β -превращениях изотопов висмута, входящих в состав различных арильных производных, были получены все возможные типы элементоорганических соединений полония, содержащие самые различные радикалы, и, по сути дела, создана новая область химии — химия элементоорганических соединений полония^{19, 20, 22–24, 26} (см. табл. 2).

Использование методов синтеза, основанных на процессах β -распада, не ограничивается типичными элементоорганическими соединениями. Так, например, было установлено, что при β -распаде ⁹⁹Mo в составе гексакарбонила этого элемента значительная часть технеция оказывается в форме летучего соединения. Эти наблюдения позволили высказать предположение о возможности существования карбониллов этого элемента^{112, 113}, которое вскоре было подтверждено прямым синтезом карбонила технеция^{114, 115}. Аналогичным образом с помощью процесса β -распада были получены катион дибензилтехнеция¹¹⁶ и пентадиенильные замещенные этого элемента¹¹⁷.

4. Использование процессов β -распада для получения неорганических и органических соединений благородных газов

В настоящее время процессы β -распада атомов молекулярных систем привлекают к себе внимание в связи с возможностью их использования для изучения ряда вопросов химии благородных газов. В частности, в 1963 г. были высказаны предположения о возможности распространения методов синтеза на основе β -превращений для получения неорганических и органических производных тяжелых благородных газов^{118, 119}.

Первым экспериментальным подтверждением правильности этих идей явилась работа¹⁰⁴, выполненная на примере цепочки превращений



¹²⁹I вводили в состав иодатов, периодатов и KICl₄ и исследовали эмиссионные мессбауэровские спектры. Несмотря на то, что использованный авторами метод позволял проследить за химическими изменениями, происходящими лишь за время жизни возбужденного уровня ($\sim 10^{-9}$ сек.), значение данной работы очевидно.

Несколько месяцев спустя появились публикации более обширной серии исследований химических последствий β -распада изотопов иода в составе различных соединений этого элемента. Исследования были выполнены с помощью радиохимических методов, позволяющих не только идентифицировать, но и выделять соответствующие соединения радиоактивного ксенона^{99–102, 119–129}.

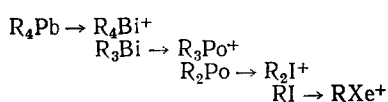
Особый интерес представляет использование метода β -распада для получения органических соединений благородных газов^{99–102}.

Несмотря на исключительно быстрый прогресс в области химии благородных газов, долгое время совершенно неизученным оставался вопрос об органических соединениях указанных элементов¹³⁰⁻¹³⁶. Между тем, задолго до исследований Бартлетта¹³⁷ А. Н. Несмеяновым были высказаны идеи о возможности существования таких соединений, их природе и путях синтеза⁴. Исходя из общих закономерностей образова-

ТАБЛИЦА 3

Образование ониевого катиона при β -распаде полных органических производных элементов IV—VII

IV	V	VI	VII	VIII
----	---	----	-----	------



ния оиевых производных и их замещенных, А. Н. Несмеянов пришел к заключению, что органические соединения благородных газов должны относиться именно к последнему классу соединений. Как известно, оиевые производные и их органические замещенные представляют собой ионные соединения, в которых роль катиона выполняют молекулярные группировки $H_{9-N}M^+$ и $R_{9-N}M^+$, где R — органический радикал, N — номер группы, M — атомы переходных элементов V—VIII (0) групп периодической системы. Примерами таких молекулярных группировок (оиевых катионов) для второго и пятого периодов могут служить R_4N^+ , R_3O^+ , R_2F^+ , RHe^+ , R_4Sb^+ , R_3Te^+ , R_2I^+ , RXe^+ . Эти группировки являются изоэлектронными аналогами полных водородных и органических производных элементов V—VII групп и атомов VIII (0) группы периодической системы.

Принципиально новым методом получения оиевых катионов является метод, основанный на использовании процесса β -распада центральных атомов в составе соответствующих соединений. Образование органических оиевых катионов при процессах β -распада можно представить себе следующим образом. Если центральный атом элементов IV—VII групп периодической системы входит в состав полных органических производных, в которых реализуются электронные структуры, подобные структурам соответствующих благородных газов, то образующийся непосредственно в результате β -превращения первичный молекулярный ион является оиевым катионом стоящего справа элемента (см. табл. 3).

Последующая стабилизация возникающих таким образом оиевых катионов подходящими анионами приводит к образованию соответствующих оиевых производных.

Результаты многочисленных исследований показывают, что возможен и другой путь образования оиевых производных при процессах β -распада. Если центральный атом входит в состав оиевых производных элементов V—VII групп, то в этом случае β -превращение центрального атома, сопровождающегося неглубокой фрагментацией первичного молекулярного иона, приводит непосредственно к образованию таких производных (см. табл. 4).

Из сказанного выше следует, что для получения оиевых катионов благородных газов можно исходить как из полных галоидорганиче-

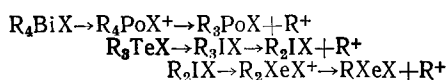
ния оиевых производных и их замещенных, А. Н. Несмеянов пришел к заключению, что органические соединения благородных газов должны относиться именно к последнему классу соединений.

Как известно, оиевые производные и их органические замещенные представляют собой ионные соединения, в которых роль катиона выполняют молекулярные группировки $H_{9-N}M^+$ и $R_{9-N}M^+$, где R — органический радикал, N — номер груп-

ТАБЛИЦА 4

Образование оиевых производных в результате неглубокой фрагментации первичных молекулярных ионов

V	VI	VII	VIII
---	----	-----	------



ских производных, так и их ониевого производных, содержащих радиоактивные атомы галоидов.

Первые данные о существовании ониевого катиона в газовой фазе были получены в результате масс-спектрометрических исследований ион-молекулярных реакций¹³⁸⁻¹⁴⁵, а также в результате изучения продуктов, образующихся при β -распаде изотопов иода и брома в составе некоторых галоидпроизводных^{77, 80, 81, 136}. Так, было установлено, что при взаимодействии атомных ион-радикалов благородных газов и молекул углеводородов образуются молекулярные ионы типа $\text{H}\mathcal{E}^+$ и $\text{R}\mathcal{E}^+$ ($\mathcal{E} = \text{Ne, Ar, Kr, Xe}$). Такие же ионы были зарегистрированы при изучении процессов, происходящих при β -распаде радиоактивных изотопов брома и иода в составе галоидопродуктов. Эти молекулярные образования (HXe^+ , HKr^+ , RXe^+ и др.) являются не чем иным, как ониевыми катионами элементов группы благородных газов и обладают всеми особенностями этой группы молекулярных ионов. К числу таких особенностей относятся: донорно-акцепторный характер связи между лигандом и центральным атомом, наличие у центрального атома электронной структуры соответствующего благородного газа, изоэлектронность этих образований полным водородным и органическим производным элементов, находящихся слева в периодической системе, и, наконец, наличие единичного положительного заряда.

На основании общих соображений, вытекающих из изоэлектронности данных ионов, соответствующих нейтральным образованиям, теоретических расчетов и результатов экспериментальных исследований, можно утверждать, что изолированные ониевого катионы благородных газов являются вполне устойчивыми образованиями. Энергия связи в таких ионах (имеется в виду распад ониевого катиона, требующий минимальных энергетических затрат, при котором заряд локализуется на фрагменте, имеющем меньший потенциал ионизации), по данным различных авторов^{139, 145}, характеризуется величинами 2—4 эв. Такими же или даже несколько большими значениями (в частности, за счет дополнительных d_π — p_π -связей в случае ароматических производных) характеризуется связь в органических ониевого катионах благородных газов.

Таким образом, если производные ониевого катиона благородных газов не были получены, то это объясняется не неустойчивостью соответствующих ониевого катионов, а иными причинами.

Ониевого катионы — одна из составных частей ониевого производных. Другой частью является анион. В кристаллах и растворах этих веществ ониевого катионы должны сосуществовать с соответствующими анионами. Последнее означает, что в таких системах свободные электронные уровни ониевого катионов должны лежать выше занятых электронных уровней анионов и частиц среды, в которой находятся эти ионы. В связи с этим для обеспечения устойчивости ониевого производных необходимо, выбрать анионы с возможно более низким занятым электронным уровнем (максимальным сродством к электрону) и ониевого катионы с наиболее высоко лежащим свободным уровнем (минимальным потенциалом ионизации группы атомов, образующих данный ониевого катион)¹⁴⁶. Из анионов, удовлетворяющих этому требованию, можно указать на ClO_4^- , BF_4^- и др. Что касается ониевого катионов, то для них связь между положением свободного электронного уровня и некоторыми другими характеристиками определяется соотношением:

$$J = I + D_0 - D$$

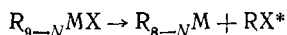
где J — положение свободного электронного уровня изолированного ониевого катиона, в данном случае определяемого потенциалами иони-

зации соответствующих нейтральных группировок (HXe, RХе, HAg и т. д.); I — потенциал ионизации атома или группы атомов, на которых локализуется положительный заряд при процессе фрагментации ониевого катиона, требующем минимальных энергетических затрат; D_0 — энергия связи в нейтральных образованиях (HХе, RХе, HAg и т. д.), D — энергия связи в оневых катионах HХе⁺ и т. д.

Из этого соотношения следует, что для всех оневых катионов благородных газов, за исключением HХе⁺ и HRn⁺, положение свободного уровня будет определяться разностью потенциалов ионизации водорода и энергией связи в соответствующем катионе (D), т. е. будет составлять 10—11 эв. Для оневых катионов HХе⁺ и HRn⁺ положение свободного уровня, определяемое разностью потенциалов ионизации атомов ксенона и радона и энергией связи, окажется на 1,5—3 эв выше¹³⁹. Эти значения более чем в два раза превышают потенциалы ионизации атомов щелочных элементов (радиусы ионов которых близки к радиусам соответствующих оневых катионов благородных газов, например Cs—HХе⁺). Эти обстоятельства, по-видимому, и предопределяют невозможность получения незамещенных оневых производных благородных газов.

Иначе обстоит дело в случае некоторых органических (например, фенилзамещенных) оневых производных таких благородных газов, как ксенон и радон. Для соответствующих оневых катионов положение свободного уровня определяется разностью потенциала ионизации органических лигандов и энергией связи. Если принять во внимание, что потенциал ионизации фенильного радикала равен 9,5 эв, а энергия связи средних и тяжелых благородных газов в органических замещенных оневых катионах этих элементов заметно превышает энергию связи в оневых незамещенных катионах, то положение свободного электронного уровня в замещенных катионах будет составлять 6—7 эв, т. е. будет приближаться к положению соответствующих уровней в ионах аммония и щелочных элементов. В связи с этим можно было надеяться, что ионы типа фенилксенония будут сосуществовать с указанными выше анионами. Эти анионы (ClO₄⁻, BF₄⁻ и др.), характеризующиеся высоким сродством к электрону, малой энергией связи с органическими радикалами, малой поляризующей способностью и большим радиусом, представляют интерес и с точки зрения устойчивости самих оневых производных благородных газов.

Как известно, устойчивость соединений, в том числе и интересующих нас оневых производных благородных газов, можно охарактеризовать разностью стандартных свободных энергий данных соединений и продуктов их распада. Поскольку для обычных реакций изменения свободных энергий за счет энтропии невелики, то в качестве характеристики меры устойчивости можно использовать разность энтальпий образования конечных и исходных веществ. Имея в виду, что производные органических замещенных оневых катионов разлагаются по общей схеме:



и используя закон Гесса, можно установить связь между теплотами разложения и энергетическими характеристиками отдельных стадий термохимического цикла:

$$\Delta H^0 = U + D^+ + E - D - I$$

* Для случая органических оневых производных ксенона разложение должно идти по схеме: RХеХ → Хе + RХ.

где ΔH^0 — энтальпия разложения ониевого производного, U — энергия разрушения кристаллической решетки этого производного, D^+ — энергия отрыва R^+ от RXe^+ в замещенном оиевом катионе, E — сродство электрона к атому или группе атомов, образующих анион X^- , D — энергия гомолитического разрыва связи $C-X$ в RX , I — потенциал ионизации органического радикала.

Поскольку все члены правой части рассмотренного соотношения больше нуля, то энтальпия разложения данного органического замещенного ксенона возрастает с увеличением сродства X к электрону и уменьшается с увеличением энергии гомолитического разрыва связи $C-X$ в RX . Поскольку для указанных групп атомов (ClO_4^- , BF_4^- и др.) сродство к электрону максимально, а энергия гомолитического разрыва связи $C-X$ минимальна, то это указывает на повышенную устойчивость оиевых производных, содержащих данные анионы.

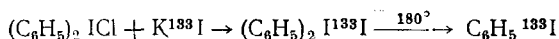
С другой стороны, это соотношение позволяет оценить относительную устойчивость оиевых производных определенных катионов, содержащих различные анионы. Так, можно показать, что энтальпия разложения перхлората фенилксенония и хлористого фенилксенония будут различаться не менее чем на 100 ккал/моль. Еще больший разрыв в теплотах разложения должен наблюдаться в случае перхлорита и гидроокиси фенилксенония.

Суммируя все вышеизложенное, можно сказать следующее. С точки зрения устойчивости оиевых катионов, при выборе систем необходимо отдавать предпочтение ароматическим замещенным оиевым катионам наиболее тяжелых благородных газов (ксенон, радон). С точки зрения устойчивости оиевых производных как индивидуальных образований, целесообразно выбирать такие соединения, которые наряду с устойчивыми оиевыми катионами содержат в своем составе анионы, обладающие высокой стабилизирующей способностью.

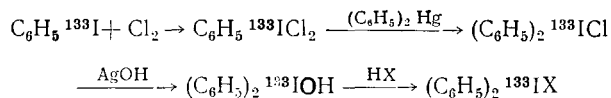
Поскольку работы по получению оиевых органических производных ксенона находятся в стадии развития, остановимся на них более подробно.

С точки зрения ядерно-физических характеристик, наиболее подходящим для получения органических оиевых производных ксенона является изотоп иода ^{133}I , получаемый в результате деления ^{235}U . В качестве исходных молекулярных систем перспективны иодбензол и соли дифенилиодония 147 .

Иодбензол, содержащий указанный изотоп иода, получали по следующей схеме:



Различные дифенилиодониевые производные, содержащие ^{133}I , получали с помощью следующих реакций:



где $X = NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^-, ClO_4^-$. Чистоту дифенилиодониевых солей контролировали методом тонкослойной хроматографии.

Накопление продуктов радиоактивного распада ^{133}I в составе изучаемых соединений проводили в иодбензоле и его растворах, в иодбензоле, нанесенном на кристаллы перхлората калия, борфторида калия и др., а также в кристаллах и растворах различных солей дифенилиодония^{99-102, 147}. Для этого указанные системы помещали в барботеры, ко-

торые в запаянном виде выдерживали в отсутствие света при 0° в течение 2—3 дней.

Установление факта образования соединений ксенона проводили путем сравнения активности химически несвязанного (свободного) ксенона, образующегося при β -превращении ^{133}I в составе исследуемых систем, и активности ксенона, выделяемого из растворов $\text{K } ^{133}\text{I}$ *. Использование раствора $\text{K } ^{133}\text{I}$ в качестве репера основано на том, что весь образующийся при этом ксенон находится в свободном состоянии. В том и другом случае радиоактивный ксенон переносили в детектор радиоактивности с помощью газа-носителя (аргона). Меньшая активность ксенона при накоплении в составе иодбензола и дифенилиодониевых солей свидетельствует о нахождении некоторой части ксенона в химически связанном состоянии. Определение доли химически связанного ксенона осуществляли путем измерения активности свободного ксенона после разложения его соединений с помощью веществ, содержащих анионы, неспособные сосуществовать с оиевыми катионами тяжелых благородных газов (HCl , HI , KOH).

Как показали результаты исследований, распад ^{133}I в составе иодбензола приводит к образованию соединений ксенона лишь в том случае, когда это вещество наносит на кристаллы соответствующих солей. Это видно из данных табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Образование соединений ксенона при β -распаде ^{133}I в составе иодбензола*

Система, в которой производили накопление	Активность ^{133m}Xe			Выход соединения ксенона
	свободного	связанного	общая активность по реперному р-ру	
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I}$	11500 ± 300	Не обнаружена	11020 ± 300	0
0,1%-ный раствор $\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I}$ в бензоле	10830 ± 300	То же	11020 ± 300	0
0,1%-ный раствор $\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I}$ в хлороформе	9420 ± 200	» »	9600 ± 200	0
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I} - \text{KClO}_4$	2820 ± 50	580 ± 10	1670 ± 30	30 ± 3
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I} - \text{KB} (\text{C}_6\text{H}_5)_4$	3360 ± 50	740 ± 10	4250 ± 100	18 ± 1
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I} - \text{KBF}_4$	1645 ± 30	145 ± 10	1670 ± 30	8 ± 1
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I} - \text{K}_2\text{SO}_4$	26910 ± 300	1420 ± 30	27100 ± 300	5 ± 1
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I} - \text{KNO}_3$	4310 ± 60	180 ± 15	4250 ± 100	4 ± 1
$\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I} - \text{KCl}$	26310 ± 300	Не обнаружена	27100 ± 300	0

* Цифры, во втором, третьем и четвертом столбцах представляют собой средние значения 5—7 опытов по определению выходов соединения ксенона.

Результаты опытов по накоплению ксенона в кристаллах и растворах различных дифенилиодониевых солей представлены в табл. 6.

Из данных табл. 6 следует, что соединения ксенона не обнаруживаются при накоплении в кристаллах, водных и солянокислых растворах хлористого дифенилиодония. Во всех других случаях значительная часть ксенона находилась в химически связанном состоянии.

Дальнейшие исследования были направлены на выяснение природы соединений ксенона (идентичность химического состояния ксенона, образующегося при β -распаде изотопов иода в составе иодбензола и дифенилиодониевых солей, установление факта нахождения ксенона в со-

* Если накопление проводили в кристаллах материнских веществ, или в жидких веществах, нанесенных на кристаллы солей, то непосредственно период измерением активности свободного ксенона твердую фазу переводили в раствор.

ТАБЛИЦА 6

Образование соединений ксенона при β -распаде¹³³ I в составе дифенилиодониевых солей

Условия накопления	Выход соединения, Xe, %
0,05%-ный раствор $(C_6H_5)_2IClO_4$ в 0,1 N $HClO_4$	35±3
0,05%-ный раствор $(C_6H_5)_2IBF_4$ в 0,1 N HBF_4	22±2
0,05%-ный раствор $(C_6H_5)_2IHSO_4$ в 0,1 N H_2SO_4	10±2
0,5%-ный раствор $(C_6H_5)_2INO_3$ в 0,1 N HNO_3	6±1
0,05%-ный раствор $(C_6H_5)_2ICl$ в 0,1 N HCl	0
Кристаллы $(C_6H_5)_2IClO_4$	22±2
Кристаллы $(C_6H_5)_2ICl$	0

стве катиона, выявление близости поведения полученного соединения ксенона с поведением ониевых производных других элементов).

Для доказательства ониевой природы изучаемых соединений ксенона, т. е. наличия в них ксенонсодержащей катионной группировки, использовались методы ионообменной хроматографии и ионофореза. Исследование хроматографического поведения соединений ксенона осуществлялось на колонке 2×105 мм, катионит Дауэкс-50X—12 (H^+ , 200—400 меш). В качестве элюента использовались растворы хлорной кислоты различной концентрации (см. табл. 7). Кривые элюирования соеди-

ТАБЛИЦА 7

Хроматографическое поведение органических ониевых катионов ксенона и иода

Элюент	Ониевый катион	Степень элюирования, %								Объем элюента (в свободных объемах)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
H_2O	$C_6H_5Xe^+$																					
	$(C_6H_5)_2I^+$																					
0,1N $HClO_4$	$C_6H_5Xe^+$																					
	$(C_6H_5)_2I^+$																					
1N $HClO_4$	$C_6H_5Xe^+$	0	39	48	9	3	1	0	0													
	$(C_6H_5)_2I^+$																					
3N $HClO_4$	$C_6H_5Xe^+$	0	41	44	12	2	2	0														
	$(C_6H_5)_2I^+$																					
5N $HClO_4$	$C_6H_5Xe^+$	0	40	43	11	4	2	0									5	12	11	11		
	$(C_6H_5)_2I^+$																					
7N $HClO_4$	$C_6H_5Xe^+$	0	45	48	6	1	0				7	14	14	11	11	11	8	7	7			
	$(C_6H_5)_2I^+$	0	0	8	10	15	14	14	12	9	7	5	4	2	0							

нений ксенона, образующихся при β -распаде изотопов иода в составе иодбензола и перхлората дифенилиодония, представлены на рис. 1 и 2.

Исследование ионофоретического поведения получаемых соединений ксенона проводили в многоячеечном приборе ОЕ-100, электрофоретическая камера которого состояла из пяти ячеек, разделенных полупроницаемыми мембранами из кутизина. Внешние пары ячеек заполняли 0,001N $HClO_4$, а центральную ячейку — раствором изучаемого соединения в хлорной кислоте той же концентрации. Катион фенолксенония разлагался на катоде с выделением свободного ксенона. Проходящий через катодную ячейку газ-носитель поступал в сборник и из него — в счетную камеру. Параллельно проводили исследование электрофоретического поведения катиона дифенилиодония. Результаты этих опытов представлены на рис. 3.

Совокупность данных, полученных при изучении хроматографического и ионофоретического поведения исследуемого соединения ксенона, позволяет сделать следующие выводы:

1) сорбция исследуемого соединения ксенона на катионите и перемещение его к катоду свидетельствуют о том, что ксенон входит в состав катионной группировки; 2) идентичность хроматографического поведения

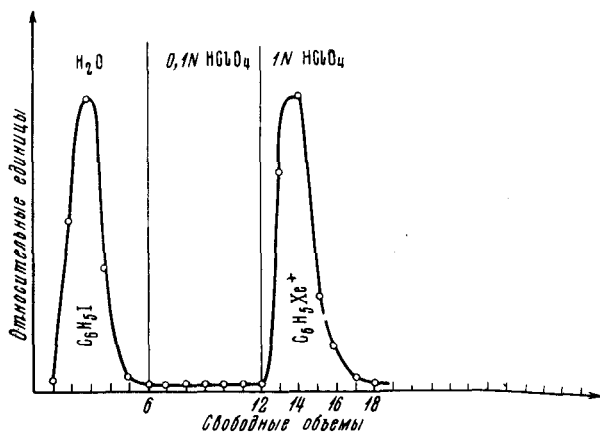


Рис. 1. Кривая элюирования соединения ксенона, образующегося при β -распаде ^{133}I в составе иодбензола

соединений ксенона, возникающих при β -распаде иода в составе иодбензола и дифенилиодониевых солей, указывает на то, что в обоих случаях образуется одно и то же соединение ксенона.

Исходя из общих закономерностей изменений при β -превращениях атомов полных иониевых органических производных, а также данных масс-спектрометрических исследований, можно сделать заключение, что в данном случае роль катиона выполняет группировка $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe})^+$.

Возможность образования катиона ксенона как такового исключается на основании рассмотрения положения свободных электронных уровней в этом катионе. Это согласуется с отрицательными результатами опы-

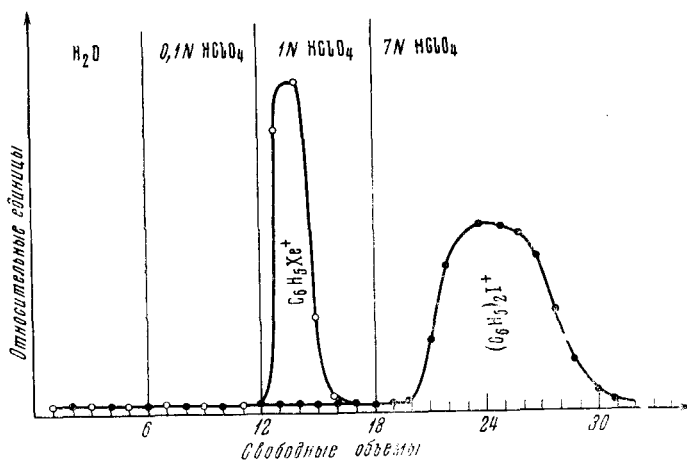


Рис. 2. Кривая элюирования соединения ксенона, образующегося при β -распаде ^{133}I в составе перхлората дифенилиодония

тов по получению соответствующих соединений ксенона при распаде иода в составе соединения $\text{C}_6\text{H}_5^{133}\text{I}(\text{ClO}_4)_2$.

Существенно отметить, что процессы, происходящие с молекулярными ионами, образующимися при β -распаде в составе молекулярных си-

стем, в значительной мере поддаются управлению. Так, подбирая изотопы материнского элемента с определенными схемами радиоактивного распада, тип исходных соединений, природу радикалов и других аддендов, а также варьируя условия, в которых происходит распад, можно получать определенные соединения дочерних элементов. Особенно следует отметить возможность влияния на характер процессов, происходящих с первичными молекулярными ионами, путем введения в ароматические радикалы различного рода заместителей^{23, 24, 26}. Это связано с тем, что электронодонорные заместители увеличивают устойчивость первичных молекулярных ионов (при этом увеличивается выход продуктов стабилизации), а электроноакцепторные — наоборот уменьшают (выход продуктов стабилизации уменьшается). Поскольку к процессам, происходящим с первичными молекулярными ионами, образующимися при β -распаде, применимо уравнение Гамметта, то это дает возможность, не прибегая к эксперименту, предсказать долю сохраняющихся первичных молекулярных ионов, а значит и выход продуктов стабилизации и неглубокой фрагментации их.

В заключение отметим, что дальнейшие исследования в области органических соединений благородных газов должны идти как по линии расширения фронта работ в области химических изменений при процессах β -распада изотопов галогенов, так и в направлении получения органических производных благородных газов обычными химическими методами синтеза.

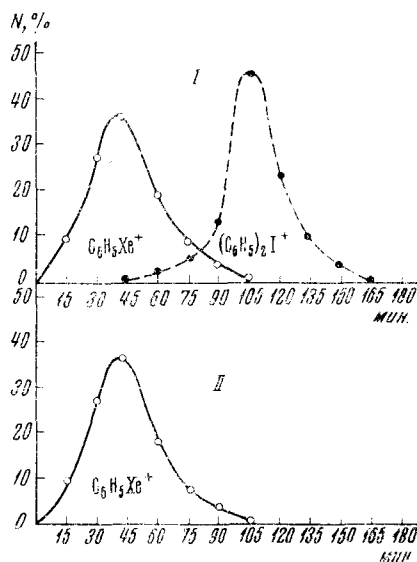


Рис. 3. Электрофореграмма соединения ксенона, образующегося при β -распаде ^{135}I в составе: I — перхлората дифенилиодония, II — иодбензола, N — доля ионов, перешедших в катодное пространство

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Ю. Охлобыстин, Третья химия, «Наука», 1965.
2. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 6, СПб, 1895, стр. 445.
3. А. М. Бутлеров, Избр. работы, Изд. АН СССР, 1951.
4. В. И. Кузнецов, Развитие химии металлоорганических соединений в СССР, Изд. АН СССР, М., 1956.
5. А. Н. Несмеянов, Избр. труды, т. 2, изд. АН СССР, М., 1959.
6. А. Н. Несмеянов, Н. Н. Новикова, Л. Г. Макарова, Сб. рефератов, изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочешков, Изв. АН СССР ОХН, 1948, 445.
8. А. Н. Несмеянов, А. К. Кочешков, Методы элементоорганической химии, «Наука», М., 1965.
9. А. Н. Несмеянов, Усп. химии, 12, 35 (1933); 14, 261 (1945).
10. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, И. В. Кривохатская, Е. Н. Синопова, Радиоактивные изотопы в химических исследованиях, гл. II, Госхимиздат, Л., 1965.
11. К. Бэгнал, Химия редких радиоактивных элементов, ИЛ, 1960.
12. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова, гл. 13, Госхимиздат, 1960.

13. В. Г. Хлопин, Труды гос. радиового ин-та, т. 4, стр. 34, ГОНТИ—ИКТП, 1938.
14. В. Г. Хлопин, ДАН, **71**, 900 (1950).
15. В. Г. Хлопин, Избр. труды, т. I, Изд. АН СССР, 1957.
16. См.¹², гл. 1.
17. S. Triblat, J. Vejdou, Anal. chim. acta, **6**, 96 (1952).
18. G. Boyd, J. Cobble, C. Nelson, W. Smith, J. Am. Chem. Soc., **74**, 556 (1952).
19. В. Д. Нефедов, М. Вобецкы, Е. Н. Синотова, И. Борак, Радиохимия, **7**, 627 (1965).
20. М. Вобецкы, В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, ЖОХ, **35**, 1684 (1965).
21. М. Вобецкы, В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, ЖОХ, **33**, 4023 (1963).
22. V. D. Nefedov, M. Vobesky, J. Vozak, Radiochimica Acta, **4**, 104 (1965).
23. В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Л. М. Грачева, Л. Н. Петров, Радиохимия, **8**, 376 (1966).
24. В. Д. Нефедов, И. С. Кириц, Л. М. Грачева, С. А. Грачев, Там же, **8**, 98 (1966).
25. В. Д. Нефедов, В. Е. Журавлев, М. А. Торопова, Л. М. Грачева, А. В. Левченко, Там же, **7**, 245 (1965).
26. В. Д. Нефедов, Л. М. Грачева, С. А. Грачев, Л. Н. Петров, Там же, **7**, 741 (1965).
27. S. Thompson, B. Harvey, G. Choppin, G. Seaborg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6229 (1954).
28. И. Хайд, Сб. Химия ядерного горючего, Госхимиздат, 1956, стр. 393.
29. K. Street, G. Seaborg, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2790 (1950).
30. А. М. Трофимов, Г. Н. Ковалев, В. Г. Питалев, Радиохимия, **9**, 409 (1967).
31. И. Хайд, Г. Сиборг, Трансурановые элементы, ИЛИМ, 1959, стр. 26.
32. Г. Сиборг, Атомная энергия, **6**, 21 (1959).
33. R. Diamond, K. Street, G. Seaborg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1461 (1954).
34. S. Thompson, A. Ghiorso, G. Seaborg, Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
35. Г. Н. Флеров, Атомная энергия, **24**, 5 (1968).
36. Л. И. Гусева, Г. С. Тихомирова, Радиохимия, **10**, 246 (1968).
37. В. Г. Хлопин, А. Г. Самарцева, ДАН, **4**, 433 (1934).
38. А. Г. Самарцева, Труды РИАНА, **4**, 253 (1938).
39. А. Г. Самарцева, ДАН, **33**, 506 (1941).
40. В. Д. Нефедов, В. Е. Журавлев, М. А. Торопова, ЖОХ, **34**, 3719 (1964).
41. В. Д. Нефедов, В. Е. Журавлев, М. А. Торопова, С. А. Грачев, А. В. Левченко, ЖОХ, **35**, 1436 (1965).
42. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, В. Е. Журавлев, А. В. Левченко, Радиохимия, **7**, 203 (1965).
43. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, Сб. работ по радиохимии, изд. ЛГУ, 1955, стр. 139.
44. В. Д. Нефедов, Ю. В. Норсеев, X. Савлевич, Е. Н. Синотова, М. А. Торопова, В. А. Халкин, ДАН, **144**, 806 (1962).
45. В. Д. Нефедов, Ю. В. Норсеев, М. А. Торопова, В. А. Халкин, Препринт ОИЯИ, 2895, Дубна, 1966.
46. G. Samson, A. Aten, Rad. chim. acta, **9**, 48 (1948).
47. T. Hauben, J. Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart, **1955**, № 9, 1053.
48. H. Rheinboldt, N. Petragiani, Chem. Ber., **89**, 1270 (1956).
49. В. Е. Журавлев, Кандид. диссерт., ЛГУ, 1965.
50. Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис, Химия металлоорганических соединений, ИЛ, М., 1963.
51. В. Д. Нефедов, Ю. В. Норсеев, М. А. Торопова, В. А. Халкин, Усп. химии, **37**, 193 (1968).
52. Е. Л. Фейнберг, ДАН, **23**, 778 (1939); J. Phys. (USSR), **4**, 423 (1941).
53. А. Мигдал, ЖЭТФ, **11**, 207 (1941); J. Phys. (USSR), **4**, 449 (1941).
54. H. M. Schwartz, J. Chem. Phys., **21**, 45 (1953).
55. S. Wexler, Симпозиум по химическим последствиям ядерных преобразований, Прага, с/52, окт. 1960.
56. H. Micklitz, K. Luchner, Naturforsch., **22a**, 1650 (1967).
57. T. Carlson, Phys. Rev., **169**, 27 (1968).
58. T. Carlson, Там же, **131**, 676 (1963).
59. T. Carlson, F. Pleasonton, C. Johnston, Там же, **129**, 2220 (1963).
60. Е. Л. Фейнберг, Ядерная физика, **1**, 612 (1965).
61. R. Weiner, Phys. Rev., **144**, 127 (1966).
62. C. Hsiung, A. Gordus, Chem. effects of nucl. transformation, **2**, 461, Vienna, 1965.
63. H. M. Schwartz, J. Chem. Phys., **23**, 400 (1955).

64. M. Wolfsberg, Там же, **24**, 24 (1956).
65. M. Contwell, Phys. Rev., **101**, 1747 (1956).
66. L. Wolniewitz, J. Chem. Phys., **43**, 1087 (1965).
67. В. Д. Нефедов, В. М. Зайцев, М. А. Торопова, Усп. химии, **32**, 1367 (1963).
68. Г. А. Скоробогатов, Теор. и эксперим. химия, **2**, 26 (1966).
69. W. Libby, J. Chem. Phys., **35**, 1714 (1961).
70. W. Yeranos, Bull. Soc. chim. Belg., **74**, 414 (1965).
71. L. Pauling, Science, **128**, 1183 (1958).
72. Г. Плущенник, Генетика, **1**, № 5, 19 (1965).
73. Г. Плущенник, Там же, **2**, № 5, 117 (1966).
74. A. Snell, F. Pleasonton, H. Leming, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 112 (1957).
75. S. Wexler, Там же, **10**, 8 (1959).
76. A. Snell, F. Pleasonton, J. Phys. Chem., **62**, 1377 (1958).
77. S. Wexler, D. Hess, Там же, **62**, 1382 (1958).
78. S. Wexler, J. Anderson, L. Singer, J. Chem. Phys., **32**, 417 (1960).
79. T. Carlson, Там же, **32**, 1234 (1960).
80. T. Carlson, R. White, Там же, **36**, 2883 (1962), **39**, 1748 (1963).
81. T. Carlson, R. White, Там же, **38**, 2075 (1963).
82. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, В. А. Сырейщиков, Радиохимия, **10**, 600 (1968).
83. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, Там же, **10**, 609 (1968).
84. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, В. П. Сасс, Там же, **10**, 761 (1968).
85. F. Casase, G. Giranni, A. Guarino, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2903 (1966).
86. А. Н. Муриц, В. Д. Нефедов, В. М. Зайцев, С. А. Грачев, ДАН, **133**, 123 (1960).
87. A. Voigt, D. Cattlett, IV informal international hot atom chemistry Symposium, 11, Kyoto, Japan, 1967.
88. В. Д. Нефедов, И. С. Кириц, В. М. Зайцев, Радиохимия, **4**, 351 (1962).
89. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, С. А. Грачев, З. А. Грант, ЖОХ, **33**, 15 (1963).
90. В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, С. Глывка, ЖОХ, **33**, 333 (1963).
91. В. Д. Нефедов, И. С. Кириц, В. М. Зайцев, Радиохимия, **6**, 78 (1964).
92. В. Д. Нефедов, И. С. Кириц, В. М. Зайцев, Там же, **6**, 123 (1964).
93. В. Д. Нефедов, М. П. Бельды, ЖФХ, **31**, 986 (1957).
94. В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Радиохимия, **2**, 464 (1960).
95. В. Д. Нефедов, Ю. А. Рюхин, М. А. Торопова, Там же, **2**, 458 (1960).
96. В. Е. Журавлев, Н. Ф. Антипина, Там же, **9**, 726 (1967).
97. В. Д. Нефедов, В. А. Быховцев, У Цзы-лань, С. А. Грачев, Там же, **3**, 225 (1961).
98. В. Д. Нефедов, В. И. Андреев, ЖФХ, **31**, 563 (1957).
99. М. А. Торопова, В. Д. Нефедов, А. В. Левченко, Ю. П. Сайков, Радиохимия, **10**, 611 (1968).
100. М. А. Торопова, В. Д. Нефедов, А. В. Левченко, О. Г. Матвеев, Там же, **10**, 613 (1968).
101. М. А. Торопова, В. Д. Нефедов, А. В. Левченко, Ю. П. Сайков, Там же, **10**, 616 (1968).
102. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, А. В. Левченко, Радиохимия, **9**, 138 (1967).
103. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, Ж. неорг. химии, **3**, 231 (1958); **2**, 1667 (1957).
104. G. Perlow, M. Perlow, см.⁶², стр. 443.
105. G. Perlow, M. Perlow, J. Chem. Phys., **41**, 1157 (1964).
106. А. Н. Муриц, Н. К. Черезов, И. А. Ютландов, Препринт 12-4215, Лаб. ядерных проблем, ОИЯИ, Дубна, 1968.
107. G. Perlow, M. Perlow, J. Chem. Phys., **48**, 955 (1968).
108. В. Д. Нефедов, В. Е. Журавлев, М. А. Торопова, Радиохимия, **6**, 632 (1964).
109. М. Вобецкы, Автореферат кандид. диссерт., ЛГУ, 1965.
110. В. Д. Нефедов, М. Вобецкы, Й. Борак, Препринт UJV 1170/74 československa Akademie Věd, ustav Jaderneho výzkumu.
111. Л. М. Грачева, В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Радиохимия, **9**, 738 (1967).
112. М. А. Торопова, Кандид. диссерт., ЛГУ, 1957.
113. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, Ж. неорг. химии, **3**, 175 (1958).
114. J. Hileman, D. Huggins, H. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2953 (1961).
115. W. Hieber, C. Herget, Angew. Chem., **73**, 579 (1961).
116. F. Baumgärtner, E. Fischer, U. Zahn, Chem. Ber., **94**, 2198 (1961).
117. F. Baumgärtner, см.⁶², стр. 507.

118. В. Д. Нефедов, Докт. диссерт., ЛГУ, 1963.
119. А. Н. Мурин, И. С. Кирин, В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Ю. К. Гусев, ДАН, 161, 611 (1965).
120. А. Н. Мурин, И. С. Кирин, В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Ю. К. Гусев, Ю. П. Сайков, Радиохимия, 7, 631 (1965).
121. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, И. С. Кирин, В. В. Леонов, В. М. Зайцев, Г. П. Акулов, Там же, 7, 629 (1965).
122. Ю. К. Гусев, Кандид. диссерт., ЛГУ, 1966.
123. И. С. Кирин, А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, Ю. К. Гусев, Г. Г. Селихов, Радиохимия, 8, 104 (1966).
124. А. Н. Мурин, И. С. Кирин, В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Ю. К. Гусев, Н. В. Иванников, В. С. Гусельников, Там же, 8, 449 (1966).
125. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, А. В. Левченко, А. Н. Мосевич, Там же, 8, 719 (1966).
126. И. С. Кирин, Ю. К. Гусев, А. Н. Мосевич, Н. П. Кузнецов, В. С. Гусельников, Там же, 7, 736 (1965).
127. И. С. Кирин, С. А. Грачев, В. В. Леонов, сб. Радиохимические методы определения микроэлементов, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 200.
128. Ю. К. Гусев, И. С. Кирин, В. К. Исупов, Радиохимия, 9, 736 (1967).
129. Ю. К. Гусев, В. К. Исупов, И. С. Кирин, Химия высоких энергий, 1, 606 (1967).
130. А. Б. Нейдинг, Усп. химии, 32, 501 (1963).
131. А. Б. Нейдинг, Там же, 31, 969 (1965).
132. J. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. Rice, Chem. Rev., 65, 199 (1965).
133. J. Holloway, Progress in inorg. Chem., N. Y., 1964, 6, 241.
134. R. Horre, Fortschr. Chem. Forsch., 5, Heft 2, 213 (1965).
135. Соединения благородных газов, перев. с англ. под ред. М. Ф. Пушленкова, Атомиздат, М., 1965.
136. G. Moody, J. Thomas, Nature, 206, 4984, 613 (1965).
137. N. Bartlett, Proc. Chem. Soc., 1962, 218.
138. I. Keven, W. Libby, Adv. in Photochem., 2, 183 (1964).
139. T. Moran, L. Friedman, J. Chem. Phys., 40, 860 (1964).
140. G. Hall, D. Rees, Mol. Phys., 5, 279 (1962).
141. D. Schissler, D. Stevenson, J. Chem. Phys., 24, 926 (1956).
142. F. Fchsenfeld, A. Schmeltkopf, E. Ferguson, Там же, 46, 2802 (1967).
143. V. Aquilanti, A. Galli, A. Giardini-Guidoni, G. Volpi, Там же, 43, 1969 (1965).
144. R. Fucks, W. Raul, Naturforsch, 15a, 108 (1960).
145. Г. Випац, см.¹²⁷, стр. 347.
146. Р. Гэрни, Ионы в растворах, ГОНТИ, М.—Л., 1938.
147. А. В. Левченко, Кандид. диссерт., ЛГУ, 1968.

Ленинградский
государственный университет,
кафедра радиохимии