

УДК 546.295 : 546.296

СОЕДИНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

А. Б. Нейдинг и В. Б. Соколов

Приводятся результаты исследований физических и химических свойств соединений благородных газов, структуры, устойчивости, реакционной способности; рассмотрены основные методы синтеза. Особое внимание удалено последним достижениям в этой области — исследованиям комплексных соединений производных фторидов ксенона и оксикислот, гексафторида ксенона, изучению электронного строения. Обсуждены неэмпирические методы расчета соединений благородных газов и их результаты сравнены с экспериментальными данными, полученными с помощью фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии. На основании приведенного материала рассмотрены возможные практические применения соединений благородных газов.

Библиография — 400 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2146
II. Соединения ксенона	2147
А. Фториды ксенона	2147
Б. Кислородсодержащие соединения ксенона	2163
В. Другие соединения ксенона	2174
Г. Радиохимия соединений ксенона	2175
III. Соединения криптона	2176
IV. Соединения радона	2179
V. Электронное строение соединений благородных газов	2180
VI. Возможность существования соединений благородных газов, более легких, чем криптон	2185
VII. Возможные применения соединений благородных газов	2186

I. ВВЕДЕНИЕ

Начавшаяся немногим более десяти лет назад разработка новой области неорганической химии — соединений благородных газов — продолжается и по сей день, хотя направленность и характер исследований претерпели некоторые изменения. Если в течение первых двух лет с момента открытия этого нового класса веществ (1962—1964) появилось множество работ, посвященных их синтезу и предварительному изучению, то последующие годы отличаются расширением и одновременно углублением исследований, получением ряда новых, ранее неизвестных соединений, а также продолжением на более совершенной основе теоретического осмысливания новых экспериментальных данных. Для этого периода времени характерно также существенное увеличение удельного веса работ советских ученых.

Работы первых двух лет нашли отражение в опубликованном в 1965 году обзоре¹. Теперь своевременно систематизировать многочисленные новые экспериментальные данные и теоретические результаты для создания полной картины нынешнего состояния исследований в об-

ласти соединений благородных газов. Этой цели посвящен настоящий обзор, охватывающий доступную авторам литературу по январь 1974 г.

За годы, прошедшие со времени опубликования первого обзора¹, появился ряд публикаций²⁻¹², более или менее подробно охватывающих частные вопросы рассматриваемой проблемы. Из них, по нашему мнению, особого внимания заслуживает работа Дяткиной², в которой дан детальный анализ всех исследований природы химической связи в соединениях благородных газов, а также обзоры Малма и Аппельмана³, Холловэя⁴ и Юха⁵. В связи с этим в настоящем обзоре большее внимание уделено работам, опубликованным после 1969 г.

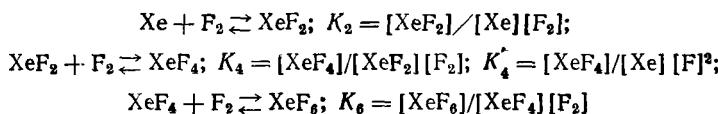
Во избежание излишнего увеличения объема обзора, а также с целью упрощения изложения, молекулярные постоянные и физические свойства наиболее изученных соединений ксенона и криптона приведены в сводных табл. 3 и 5, а в тексте приводятся только те данные, которые требуют разъяснений или же служат для последующего обсуждения.

II. СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА

А. Фториды ксенона

1. Система ксенон — фтор

Система ксенон — фтор исследована¹³ в широкой области температур и давлений. Протекающие в этой системе процессы описываются следующими последовательно-параллельными реакциями:



Экспериментальные и расчетные (в скобках) значения констант равновесия приведены в табл. 1.

Анализ констант равновесия позволил сделать вывод¹⁶, что XeF_2 и XeF_6 можно легко получить в чистом виде, тогда как не существует условий, обеспечивающих содержание XeF_4 в равновесной смеси выше, чем 91 об. %. При исходном мольном отношении $\text{Xe}:\text{F}_2 \geq 1,4$ в равновесной смеси существует практически лишь избыточный ксенон и XeF_2 . Во всех случаях равновесие достаточно быстро достигается выше 250°. Определены оптимальные условия синтеза чистых фторидов ксенона при различных температурах¹⁷.

ТАБЛИЦА 1
Константы равновесия реакций образования фторидов ксенона¹³

Константа равновесия	25°	250°	300°	350°	400°	500°
K_2	$(1,23 \cdot 10^{13})$	$(8,8 \cdot 10^4)$	$(1,02 \cdot 10^4)$	(1670)	(360)	29,8
K_2^{14}	$(7,23 \cdot 10^{12})$	—	$(7,74 \cdot 10^3)$		(285 ± 49)	—
K_4^{15}	$(1,65 \cdot 10^{24})$	$(1,1 \cdot 10^8)$	$(1,49 \cdot 10^6)$	$(4,14 \cdot 10^4)$	$(1,98 \cdot 10^3)$	$(14,4)$
K_4	$(1,35 \cdot 10^{11})$	1431	154,9	27,22	4,857	0,5020
K_6	$(8,2 \cdot 10^6)$	0,9435	0,2112	0,05582	0,01822	—

Исследование равновесий в системе ксенон — фтор показало, что не существует фторида ксенона с отношением $F : Xe > 6$ даже в условиях высоких давлений (500 атм, 250°)¹³. С этим результатом согласуются данные работы¹⁸, также опровергающие прежнее сообщение¹⁹ о синтезе октафторида ксенона.

Скорость взаимодействия в системе ксенон — фтор зависит от диаметра реакционного сосуда и состояния его поверхности¹⁶. Реакции образования фторидов ксенона преимущественно гетерогенные и протекают на фторированных стенках реакционных сосудов или на поверхности некоторых фторидов металлов, напр., CoF_3 , NiF_2 , CaF_2 . Каталитическое влияние этих фторидов исследовано²⁰ при температурах 300—450° и давлении 1,5—2,0 атм и объясняется, предположительно, образованием комплексных соединений $XeF_6 \cdot CoF_3$, $XeF_6 \cdot NiF_2$ и др. Существование подобных соединений подтверждено²¹ исследованием взаимодействий в системах XeF_6 — фторид металла: синтезированы $XeF_6 \cdot 2CrF_2$, $XeF_6 \cdot CoF_2$, $XeF_6 \cdot 2FeF_2$. Сливник и др.^{22, 23} исследовали каталитическое влияние высокодисперсных фторидов никеля и магния на реакцию ксенона с фтором (1 : 10) и установили, что при 120° в присутствии MgF_2 образуется практически только XeF_2 , в то время как в присутствии NiF_2 единственным продуктом реакции является XeF_6 даже при мольном отношении $F_2 : Xe = 5$. Каталитическое влияние оказывают также фториды хрома, ванадия, марганца²⁴.

Исследовано каталитическое образование XeF_2 на нагретых металлах²⁵. Этот процесс катализируется лишь металлами, образующими ионные фториды, напр. Ni , Pd , Co , Cu , Al . Исследование адсорбции ксенона в присутствии фтора на никеле и палладии²⁶ позволило высказать предположение, что стадией, определяющей скорость каталитического образования XeF_2 ²⁷, является десорбция XeF_2 с поверхности металла.

2. *Дифторид ксенона*

а. *Методы получения*

Основная масса работ по синтезу соединений благородных газов относится к первому периоду исследований (см.¹). В последующие годы не было сделано ничего принципиально нового.

Практически чистый XeF_2 можно получить взаимодействием ксенона и фтора ($Xe : F_2 = 1,3 - 2,0$) в области температур 400—500° и давлений 0,5—27 атм^{27, 28}. Синтез XeF_2 осуществляется также в проточном цилиндрическом реакторе, заполненном никелевой насадкой с поверхностью контакта 0,2 м², при нагревании до 600° и общем давлении 650 мм рт. ст.²⁹ С хорошим выходом XeF_2 образуется в смеси ксенона и фтора (1 : 1 по объему) в тлеющем разряде³⁰. Выход XeF_2 возрастает с увеличением скорости протока смеси через реактор.

Осуществлен фотохимический синтез XeF_2 высокой степени чистоты^{31—34}. Небольшие количества XeF_2 можно получить в кварцевых или пирексовых сосудах при облучении смесей ксенона и фтора (600—1000 мм рт. ст., $Xe : F_2 = 1 : 1$) дневным светом. Однако по достижении 60%-ной степени превращения дифторид ксенона начинает загрязняться тетрафторидом³³. В качестве удобного метода получения чистого XeF_2 рекомендовано^{35, 36} облучение смеси ксенона и фтора светом от ртутной лампы высокого давления. К образованию XeF_2 приводит и фотохимическое взаимодействие ксенона с OF_2 ³¹.

Дифторид ксенона с выходом 98% получен реакцией ксенона с избытком O_2F_2 ³⁷ при —118° и с O_4F_2 ³⁸. Для синтеза XeF_2 можно исполь-

зователь реакции ксенона с фтором в газовой и конденсированной фазах под воздействием протонов с энергией 10 МэВ при температурах от -78° до -180° ³⁹. XeF_2 образуется также при взаимодействии ксенона с фтором в ударных волнах⁴⁰ при 1100°.

б. Физические свойства XeF_2

Давление пара XeF_2 в интервале температур 0—115° выражается уравнением⁴¹ $\lg P_{\text{м.м.}} = -3057,67/T - 1,23521 \lg T + 13,969736$. Плотность жидкого XeF_2 в температурной области 115—90° представлена выражением⁴² $\rho_{\text{г./см.}^3} = 3,641 - 3,96 \cdot 10^{-3} t$. Теплоемкость XeF_2 измерена¹⁴ адиабатическим методом в интервале температур от -268 до 77° .

Значения стандартных энталпий образования XeF_2 , а также XeF_4 и XeF_6 , полученные различными методами^{13, 43—45}, несколько расходятся. По мнению Джонсона, Малма и Хаббарда⁴⁵, наиболее надежными следует считать данные калориметрического исследования реакций твердых XeF_n с трифторидом фосфора.

В развитие осуществленных ранее (см. ¹) спектроскопических исследований изучены ИК-спектр, спектр КР и УФ-спектры газообразного и твердого XeF_2 . ИК-спектр высокого разрешения газообразного XeF_2 исследован в области колебания ν_3 ($544 - 574 \text{ см}^{-1}$)⁴⁶. Анализ спектра привел к следующим значениям молекулярных постоянных: $\nu_0 = 560,101 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 0,11350 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_3 = 3,31 \cdot 10^{-4}$, $X_{23} = -1,44 \text{ см}^{-1}$. Из найденной величины B_0 рассчитана длина связи $r(\text{Xe—F}) = 1,997 \pm 0,0015 \text{ \AA}$.

Получен и интерпретирован лазерный спектр КР XeF_2 ⁴⁷. Очень интенсивная полоса при $514,5 \text{ см}^{-1}$ отнесена к симметричному валентному колебанию ν_1 . Совпадение с предсказанный $\nu_1 = 515 \text{ см}^{-1}$ (из составной полосы $\nu_1 + \nu_3$ при 1070 см^{-1} в ИК-спектре XeF_3)⁴⁸ указывает на очень малую ангармоничность колебаний молекулы XeF_2 .

Исследование спектров газообразного и твердого (-193°) XeF_2 в дальней УФ-области ($50 - 160 \text{ эв}$)⁴⁹ дало возможность получить информацию о возбужденных электронных уровнях молекулы и произвести отнесение линий поглощения в области $61 - 73 \text{ эв}$ на основе полуэмпирического расчета.

Большую роль в изучении строения соединений благородных газов, в частности XeF_2 , сыграли рентгеноэлектронная^{50, 51} и фотоэлектронная спектроскопия^{52—54}. Результаты для XeF_2 , полученные этими методами, обсуждены в гл. V.

Для изучения XeF_2 применены также методы ЯМР и ЭПР. В ЯМР ^{19}F измерена зависимость второго момента жесткой решетки XeF_2 от внешнего магнитного поля⁵⁵. Значения параметров магнитного экранирования не согласуются с результатами полуэмпирического расчета⁵⁶. ЭПР γ -облученного XeF_2 исследован при 77°K ⁵⁷. Полученный спектр отнесен к радикалу XeF ; параметры спин-гамильтониана XeF в решетках XeF_2 и XeF_4 ⁵⁸ различаются незначительно. В связи с данными ЭПР интересно отметить, что предполагавшееся образование XeF в газовой фазе^{40, 59—61} пока экспериментально не подтверждено⁶². Расчет, проведенный методом МО ССП, показал, что $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ состояния XeF являются отталкивательными и радикал XeF не должен существовать в газовой фазе в свободном состоянии⁶³.

Изучено отклонение молекулярного пучка XeF_2 в неоднородном электрическом поле⁶⁴. Полученные данные подтвердили структуру $D_{\infty h}$ для этой молекулы. Спектр испускания смеси $\text{Xe} + \text{BF}_3(\text{NaF}, \text{LiF})$ в микроволновом разряде⁶⁵ характеризуется наличием двух групп полос различной интенсивности, отнесенных к XeF_2 : 3510, 2635 и 3080, 2355 \AA .

в. Химические свойства

Поведение XeF_2 в неводных растворителях

Дифторид ксенона растворяется в BrF_3 ⁶⁶, BrF_5 ⁶⁷, HF ⁶⁸, IF_5 ⁶⁹, SO_2 ⁶⁹, CH_3CN ⁷⁰. Растворимость XeF_2 в IF_5 достигает 1538 г на 1000 г IF_5 ⁷¹. Относительно поведения XeF_2 в IF_5 не существует единого мнения⁷²⁻⁷⁴. Наиболее полная картина взаимодействий в системе XeF_2 — IF_5 получена при исследовании диаграмм состояния^{71, 73} (рис. 1). На рис. 1, *б* изображена так называемая «переходная» диаграмма состояния, полученная при температурах до 80°. При 80° происходит необратимый про-

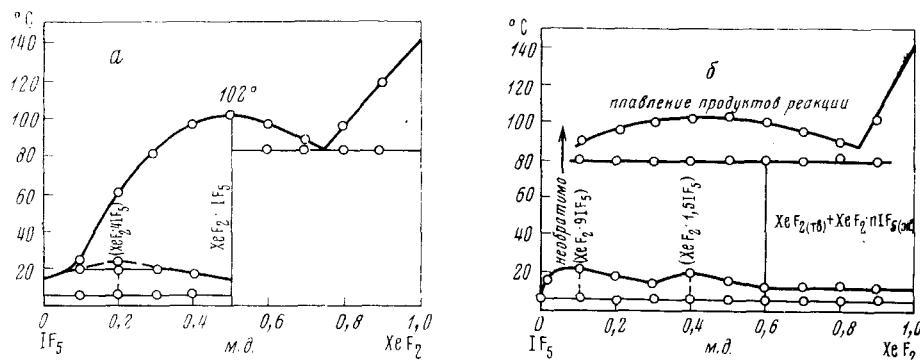


Рис. 1, *а* — Диаграмма состояния системы XeF_2 — IF_5 ; *б* — «переходная» диаграмма состояния системы XeF_2 — IF_5 .

цесс превращения неустойчивых сольватов $\text{XeF}_2 \cdot n\text{IF}_5$ ($n=1,5-9$) в $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$. Попытка⁷⁶ воспроизвести результаты работ⁷²⁻⁷⁴ привела к получению лишь $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$, которое в соответствии с данными спектроскопии КР и рентгеноструктурного анализа представляет собой молекулярное соединение⁷⁶. $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами $a=7,65$; $b=10,94$ Å; пространственная группа $14/m$. Структура (рис. 2) указывает на существование дискретных молекул $\text{XeF}_2(D_{\infty h})$ и $\text{IF}_5(C_{4v})$ ⁷⁷.

Максимальная растворимость XeF_2 в BrF_5 составляет 1893 г на 1000 г пентафторида брома⁷⁸. Дифторид ксенона хорошо растворяется в безводном HF : при —2° растворимость составляет 6,38 молей XeF_2 на 1000 г HF и увеличивается с повышением температуры. Энталпия растворения равна 2,5 ккал/моль. Исследования электропроводности таких растворов, их спектров КР и ЯМР ^{19}F привели к заключению о молекулярной растворимости XeF_2 в HF ⁶⁸. Необычно высока растворимость XeF_2 в 3 HF — NOF ⁷⁹: 73,25 вес. % при 16,8°.

Дифторид ксенона незначительно растворяется в гексафторидах Mo и W . По данным ДТА⁸⁰, в системах XeF_2 — WF_6 и XeF_2 — MoF_6 образуются неустойчивые $\text{XeF}_2 \cdot \text{MoF}_6$ и $\text{XeF}_2 \cdot \text{WF}_6$.

Растворимость XeF_2 в ацетонитриле при 0° равна 16,8 г, при 21° — 32,0 г на 100 см³ растворителя⁷⁰. При температуре кипения ацетонитрил окисляется дифторидом ксенона⁶⁹. XeF_2 растворяется в диметилсульфокисиде (ДМСО) и пиридине, но не растворяется в жидким аммиаке⁶⁹. С дипиридилом XeF_2 образует комплекс $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{Dipy}$ ⁷².

Поведение XeF_2 в различных растворителях исследовано методом ИК-спектроскопии⁸¹. Отмечен сдвиг частоты колебания связи $\text{Xe}-\text{F}$ в длинноволновую область с увеличением донорной силы растворителя, что можно качественно рассматривать как указание на ослабление этой связи.

Смесь XeF_2 и XeF_6 относится к системам с простой эвтектикой⁸².

Окислительно-восстановительные реакции XeF_2

В реакциях окислительного фторирования XeF_2 как с термо-динамической, так и с кинетической точек зрения, казалось бы, не выдерживает конкуренции с такими мощными фторирующими агентами, как молекулярный фтор, фториды кислорода, некоторые фториды галогенов и др. Однако именно «кинетическая пассивность» является достоинством XeF_2 и упрощает проведение реакций окислительного фторирования.

Методом ДТА показано⁸³, что XeF_2 при умерен-

ных температурах взаимодействует со многими элементами: с Mo при -11° , W (21°), Te (16°), S (27°), P (-10°), Ge (-12°), Si (16°), Nb (6°), Ta (22°), Sb (33°), Sn и Ti (28°) и др. Во всех этих реакциях образуются высшие фториды соответствующих элементов. С элементарными бромом и иодом XeF_2 реагирует с образованием BrF_5 и IF_5 . На основании результатов исследования реакций XeF_2 , расчетов значений свободных энергий соответствующих процессов, а также относительной реакционной способности фторидов галогенов⁸⁴, составлен ряд⁸³ относительной фтор-окислительной способности XeF_2 :



Высокую фторирующую активность XeF_2 проявляет и в реакциях с WO_3 (27°), U_3O_8 (67°), Nb_2O_5 (49°), V_2O_5 (26°), KBr (21°), KI (12°), KIO_3 (47°), NaBrO_3 (41°), в результате которых образуются высшие фториды, KBrF_4 , KIF_6 и NaBrO_2F_2 ⁸³. Твердый XeF_2 при 20° взаимодействует с ICl и ICl_3 с образованием IF_5 ⁸⁵. Пентафторид хрома фторирует XeF_2 до XeF_4 при 120° , при 60° образуется смесь $\text{XeCr}_2\text{F}_{10}$ и XeF_4 ⁸⁶.

Качественное исследование окислительной способности фторидов ксенона осуществлено на примере их взаимодействия с UF_4 ⁸⁷. Результаты исследования показали, что наибольшая скорость фторирования наблюдается в случае XeF_6 .

Дифторид ксенона используется в качестве фторирующего агента для получения высших фторидов РЗЭ. При нагревании смеси XeF_2 и

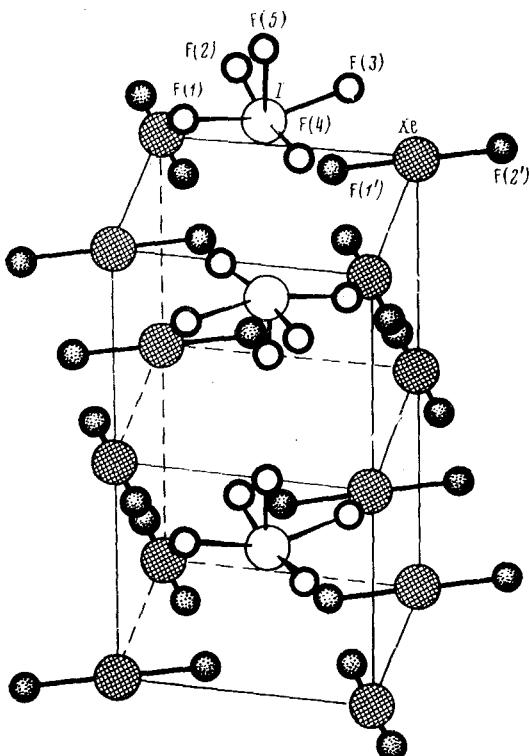


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$.

TbF_3 до $300-350^\circ$ образуется $\text{TbF}_4^{88, 89}$. Реакциями XeF_2 с комплексными фторидами трехвалентных РЗЭ можно получить соединения Ce^{IV} , Pr^{IV} и Tb^{IV} состава $\text{Cs}_3\text{LnF}_7^{90}$.

Представляют интерес окислительные реакции XeF_2 в растворах нейводных растворителей. В ацетонитриле взаимодействие XeF_2 с I_2 , SO_2 и SO_3 протекает с образованием IF_5 , SO_2F_2 и $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, соответственно⁶⁷. Реакции существенно катализируются следами HF и BF_3 , что, вероятно, связано с образованием в растворах катионов XeF^+ и Xe_2F_3^+ ⁶⁷. Исследовано катализитическое влияние некоторых фторокислот на реакции образования BrF_3^{83} ; наблюдаемые константы скорости характеризуют катализическую активность некоторых фторокислот в реакциях XeF_2 с Br_2 в растворах BrF_3 (сек⁻¹) при 19° : 0,0081 (XeF_2), 0,016 ($\text{XeF}_2 + \text{TaF}_5$), 0,045 ($\text{XeF}_2 + \text{SbF}_5$). Порядок возрастания констант скорости в ряду $\text{BrF}_3 < \text{TaF}_5 < \text{SbF}_5$ ($k_{\text{BrF}_3} : k_{\text{TaF}_5} : k_{\text{SbF}_5} = 1 : 2 : 6$) согласуется с относительной акцепторной способностью этих фторидов⁹¹. Реакции XeF_2 с окислами As , P и Sb в BrF_3 приводят к образованию AsF_5 , PF_5 и SbF_5^{66} . В присутствии AsF_5 , BF_3 , PF_5 и TiF_4 дифторид ксенона разлагает ацетонитрил⁹².

Растворы XeF_2 в CCl_4 устойчивы до температуры кипения CCl_4^{93} . В присутствии микролицеств галогенидов элементов V группы XeF_2 взаимодействует с CCl_4 с образованием фреонов, SiCl_4 , Xe и Cl_2 . Взаимодействие XeF_2 с SiCl_4 , TiCl_4 и SnCl_4 приводит к образованию тетрафторидов⁹³; при избытке XeF_2 образуются $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_4$ ($\text{M} = \text{Sn}$, Ti). При непосредственном взаимодействии фторидов образуются $2\text{XeF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$, $2\text{XeF}_2 \cdot \text{HfF}_4^{93}$.

В растворах HF дифторид ксенона взаимодействует с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с образованием ReF_5^{94} . Аналогично можно получить карбонилфториды вольфрама и молибдена⁹⁵. Маршал и Пикок⁹⁶ сообщили о получении карбонилфторидов Re , Mo , Ru , Os взаимодействием XeF_2 с карбонилами и карбонилхлоридами соответствующих металлов. Они получили также двойные карбонилфториды $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{F}_2 \cdot \text{MoF}_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{F} \cdot \text{ReF}_5$, вольфрама, осмия, иридия и родия⁹⁷.

Реакции XeF_2 в водных растворах

Дифторид ксенона хорошо растворяется в воде, однако эти растворы неустойчивы⁹⁸. На молекулярную растворимость XeF_2 указывают данные УФ-спектров⁹⁹ и электропроводности^{100, 101} его водных растворов.

Гидролиз XeF_2 следует первому порядку реакций, константа скорости в чистой воде равна $2,8 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ при 0° и $25 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ при 25° ¹⁰². Энергия активации процесса гидролиза составляет 18,4 ккал/моль¹⁰³. Константа скорости гидролиза XeF_2 в 0,01 M HClO_4 равна $42 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ при 25° ; энергия активации составляет 20,2 ккал/моль¹⁰⁴. Скорость гидролиза XeF_2 в воде минимальна в области $\text{pH } 4-9^{105}$. Гидролиз сильно катализируется основаниями, анионами F^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} и катионами Th^{4+} , Al^{3+} , La^{3+} , Be^{2+} ^{104, 105}. Скорость гидролиза XeF_2 возрастает также с повышением концентрации HF в растворе¹⁰⁶. Результаты, полученные при исследовании гидролиза XeF_2 в нейтральных водных растворах объяснены¹⁰⁴ схемой: $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO} + 2\text{HF}$; $\text{XeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe} + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HF} + \text{O}_2$, нашедшей и экспериментальное подтверждение^{104, 107}.

Водные растворы XeF_2 обладают сильной окислительной способностью. По оценкам³, окислительно-восстановительный потенциал пары XeF_2/Xe в кислой среде $\text{XeF}_{2(\text{водн})} + 2\text{H}^+_{(\text{водн})} + 2e^- \rightarrow \text{Xe}_{(\text{г})} + 2\text{HF}_{(\text{водн})}$ составляет 2,64 в ($\Delta G^\circ_{298} \text{XeF}_{2(\text{в})} = -20,35$ ккал/моль). По другим дан-

ным¹⁰⁸, полученным с использованием уравнения Паузлла и Латимера для водных растворов неэлектролитов, $E^{\circ}_{(\text{XeF}_2/\text{Xe})} = 2,3$ в. В водных растворах XeF_2 удалось окислить бромат-ион, что позволило синтезировать ранее неизвестные перброматы, в частности RbBrO_4^{109} . Дифторид ксенона окисляет также иодаты и хлораты^{110–112}. В щелочных растворах XeF_2 окисляет астатид до перастата¹¹³, Np^{V} и Np^{VI} до Np^{VII} ^{108, 114}.

Реакции XeF_2 с органическими соединениями

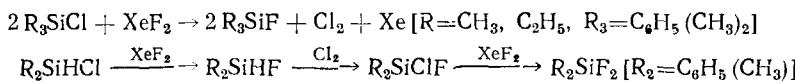
Как известно¹¹⁵, использование элементарного фтора в органической химии очень ограничено и требует специальной техники. Использование других фторирующих агентов, таких как HF , фториды некоторых металлов, межгалоидные соединения, хотя и позволяет получать фторзамещенные соединения, но лишь с небольшим выходом и низкой избирательностью. В последнее время как перспективные фторирующие агенты исследуются фториды ксенона, в особенности XeF_2 .

Дифторид ксенона взаимодействует с избытком бензола в CCl_4 в присутствии небольших количеств HF с образованием фторбензола¹¹⁶ (выход по бензолу 68 %); с замещенными бензолами в CCl_4 или CH_2Cl_2 образуются соответствующие фторбензолы¹¹⁷. Эти исследования^{116, 117} показали, что использование XeF_2 дает возможность замены реакции Бальца — Шимана для получения фторированных ароматических соединений. Превращение осуществляется в одну стадию, что является преимуществом по сравнению с обычным трехступенчатым процессом¹¹⁵.

Исследование реакций XeF_2 с бензолом и его производными методом ЭПР позволило установить образование промежуточных пара-замещенных радикал-катионов полифенилов $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{R}^+$, где $\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ¹¹⁸. На этом основании был сделан вывод, что XeF_2 инициирует генерирование радикал-катионов, в частности из соединений с относительно высоким окислительным потенциалом. Полученные данные удовлетворительно объясняются в рамках механизма¹¹⁹, предполагающего образование промежуточного комплекса и радикал-катиона.

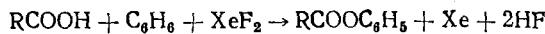
Дифторид ксенона взаимодействует с 1,1-дифенилэтиленом в присутствии HF и $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в качестве катализаторов с образованием 1,2-дифтор-1,1-дифенилэтанов (выход 65—95 %)¹²⁰. Фторирование ароматических соединений осуществляется не только в растворах; XeF_2 легко замещает водород в бензоле и его производных в газовой фазе¹²¹ при 100—200°. По реакции XeF_2 с пентафторфенолом в ацетонитриле выделена перекись пентафторфенила¹²². Этилен взаимодействует с XeF_2 с образованием 1,2-ди- и 1,1,2-трифторэтанов с выходом 35 и 20 % соответственно¹²³. С пропиленом XeF_2 реагирует с образованием многокомпонентной смеси летучих веществ. Пропин устойчив к действию XeF_2 : лишь после 100 дней при комнатной температуре образуется 2,2-дифторпропан (выход 33 %)¹²³.

В ацетонитриле проведены реакции XeF_2 с некоторыми металлоорганическими соединениями, содержащими связи $\text{Si}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{C}$ (аллил), $\text{Si}-\text{O}$ ¹²⁴. С хлорсодержащими соединениями осуществляются реакции замещения



В присутствии XeF_2 осуществляется эффективное оксиацилирование бензола¹²⁵. Оксиацилирование изучено на примере реакций бензола с толуиловой, бензойной кислотой и ее нитро- и фторпроизводными; при

этом образуются соответствующие фенилбензоаты



Энергия активации оксибензоилирования бензола в присутствии XeF_2 составляет 16 ккал/моль¹²⁶. Выход эфиров 50—70 %. В отсутствие бензола карбоновые кислоты в смеси $\text{RCOOH} + \text{XeF}_2 + \text{CCl}_4$ претерпевают декарбоксилирование с образованием углеводородов и их фторпроизводных.

Дифторид ксенона вступает в реакции сольволиза со спиртами; взаимодействие с C_1 — C_4 первичными алифатическими спиртами приводит к образованию альдегидов¹²⁷. Константы скорости окисления уменьшаются по мере увеличения длины углеродной цепи. Прямое фторирование пиридина дифторидом ксенона в газовой фазе при 100° приводит к быстрой полимеризации пиридина¹²⁸. При фторировании жидкого пиридина образуются 2-, 3-, 4-монофторпроизводные с выходом 10 % (по XeF_2), которые затем также полимеризуются. Фторирование 2-фторпиридина позволяет синтезировать все дизамещенные продукты, в основном 2,5-дифторизомер¹²⁸.

3. Тетрафторид ксенона

Основные методы синтеза XeF_4 описаны в предыдущем обзоре¹. Тетрафторид ксенона можно получить термическим, фотохимическим³³, радиационным³⁹ методами, а также действием тлеющего разряда. Синтез сравнительно чистого XeF_4 можно осуществить при 400° и общем давлении смеси ксенона и фтора 7 атм ($\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 5$)¹²⁹. За один час выход XeF_4 достигает 90 %. Очистка XeF_4 от примесей XeF_2 и XeF_6 осуществляется на фторидах металлов за счет различной способности фторидов ксенона к комплексообразованию^{91, 130}. Эффективная очистка XeF_4 достигается также методом газожидкостной хроматографии^{131—133}. Этот метод рекомендован в качестве препаративного метода синтеза чистых индивидуальных фторидов Хе и для их количественного анализа^{132, 133}.

Тетрафторид ксенона при комнатной температуре легко сублимирует. Давление пара над твердым XeF_4 представляется уравнением: $\lg P_{\text{мм}} = -3226,21/T - 0,43434 \lg T + 12,301738$ (2—117°)⁴¹. Плотность переохлажденного жидкого XeF_4 определяют из уравнения $\rho(\text{г}/\text{см}^3) = 3,500 - 4,05 \cdot 10^{-3} t$ (110—50°)⁴².

Теплоемкость XeF_4 измерена в области 5—350° К⁴⁵. Лазерный спектр КР газообразного XeF_4 ⁴⁷ интерпретирован и сравнен со спектром КР твердого XeF_4 . В результате изучения спектров газообразного и твердого (—193°) XeF_4 в дальней УФ-области (50—160 эв)⁴⁹ получены сведения о возбужденных электронных уровнях этой молекулы и произведено отнесение линий поглощения в области 61—73 эв на основе полуэмпирического расчета.

Брандл, Джонс и Баш⁵³ исследовали фотоэлектронный спектр XeF_4 с высоким разрешением при использовании излучения HeI и HeII . Для изучения XeF_4 был применен также метод электронного удара¹³⁴.

Методом ЯМР ^{19}F изучена зависимость второго момента XeF_4 от температуры и внешнего магнитного поля для жесткой решетки и для случая более высоких температур, когда молекулярное движение приводит к некоторому сужению линии поглощения¹³⁵. Найденные значения параметров магнитного экранирования не согласуются с результатами полуэмпирического расчета⁵⁶. Результаты исследования отклонения молекулярного пучка XeF_4 в неоднородном электрическом поле⁶⁴ подтвердили структуру D_{4h} этой молекулы.

Тетрафторид ксенона растворяется в безводном HF^{68} и в жидким $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}^{79}$. Результаты исследования электропроводности растворов XeF_4 и их спектров ЯМР ^{19}F указывают на молекулярную растворимость XeF_4 в HF^{68} , $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}^{79}$ и IF_5^{136} . Результаты, полученные различными авторами для растворов XeF_4 в $\text{IF}_5^{69, 137}$, противоречивы. Наиболее достоверными представляются результаты Бартлета и Сладкого⁷⁶, согласно которым специально очищенный XeF_4 легко растворяется в IF_5 без какого-либо взаимодействия даже в присутствии AsF_5 .

Тетрафторид ксенона взаимодействует⁶⁹ с NH_3 , AsF_3 , $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ с образованием тех же продуктов, что и XeF_2 , но окислительные свойства XeF_4 в этих реакциях более явно выражены. С перфторпропиленом XeF_4 образует перфторпропан; с этиленом образуются 1,2-ди- и 1,1,2-трифторэтаны; циклогексан фторируется до фторциклогексана. С ароматическими соединениями XeF_4 вступает в реакции замещения¹²³: бензол фторируется до фторбензола, толуол — до *o*-, *m*-, *p*-фтортолуолов, фторбензол до *o*-, *m*-, *p*-дифторбензолов, гексафторбензол до перфторциклогексана, перфтор-1,4-циклогексадиена и перфтор-1,3-циклогексадиена. В отличие от реакций XeF_2 , реакции XeF_4 протекают в отсутствие катализатора¹²³.

В результате гидролиза XeF_4 получаются растворы $\text{XeO}_3^{98, 138}$: $3\text{XeF}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 2\text{Xe} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 12\text{HF}$. Вследствие чрезвычайно бурного характера реакции гидролиз проводили^{139, 140} медленным добавлением воды к охлажденному жидким азотом XeF_4 с последующим нагреванием «замороженной» смеси.

Попытка использования XeF_4 для получения растворов Ru^{VIII} из Ru^{VII} не увенчалась успехом¹⁴¹. Испытания на чувствительность к удару и детонационную устойчивость показали, что XeF_4 не взрывоопасен¹⁴². Однако он часто взрывает в смеси с веществами органического происхождения.

4. Гексафторид ксенона

Гексафторид ксенона можно получить нагреванием смеси ксенона и фтора (1:10 или 1:20) при 200—300° в течение 15—17 часов и общем давлении 30—50 атм^{17, 143}. Очистка от XeF_4 наиболее эффективно осуществляется на фториде натрия (см. 1). XeF_6 можно получить также радиационным методом³⁹.

Плотность XeF_6 измерена¹⁴⁴ в широкой температурной области. Выведены уравнения зависимости мольного объема XeF_6 от температуры. Для давления пара XeF_6 найдены следующие аналитические выражения¹⁴⁴: $\lg P_{\text{м.м.}} = -3313,5/T + 12,5923$ (от —19 до 18,65°); $\lg \bar{P}_{\text{м.м.}} = -3093,9/T + 11,8397$ (от 18,65 до 49,23°); $\lg P_{\text{м.м.}} = -6170,88/T - 23,67815 \lg T + 80,77778$ (от 49,38 до 76,85°). Второй вириальный коэффициент определяется соотношением $B = -1,143 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ см}^3/\text{моль}$ ¹⁴⁴. Относительно малая величина B (—955 см³/моль при 73°) указывает на мономерность XeF_6 в газовой фазе; это согласуется с результатами измерения плотности пара XeF_6 при 73° и 494 мм рт. ст.¹⁴⁴, и при 25° и 15 мм рт. ст.¹³. Иная картина наблюдается в жидком гексафториде ксенона. В интервале от температуры плавления XeF_6 (49,48°) до 100° данные спектров КР¹⁴⁵ и значения теплоемкости¹⁴⁴, наряду с необычно высокой энтропией испарения при температуре кипения отчетливо указывают либо на полимеризацию, либо на высокую степень ассоциации в жидкости.

Теплоемкость XeF_6 исследована¹⁴⁴ в интервале температур 5—350° К. Зависимость мольной теплоемкости XeF_6 от температуры показана на рис. 3. Отчетливые максимумы обусловлены фазовыми превращениями

в твердом состоянии. Исследования ¹⁴⁶⁻¹⁵¹ кристаллической структуры XeF_6 , проведенные рентгенографическим и нейтронографическим методами, подтвердили полиморфизм этого соединения и существование четырех кристаллических модификаций (табл. 2).

Наиболее детально изучена структура кубической фазы XeF_6 ^{147, 151}. Рентгенографическое исследование проведено при 93°К на монокристалле.

Основные структурные элементы — тетрагональные пирамиды XeF_5^+ , пять вершин которых заняты атомами фтора. Пирамиды соединены между собой мостиковыми фторид-ионами в тетрамерные и гексамерные кольца (рис. 4), находящиеся в структуре в правых и левых формах; при этом для гексамерных колец наблюдается упорядоченное, а для тетрамерных колец — неупорядоченное чередование энантиоморфных форм. Полимерные кольца трехмерны и имеют почти сферическую форму.

Тетрамер (рис. 4a) представляет собой восьмичленное кольцо, состоящее из четырех ионов XeF_5^+ и четырех ионов F^- . В ионе XeF_5^+ межатомные расстояния составляют (атомы F в вершине

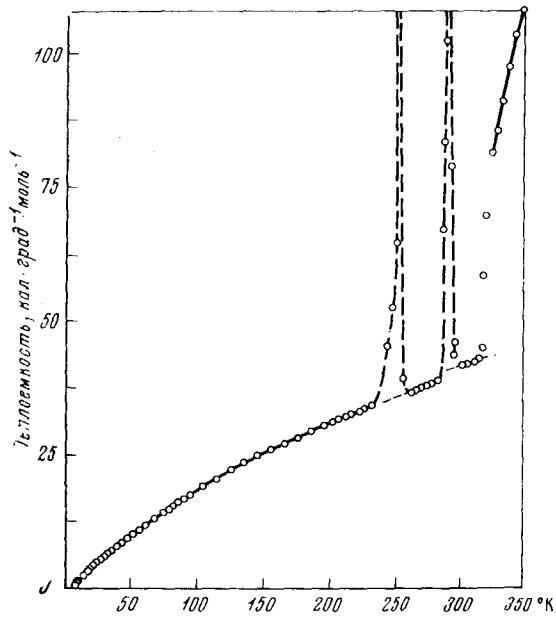


Рис. 3. Температурная зависимость мольной теплоемкости гексафторида ксенона.

обозначены F_a , в базальной плоскости F_b): $\text{Xe}-\text{F}_a=1,83 \text{ \AA}$, $\text{Xe}-\text{F}_b$ (среднее) = 1,84 \AA, F_a-F_b (среднее) = 2,29 \AA, F_b-F_b (среднее) = 2,54 \AA. Средние значения углов $\text{F}_a-\text{Xe}-\text{F}_b=77,2^\circ$, $\text{F}_b-\text{Xe}-\text{F}_b=87,2^\circ$. Мостиковый F-

ТАБЛИЦА 2

Кристаллические модификации XeF_6^{149}

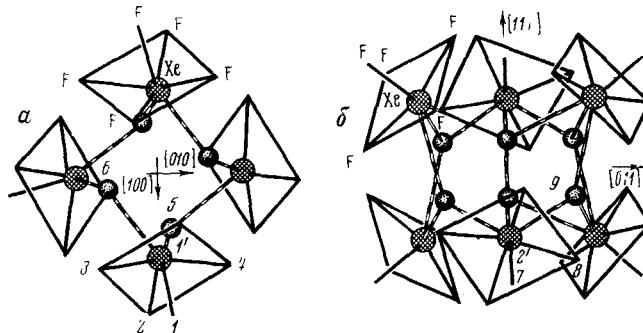
Фаза и температурные пределы существования, °C	Характеристики кристаллической решетки							
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Угол, град	<i>Z</i>	ρ выч $\text{g}/\text{с}^3$	Пространственная группа	Структурный элемент
Моноклинная от 49,48 до 18,65	9,33	10,96	8,95	91,9	2	3,56	$P2_1/m$ или $P2_1$	2 тетрамерных кольца из групп XeF_5^+ и F^-
Ромбическая от 18,65 до -19,35	17,01	12,04	8,57	—	16	3,71	$Pnma$	4 тетрамерных кольца из групп XeF_5^+ и F^-
Моноклинная ниже -19,35	16,80	23,93	16,95	90,7	64	3,825	$P2_1/b$	16 тетрамерных колец из групп XeF_5^+ и F^-
Кубическая от -180 до 49,48	25,06	—	—	—	144	3,73	$Fm\bar{3}c$	24 тетрамерных и 8 гексамерных колец из групп XeF_5^+ и F^-

стоит от одного Xe на 2,23 Å, а от другого на 2,60 Å; угол в мостице 120,7°.

Гексамер (рис. 4, б) представляет собой двенадцатичленное кольцо из шести ионов XeF_5^+ и шести ионов F^- . В XeF_5^+ расстояния равны: $\text{Xe}-\text{F}_a=1,75$ Å, $\text{Xe}-\text{F}_b=1,88$ Å, $\text{F}_a-\text{F}_b=2,33$ Å, $\text{F}_b-\text{F}_b=2,62$ Å. Углы составляют: $\text{F}_a-\text{Xe}-\text{F}_b=80,0^\circ$, $\text{F}_b-\text{Xe}-\text{F}_b=88,3^\circ$. Мостиковый F^- находится на расстоянии 2,56 Å от каждого из Xe; угол в мостице 118,8°.

Полимерность гексафторида ксенона в конденсированных фазах не дает возможности подойти к установлению строения молекулы XeF_6 на основе исследований, например, кристаллической структуры, как это было сделано для XeF_2 и XeF_4 . Проблема строения XeF_6 , поэтому до сих

Рис. 4. а — Структура тетрамерных колец в кристаллической решетке гексафторида ксенона; б — структура гексамерных колец в кристаллической решетке XeF_6 .



пор служит предметом обсуждения, и решение ее, очевидно, следует искать в исследовании газовой фазы, где молекулы XeF_6 мономерны.

Как показали уже первые исследования колебательных спектров¹, XeF_6 отличается от всех известных гексафторидов и, по-видимому, обладает симметрией, отличной от октаэдрической. Привлечению интереса к структуре XeF_6 способствовало также и то обстоятельство, что первый расчет, проведенный в рамках теории валентных связей, предсказал для гипотетической еще тогда молекулы XeF_6 неоктаэдрическую структуру, в то время как в соответствии с полуэмпирическим расчетом по методу МО для XeF_6 предпочтительна симметрия O_h ¹. Обсуждая эти результаты, Дяткина² высказала мнение, что успех теории валентных связей в данном случае был лишь кажущимся, поскольку в расчете были приняты некоторые произвольные допущения.

Пытаясь объяснить это расхождение, а также ранние экспериментальные данные, Гудмен (см.³) высказал гипотезу, согласно которой эти данные вполне совместимы с основным состоянием O_h и низколежащим триплетным состоянием 3T_u , которое может быть термически заселенным при комнатной температуре. Однако измерения магнитной восприимчивости XeF_6 ^{152, 153} показали не зависящий от температуры диамагнетизм; это означает, что во всем изученном интервале температур (т. е. в конденсированных фазах) 3T_u -состояние не заселено. К этому же заключению, распространенному на газовую фазу, привело исследование отклонения молекулярного пучка XeF_6 в неоднородном магнитном поле¹⁵⁴.

Исследование отклонения молекулярного пучка XeF_6 в неоднородном электрическом поле⁶⁴ показало, что XeF_6 обладает структурой с запрещенным по симметрии дипольным моментом.

После первых электронографических исследований^{155, 156}, свидетельствовавших наряду с теоретическими результатами^{157, 158} об отклонении симметрии XeF_6 от октаэдрической, Бартелл и Гевин¹⁶⁰ провели тщательное электронографическое исследование газообразного XeF_6 и обстоятельно обсудили полученные результаты в связи с совокупностью экспериментальных и теоретических данных^{159, 161}.

Результаты исследования ¹⁶⁰ оказались несовместимыми с правильной октаэдрической конфигурацией молекулы XeF_6 , в которой имеются независимые нормальные колебания. Некоторая асимметрия радиального распределения в области связей $\text{Xe}-\text{F}$ указывает на наличие неэквивалентных связей; средняя длина связи $\text{Xe}-\text{F}$ составляет 1,890 Å. Среднеквадратичная амплитуда колебаний для несвязанных атомов фтора $l(\text{F}...-\text{F})=0,07$ Å несколько меньше, чем $l(\text{Xe}-\text{F})=0,08$ Å. Согласно Бартеллу и Гевину ^{160, 161}, электронографические данные указывают либо на искажение октаэдрической конфигурации со смещением атомов фтора до конфигураций с симметрией C_{3v} , или (менее вероятно) C_{2v} , либо

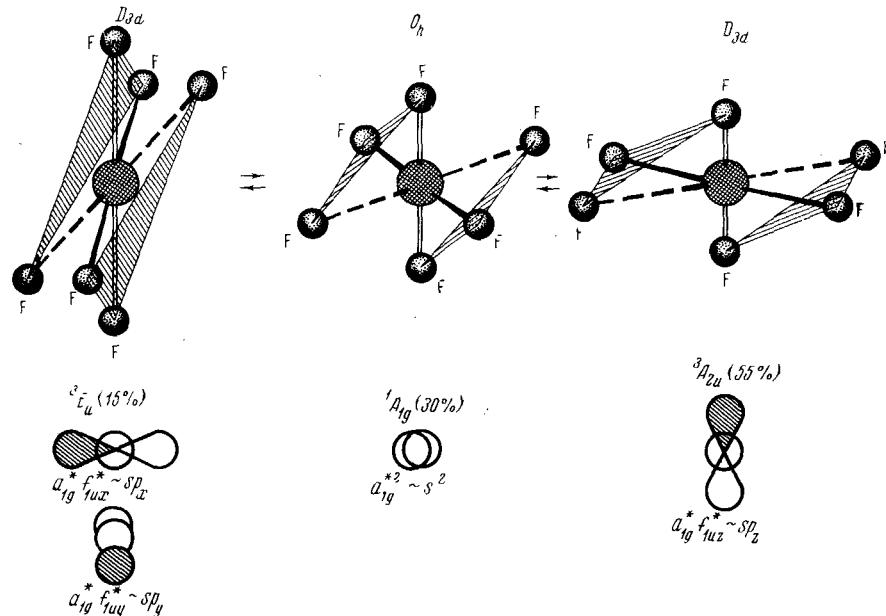


Рис. 5. Электронные изомеры гексафторида ксенона; в скобках — статистические веса изомеров.

на то, что в молекуле XeF_6 осуществляется инверсионное движение (комбинация деформационных колебаний t_{1u} с очень большой амплитудой и t_{1g}) с минимумом энергии при конфигурации с симметрией O_h . Теоретическое рассмотрение ^{159, 161} показало, что в молекуле XeF_6 могут осуществляться условия, при которых проявляется псевдоэффект Яна — Теллера, вызывающий искажение конфигурации O_h в результате деформационного колебания типа t_{1u} (см. ²).

Результаты ранних исследований колебательных спектров XeF_6 ^{1, 162} обсудил Гласс ¹⁶³ и сделал вывод, что основное состояние газообразного XeF_6 имеет симметрию O_h , но необычные электронные свойства влияют на ширину полос.

Гудмен ¹⁶⁴, основываясь на упрощенной электронной модели XeF_6 , выдвинул для объяснения «аномалии» гипотезу электронной изомерии, заключающуюся в том, что газообразный XeF_6 при нормальной температуре представляет собой смесь трех изомеров, отличающихся электронными состояниями и геометрической конфигурацией (рис. 5). Кроме основного состояния $^1A_{1g}$ (O_h), лежащего наиболее низко, осуществляются, за счет эффекта Яна — Теллера, возбужденные состояния

$^3A_{2u}$ (D_{3d}) и 3E_u (D_{3d}), отстоящие от основного соответственно на 450 и 1200 cm^{-1} .

Результаты обширного спектроскопического исследования, проведенного Клаассеном, Гудменом и Кимом¹⁶⁵, интерпретированы в духе гипотезы Гудмена. Авторы измерили спектры газообразного XeF_6 в видимой и УФ-областях, спектры КР в интервале от температуры кипения XeF_6 (76°) до 150° , ИК-спектр и спектр КР в аргоновой матрице при 4°K , а также воспроизвели измеренный ранее¹⁶² ИК-спектр газообразного XeF_6 .

Характер температурной зависимости спектров в видимой и УФ-областях, по мнению авторов¹⁶⁵, подтверждает гипотезу Гудмена. С использованием данных, полученных при $298,1$, $323,6$ и $365,6^\circ\text{K}$, и вычисленных по Гудмену статистических весов трех изомеров, построены три спектральные кривые; таким образом, измеренный при каждой из этих температур спектр разложен на три не зависящих от температуры спектра. Отнесение частот в этих спектрах в работе¹⁶⁵ не приведено.

На основании лазерных спектров КР и их температурной зависимости сделано заключение, что газообразный XeF_6 состоит из двух или более видов, относительное содержание которых есть функция температуры. Интерпретация ИК- и КР-спектров, основанная на гипотезе электронной изомерии, привела к удовлетворительному, по мнению авторов¹⁶⁵, отнесению полос к переходам в изомерах или между изомерами.

Отмечена значительная зависимость ИК-^{165, 166} и КР-¹⁶⁵ спектров матрично изолированных молекул XeF_6 от предварительной термической обработки образца. Обсужден вопрос о псевдо-вращении в твердом состоянии¹⁶⁷.

Методом ЯМР ^{19}F изучена зависимость второго момента поликристаллического XeF_6 от температуры и внешнего поля¹⁶⁸. Найденные значения параметров магнитного экранирования сравнены с соответствующими значениями для UF_6 , PuF_6 , OsF_6 , PtF_6 , MoF_6 .

Растворимость XeF_6 в безводном HF также обнаруживает аномалию по сравнению с другими гексафторидами¹⁶⁹. При комнатной температуре растворимость составляет (в молях на 1000 g HF): MoF_6 1,50, WF_6 3,14, UF_6 0,49, ReF_6 1,75, OsF_6 0,97, XeF_6 8,6. Данные измерений электропроводности и спектров КР растворов указывают на молекулярную растворимость всех перечисленных гексафторидов, за исключением XeF_6 . Аномально высокая электропроводность XeF_6 в HF указывает на сильную ионизацию в растворе. Растворимость XeF_6 в BrF_5 составляет ~ 11 молей на 1000 g BrF_5 при 25° ¹⁷⁰.

Гидролиз XeF_6 протекает с образованием трехокиси ксенона⁹⁸: $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$. Наиболее просто и безопасно гидролиз можно осуществить с использованием аргона или гелия в качестве носителя^{171, 172}, а также при температуре жидкого азота.

5. Комплексные соединения фторидов ксенона

За годы, прошедшие со времени открытия соединений благородных газов, исследования взаимодействия этих соединений, в особенности фторидов ксенона, с фторокислотами и фторососнованиями получили широкое развитие.

Подробно исследована¹⁷³ система XeF_2 — SbF_5 . Диаграмма плавкости этой системы изображена на рис. 6. Значительное переохлаждение (до 100°) образцов в области составов $0,1$ — $0,3 \text{ м. д.}$ по XeF_2 объяснено⁷⁵ образованием XeF и XeF^+ . Подтверждением протекания такого рода процессов может служить наличие спектра ЭПР растворов $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ в SbF_5 ¹⁷⁴.

Исследованы двойные системы $\text{XeF}_2\text{--TaF}_5$ ¹⁷⁵, $\text{XeF}_2\text{--NbF}_5$ ¹⁷⁵, $\text{XeF}_2\text{--VF}_5$ ¹⁷⁶. В системе $\text{XeF}_2\text{--TaF}_5$ образуются $\text{XeF}_2\cdot\text{TaF}_5$ и $\text{XeF}_2\cdot2\text{TaF}_5$, в системе $\text{XeF}_2\text{--NbF}_5$ только $\text{XeF}_2\cdot2\text{NbF}_5$, в системе $\text{XeF}_2\text{--VF}_5$ только $\text{XeF}_2\cdot\text{VF}_5$ ^{176, 177}. Сообщено также о получении $\text{XeF}_2\cdot\text{NbF}_5$ ¹⁷⁸.

Система $\text{XeF}_2\text{--UF}_6$ ¹⁷⁹ представляет собой смесь с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидким состоянии и с кристаллизацией $\text{XeF}_2\cdot\text{UF}_6$ без образования твердых растворов. Степень диссоциации $\text{XeF}_2\cdot\text{UF}_6$ в области температуры плавления (120°) не превышает 20 %. Давление диссоциации на составляющие компоненты определяется зависимостью $\lg P_{\text{м.м.}} = 9,30 - 2171/T$ ($20 - 100^\circ$)¹⁸⁰. Энталпия диссоциации $\text{XeF}_2\cdot\text{UF}_6$ не зависит от температуры и составляет 18,6 ккал/моль, энталпия плавления — 3,5 ккал/моль.

Из растворов XeF_2 и пентафторидов благородных металлов в BrF_5 выделены $\text{XeF}_2\cdot\text{RuF}_5$, $2\text{XeF}_2\cdot\text{RuF}_5$, $\text{XeF}_2\cdot2\text{RuF}_5$, $\text{XeF}_2\cdot\text{IrF}_5$, $2\text{XeF}_2\cdot\text{IrF}_5$, $\text{XeF}_2\cdot2\text{IrF}_5$, $\text{XeF}_2\cdot\text{PtF}_5$, $\text{XeF}_2\cdot\text{OsF}_5$, $2\text{XeF}_2\cdot\text{OsF}_5$ и $2\text{XeF}_2\cdot\text{AsF}_5$ ¹³⁰. Сообщение³⁴ об образовании устойчивого $\text{XeF}_2\cdot\text{AsF}_5$ впоследствии не подтвердилось¹³⁰. При 20° разлагается и $\text{XeF}_2\cdot\text{OsF}_5$ ¹³⁰; при этом выделяется гексафторид осмия: $3(\text{XeF}_2\cdot\text{OsF}_5) \rightarrow 2\text{XeF}_2\cdot\text{OsF}_5 + 2\text{OsF}_6 + \text{Xe}$. Эту реакцию Бартлет рассматривает как внутримолекулярную реакцию с переносом электрона и промежуточным образованием радикала XeF в твердой фазе.

Взаимодействие XeF_2 с MnF_2 приводит к образованию парамагнитного комплекса XeMnF_6 с эффективным магнитным моментом $3,86 \mu_B$ ¹⁸¹, что указывает на четырехвалентность Mn в соединении.

Тетрафторид ксенона взаимодействует в растворах BrF_3 с PBr_5 , As_2O_3 и Sb_2O_3 с образованием соответствующих пентафторидов¹⁸². Только недавно было надежно установлено, что XeF_4 взаимодействует с фторокислотами: при растворении XeF_4 в SbF_5 при 50° образуются $\text{XeF}_4\cdot2\text{SbF}_5$ ¹⁸³ и $\text{XeF}_4\cdot\text{SbF}_5$ ¹⁸⁴.

При восстановлении XeF_6 тетрафторидом урана получен, кроме XeF_4 и UF_6 , также и $\text{XeF}_6\cdot\text{UF}_5$ ^{185, 186}. Это соединение можно получить и смешением XeF_6 и UF_5 . Магнитная восприимчивость $\text{XeF}_6\cdot\text{UF}_5$ подчиняется закону Кюри — Вейсса в интервале температур от -183 до 17° , константа Вейсса равна 55° , эффективный магнитный момент составляет $1,57 \mu_B$, что подтверждает пятивалентность урана в комплексе.

В системе $\text{Xe—F}_2\text{—PtF}_5$ при давлении фтора 80 atm и $180 - 220^\circ$ образуются XePtF_{11} и $\text{Xe}_2\text{PtF}_{17}$ ¹⁸⁷. Магнитная восприимчивость XePtF_{11} подчиняется закону Кюри — Вейсса в области температур от -183 до 18° , константа Вейсса равна 35° , эффективный магнитный момент XePtF_{11} равен $1,97 \mu_B$ ¹⁸⁷.

В условиях, наиболее благоприятных для образования XeF_6 , фторированием при 400° смеси AuF_3 и XeF_2 в мольном отношении 1:6 синтезирован комплекс пятивалентного золота $2\text{XeF}_6\cdot\text{AuF}_5$ ¹⁸⁸; это показывает,

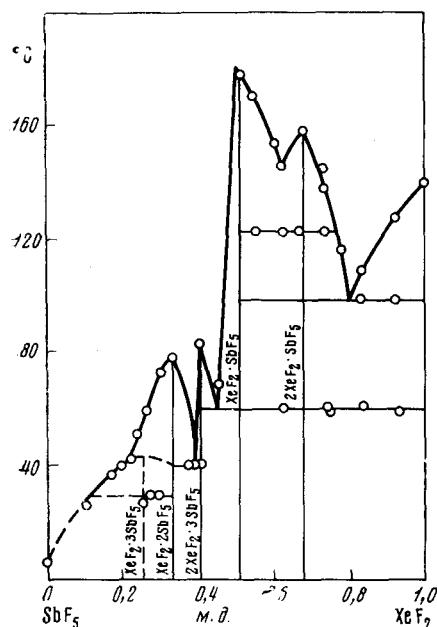


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $\text{XeF}_2\text{—SbF}_5$

вает на четырехвалентность Mn в соединении.

Тетрафторид ксенона взаимодействует в растворах BrF_3 с PBr_5 , As_2O_3 и Sb_2O_3 с образованием соответствующих пентафторидов¹⁸². Только недавно было надежно установлено, что XeF_4 взаимодействует с фторокислотами: при растворении XeF_4 в SbF_5 при 50° образуются $\text{XeF}_4\cdot2\text{SbF}_5$ ¹⁸³ и $\text{XeF}_4\cdot\text{SbF}_5$ ¹⁸⁴.

При восстановлении XeF_6 тетрафторидом урана получен, кроме XeF_4 и UF_6 , также и $\text{XeF}_6\cdot\text{UF}_5$ ^{185, 186}. Это соединение можно получить и смешением XeF_6 и UF_5 . Магнитная восприимчивость $\text{XeF}_6\cdot\text{UF}_5$ подчиняется закону Кюри — Вейсса в интервале температур от -183 до 17° , константа Вейсса равна 55° , эффективный магнитный момент составляет $1,57 \mu_B$, что подтверждает пятивалентность урана в комплексе.

В системе $\text{Xe—F}_2\text{—PtF}_5$ при давлении фтора 80 atm и $180 - 220^\circ$ образуются XePtF_{11} и $\text{Xe}_2\text{PtF}_{17}$ ¹⁸⁷. Магнитная восприимчивость XePtF_{11} подчиняется закону Кюри — Вейсса в области температур от -183 до 18° , константа Вейсса равна 35° , эффективный магнитный момент XePtF_{11} равен $1,97 \mu_B$ ¹⁸⁷.

В условиях, наиболее благоприятных для образования XeF_6 , фторированием при 400° смеси AuF_3 и XeF_2 в мольном отношении 1:6 синтезирован комплекс пятивалентного золота $2\text{XeF}_6\cdot\text{AuF}_5$ ¹⁸⁸; это показывает,

что XeF_6 способствует стабилизации высших степеней окисления элементов. При взаимодействии значительного избытка XeF_6 с CrF_2 при 120° получен $\text{XeF}_6 \cdot \text{CrF}_4$ ¹⁸⁹. Окисление Cr^{II} до Cr^{IV} подтверждено измерениями магнитной восприимчивости: эффективный магнитный момент составляет 2,76 μ_B . Было сообщено также о получении $\text{XeF}_6 \cdot \text{CrF}_4$ реакцией XeF_6 с CrF_5 ¹⁸⁹, хотя, исходя из известных свойств XeF_6 и CrF_5 , восстановление Cr^{IV} трудно объяснить.

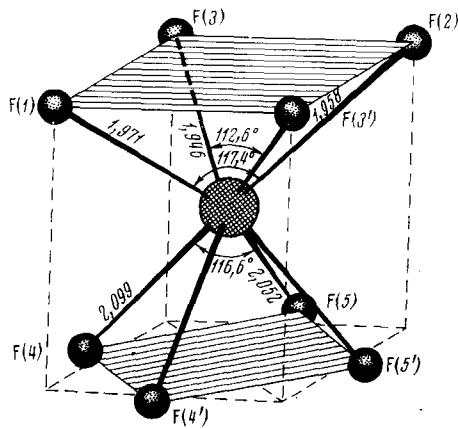


Рис. 7

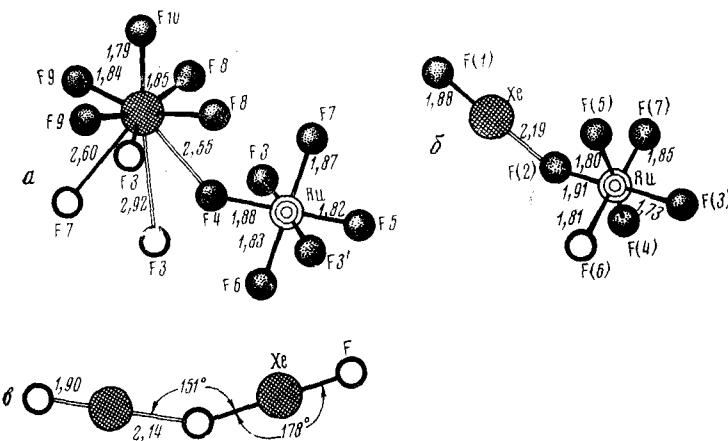


Рис. 8

Гексафторид ксенона выступает в качестве фторокислоты в реакциях с фторидами щелочных металлов¹⁹⁰, NOF ¹⁹¹ и NO_2F ^{4, 192}; при этом образуются M_2XeF_8 ($\text{M} = \text{Cs, Rb, K, Na}$) и MXeF_7 ($\text{M} = \text{Cs, Rb}$), $2\text{NOF} \cdot \text{XeF}_6$ и $\text{NO}_2\text{F} \cdot \text{XeF}_6$. Рентгеноструктурное исследование¹⁹³ $2\text{NOF} \cdot \text{XeF}_6$ показало наличие в кристаллической решетке групп NO^+ и XeF_8^{2-} ; $a = 8,914$, $b = 5,945$, $c = 12,83 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{выч.}} = 3,354 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $Pnma$. Структура XeF_8^{2-} приведена на рис. 7.

Представляют интерес реакции фторидов ксенона, в которых они выступают в качестве фторооснований — доноров фторид-ионов. К настоящему времени синтезированы комплексные соединения дифторида ксенона: $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_4$ ($\text{M} = \text{Sn}^{193}$, $\text{Ti}^{193, 194}$, Zr^{193} , Pd^{195} , Mn^{181}), $4\text{XeF}_2 \cdot \text{PdF}_4^{195}$, $3\text{XeF}_2 \cdot \text{PdF}_4^{195}$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{PdF}_4^{195}$, $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{PdF}_4^{195}$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{As}^{130}$, Sb^{173} ,

$\text{Ta}^{175, 178}$, Nb^{178} , V^{177} , $\text{I}^{71, 76}$, $\text{Os}^{130, 178}$, Ir^{178} , Pt^{130} , Ru^{130} , $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{Sb}^{173}$, Ta , $\text{Nb}^{175, 178}$, Br^{78} , Ir , Ru^{130}), $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{As}^{34, 130}$, Sb^{173} , $\text{Os}^{130, 178}$, Ir , Ru^{130}), $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{U}^{179}$, Mo , W^{80}), $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4^{196, 197}$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4^{198}$; тетрафторида ксенона: $\text{XeF}_4 \cdot \text{SbF}_5^{184}$, $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5^{183, 184}$, гексафторида ксенона: $2\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}^{199}$, Sn^{200} , Pd^{195}), $4\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}^{199}$, Sn^{200} , Pd^{195} , Mn^{201}), $\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}^{199}$, Pd^{195} , Cr^{189}), $\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{As}^{91, 200}$, Sb^{170} , Ir^{190} , Ta^{201} , Ru^{91} , Pt^{187} , U^{185}) $2\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{P}^{202}$, $\text{As}^{91, 202}$, V^{203} , Ta^{201} , Pt^{187} , Au^{188}); причем, способность фторидов ксенона к отдаче фторид-ионов уменьшается в ряду: $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$.

Проведены рентгеноструктурные и спектральные исследования ряда комплексных соединений фторидов ксенона, что дало возможность подойти к пониманию их структуры.

Пикок с сотр.²⁰⁴ провели рентгеноструктурное исследование $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ и, хотя формально представили комплекс в ионной форме $(\text{XeF}_2^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$, но приписали связям в нем ковалентный характер. Рентгеноструктурное исследование $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$, осуществленное Бартлетом с сотр.²⁰⁵, привело к противоположному выводу: структура $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$, построена из катионов Xe_2F_3^+ и анионов AsF_6^- . Как видно из рис. 8, катион Xe_2F_3^+ имеет плоскую V-образную конфигурацию с мостиковым атомом фтора.

Сладки, Буллинер и Бартлет¹³⁰ исследовали спектры КР соединений XeF_2 с пентафторидами благородных металлов и провели расчет нормальных колебаний $\text{XeF}_2 \cdot \text{IrF}_5$ для случаев сильного и слабого взаимодействия ионов XeF_2^+ и IrF_5^- . На основании сопоставления расчетных и экспериментальных частот для ионной и мостиковой моделей они сделали вывод о возможности описания соединений $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ и $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$ в рамках ионной модели. Приближенный расчет $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ с использованием частот валентных колебаний $\text{Sb}-\text{F}$ аниона $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ и «частотных» формул для линейной трехатомной несимметричной молекулы также показал, что наилучшему соответствуя наблюдаемого и расчетного спектров отвечает ионная структура²⁰⁶. Нарушение правил отбора для молекул с симметрией O_h , наблюдающееся в колебательных спектрах комплексных фторидов ксенона, не может поколебать правильность представлений о ионном строении соединений и объяснено, предположительно, понижением симметрии аниона в кристаллической решетке^{180, 267}. Рентгеноструктурные исследования подтвердили вывод о ионном строении этих веществ.

В табл. 3 наряду с молекулярными постоянными простых соединений ксенона приведены экспериментальные значения колебательных частот катионов некоторых комплексов фторидов ксенона, а в табл. 4 — кристаллографические свойства этих соединений. Структура типичных соединений показана на рис. 8—10.

Из данных табл. 3 видно, что в соединениях, содержащих катион XeF_2^+ , частота колебания концевой связи $\text{Xe}-\text{F}$ смещается в длинноволновую область спектра. Это смещение объяснено полуэмпирическим расчетом по простому методу МО ЛКАО²¹², который привел к следующему ряду энергий связи ксенон — фтор (в ккал/моль): $\text{XeF}_2^+ (\sim 50) > \text{XeF}_2 (\sim 30) > \text{XeF} (< 10)$; следовательно, в случае ионного соединения частота колебания связи $\text{Xe}-\text{F}$ должна быть выше, чем у XeF_2 , что и наблюдается экспериментально. Поскольку частота колебания связи $\text{Xe}-\text{F}$ прямо зависит от силы фторокислоты, она может служить критерием относительной акцепторной способности фторокислот в реакциях с XeF_2 ²¹²: $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}) > \text{SbF}_5 > (\text{Ir}_2\text{F}_{10}) > \text{PtF}_5 > \text{IrF}_5 > (\text{Ta}_2\text{F}_{10}) > \text{RuF}_5 > \text{TaF}_5 > (\text{Nb}_2\text{F}_{10}) > \text{TiF}_4 > \text{SnF}_4 > \text{SO}_3\text{F} > \text{CF}_3\text{COO} > \text{IF}_5$.

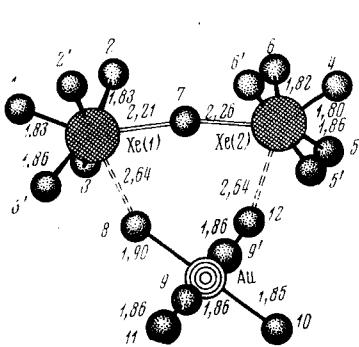


Рис. 9. Кристаллическая структура $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+ \text{AuF}_6^-$.

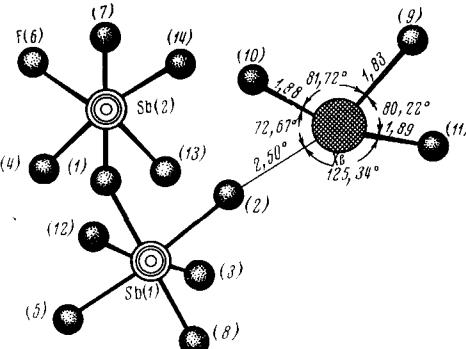


Рис. 10 Кристаллическая структура $\text{XeF}_3^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

Рюдигер и Мейнерт²²⁶ показали возможность применения метода МО в приближении Хюккеля для расчета комплексных соединений XeF_2 и получили удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных для солей XeF^+ и Xe_2F_3^+ .

Б. Кислородсодержащие соединения ксенона

1. Оксифториды ксенона

Окситетрафторид ксенона можно получить контролируемым гидролизом XeF_6 или реакцией XeF_6 с двуокисью кремния^{1, 98}; очистка от XeF_6 осуществляется на фториде натрия.

При комнатной температуре XeOF_4 — бесцветная прозрачная жидкость. Плотность жидкого XeOF_4 определяется соотношением $\rho_{\text{г}/\text{см}^3} = 3,168 - 0,0032 t$ ²²⁷. На основании близости спектров КР XeOF_4 и раствора XeOF_4 в HF сделан вывод²²⁸ о молекулярной растворимости XeOF_4 в HF. Изучение изменения формы пика валентного колебания Xe—O в зависимости от разбавления раствора XeOF_4 в HF привело к заключению о молекулярной ассоциации в жидком XeOF_4 ²²⁹.

Физические свойства XeOF_4 довольно основательно изучены еще на ранней стадии исследований¹ и приведены в табл. 5. Структура квадратной пирамиды (см. табл. 3) подтверждена данными микроволнового спектра²³³; согласно этим данным, расстояния Xe—O и Xe—F в молекуле XeOF_4 равны соответственно 1,703 и 1,900 Å, а угол O—Xe—F составляет 91,8°. Результаты электронографического исследования газообразного XeOF_4 ²³⁴ привели к следующим величинам: $r(\text{Xe—O}) = 1,7109$ Å, $r(\text{Xe—F}) = 1,9010$ Å, а угол O—Xe—F = 91°. Согласие между двумя методами удовлетворительное.

Получены спектры КР газообразного⁴⁷ и жидкого²³⁵ XeOF_4 . Интерпретированы ИК- и КР-спектры XeOF_4 ⁴⁷ (табл. 3).

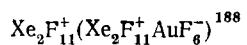
Спектр ЯМР ^{17}O XeOF_4 ²³⁶ имеет вид триплета с интенсивным центральным пиком шириной 130 Гц и двумя симметричными боковыми пиками шириной по 110 Гц. Анализ интенсивностей показал, что боковые линии обусловлены взаимодействием ^{17}O с ^{129}Xe , а основная — взаимодействием ^{17}O с остальными изотопами ксенона. Химический сдвиг ^{17}O (относительно H_2^{17}O) равен 313 м. д. Константа спин-спинового взаимодействия (^{129}Xe — ^{17}O) составляет 629 Гц. Продолжены исследования

ТАБЛИЦА 3

Молекулярные постоянные соединений ксенона

Соединение, ссылки на литературу	Симметрия	Колебательные частоты ²⁰⁸ и их отнесение		Длина связи, Å		Силовая постоянная	
		$\nu_{\text{Xe-F}}^{**}$	δ_{F}^{**}	Xe—F	Xe—O	K_{F}^{**}	K_{O}^{**}
XeF_2^{47*}	$D_{\infty h}$	КР (г)—514,5 (ν_1); ИК (г)—555 (ν_3)	КР (г)—213,2 (2) (ν_2)	1,98		2,694	
XeF^+	$C_{\infty v}$	КР (тв)—615, 617; ИК (тв)—615;	КР (тв)—141, 180 (F—Xe . . . F)	1,84		3,68	
$(\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-)^{209-211}$		КР (тв)—337, 388 (Xe . . . F);					
$\text{XeF}^+(\text{XeF}^+\text{IrF}_6^-)^{130}$		КР (тв)—608, 602		1,88		3,59	
$\text{XeF}^+(\text{FXeOSO}_2\text{F})^{211}$		КР (тв)—539, 532, 527	КР (тв)—239 (O XeF)	1,94	2,15	2,85	
$\text{XeF}^+(\text{2XeF}^+\text{SnF}_6^{2-})^{212}$		ИК (тв)—585				3,35	
Xe_2F_3^+	C_{2v}	КР (тв)—582, 591, 420 (Xe . . . F); ИК (тв)—617, 584, 572, 440 (Xe . . . F)	КР (тв)—161, 171, 179, 255 (F—Xe . . . F)	1,90			
$(\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{SbF}_6^-)^{209-211}$							
XeF_4^{47}	D_{4h}	КР (г)—591, 3 (ν_1); 524 (ν_5); ИК (г)—586 (2) (ν_6)	КР (г)—218 (ν_3); ИК (г)—291 (ν_2); 161 (2) (ν_7)	1,94		2,829	
$\text{XeF}_3^+(\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-)^{213}$	C_{2v}	КР (тв)—645, 613, 569 ИК (г)—619 (f_{1u}); ИК (тв)—624 (f_{1u})	КР (тв)—290, 275 (F—Xe . . . F)	1,83—1,88			
	O_h	КР (г)—613 (a_{1g}), 509 (e_g)	ИК (тв)—252 (f_{2u})	1,75—1,88			
XeF_6^{165}	D_{3d} ($^3A_{2u}$)	ИК (тв)—630 (a_{2u}), 506 (e_u) КР (г)—582 (a_{1g}), 509 (e_g)	ИК (тв)—302 (e_u), 326 (a_{2u}) КР (г)—69 (e_g), 102 (a_{1g})				
	D_{3d} (3E_u)	ИК (г)—599 (a_{2u}), 520 (e_u) КР (г)—582 (a_{1g}), 509 (e_g)	ИК (тв)—352 (a_{2u}), 365 (e_u)				
$\text{XeF}_5^+(\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-)^{170}$		ИК (тв)—582, 550, 420					
$\text{XeF}_6^+(\text{XeF}_5^+\text{BF}_4^-)^{184}$	C_{4v}	КР (тв)—650—680, 585—630, 600—640, 640—670		1,80—1,85			

А. Б. Нейдлинг и В. Б. Соколов



		КР (тв) — 661, 600, 593, 400			КР (тв) — 356, 290, 111, 58			1,80—1,86				
		Вид спектра	** $\nu_{\text{Xe-F}}$	** $\nu_{\text{Xe-O}}$	** δ_{F}	** δ_{O}						
XeOF ₂ ^{139, 208}	C_{2v}	ИК (тв)	520, 490	747	213(2)	(327)	1,95	1,76				
XeO ₂ F ₂ ²¹⁴	C_{2v}	ИК (тв) КР (тв)	585(ν_8) 537(ν_2)	848(ν_1), 905(ν_8) 850(ν_1), 882(ν_8)	317(ν_8) 315(ν_8)224(ν_5) 205(ν_4)	324(ν_7) 350(ν_3)	1,93	1,75				
XeO ₂ F ⁺ (XeO ₂ F ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻) ²¹⁵		КР (тв)	595	865, 924								
XeO ₃ F ₂ ²¹⁶	D_{3h}	КР, ИК (тв) КР (тв) ИК (тв)	567, 4(ν_2) 631, 7(ν_3)	894(2)(ν_5) 806, 7(ν_1)	318(2)(ν_6); (190)(2)(ν_7) 375, 4(ν_4)	361(2)(ν_8)	(1,94)	(1,73)	2,69	6,67		
XeOF ₄ ⁴⁷	C_{4v}	ИК, КР (г) КР (г)	609(2)(ν_7) 576, 9(ν_2) 543(ν_5)	926, 3(ν_1) 225(ν_4)	285, 9(ν_3)219(ν_6) 161(2)(ν_8)	362(2)(ν_8)	1,90	1,71	2,964	6,672		
XeF ₂ · XeOF ₄ ¹⁹⁸		КР (тв)	494(XeF ₂), 573, 532	903	254, 188, 125	378						
XeOF ₃ ⁺ (XeOF ₃ ⁺ SbF ₆ ⁻) ²¹³	C_{2v}	КР (тв)	633, 621, 583	944		365, 341 (O—Xe—F)	1,86	1,70				
XeO ₃	C_{3v}	ИК (г)		833(2)(ν_3), 780(ν_1)		344(ν_2)317(2)(ν_4)		1,76		5,66		
XeO ₃ F ⁻ (KXeO ₃ F) ²¹⁷	C_{3v}	ИК, КР (тв)	257(ν_3)	781(ν_1), 822(2)(ν_4)	222(2)(ν_6) (O—Xe—F)	358(ν_2), 315(2)(ν_5)	2,36	1,75—1,79		5,48		
XeO ₄ ^{218, 219}	T_d	ИК (г) КР (тв)		879, 2(3)(ν_3) 867(3)(ν_3); 767(ν_1)		305, 7(3)(ν_4) 303(3)(ν_1), 277(2)(ν_2)		1,736		6,28		
										6,40		

Примечание: * Спектры КР комплексных соединений XeF₂ исследованы в работах^{136, 206, 209, 211}; ИК-спектры — в работах^{206, 209, 210, 220}; ** ν , δ — соответственно валентные и деформационные колебания; К — силовая постоянная основного валентного колебания. В таблице приняты следующие сокращения: ИК (г), ИК (тв) — ИК-спектр газообразного, твердого вещества; КР (г), КР (тв) — спектр комбинационного рассеяния газообразного, твердого вещества. Числа в скобках — степень вырождения колебания.

ТАБЛИЦА 4

Некоторые свойства комплексных соединений фторидов ксенона

Соединение	Метод синтеза	Темпера- тура плавления °С	Решетка (°С)	Характеристика							Структура	Ссылка на Ли- тера- туру
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	угол β , град	<i>Z</i>	$\sigma_{\text{выч.}}$ э/см^3	Про- странст- венная группа		
$\text{XeF}_2 \cdot \text{RuF}_5$	$\text{XeF}_2 + \text{RuF}_5$, 120°	110—111	Моноклинная	7,991	11,086	7,250	90,68	4	3,78	$P2_1/n$	$\text{XeF}^+\text{RuF}_6^-$	221
$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$	$\text{XeF}_2 + \text{SbF}_5$	79—80	Моноклинная	8,07	9,55	7,33	105,8	2	3,69	$P2_1$	$\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	204
$\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$	$\text{XeF}_2 + \text{IF}_5$	102	Тетрагональная	7,65	—	10,94	—	4	4,06	$I4/m$	$\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$	77
$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$	$\text{XeF}_2 + \text{XeF}_4$		Моноклинная	6,64	7,33	6,40	92,40	4	4,02	$P2_1/c$	$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$	197
$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4$	$\text{XeF}_2 + \text{XeOF}_4$	29	Тетрагональная	7,56	—	11,36	—	4	—	$I4/m$	$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4$	198
		99—100	Моноклинная (20)	15,443	8,678	20,888	90,43	12	—	$I2/a$		
$2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$	$\text{XeF}_2 + \text{AsF}_5$ (в BrF_5)		Тригональная (50)	8,68	—	10,70	—	3	—		$\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$	198
$\text{XeF}_4 \cdot \text{SbF}_5$	$(\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5) + \text{XeF}_4$	109—113	Моноклинная	5,50	15,50	8,95	102,9	4	3,81		$\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-$	213
$\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$	$\text{XeF}_4 + \text{SbF}_5$	81—83	Триклинная	8,237	9,984	8,004	112,59 (α)72,54 (γ)117,05	2	3,98			
										$P\bar{1}$	$\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	222
$\text{XeF}_6 \cdot \text{RuF}_5$	$(\text{XeF}_2 \cdot \text{RuF}_5) + \text{F}_2$, 350°С		Ромбическая	16,771	8,206	5,617	—	4	3,79	$Pnma$	$\text{XeF}_5^+\text{RuF}_6^-$	221
$\text{XeF}_6 \cdot \text{PtF}_5$	$\text{Xe} + \text{F}_2 + \text{PtF}_5$, 200°	100	Ромбическая	8,16	16,81	5,73	—	4	4,52	$Pmnb$	$\text{XeF}_5^+\text{PtF}_6^-$	223
$\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$	$\text{XeF}_6 + \text{AsF}_5$ (в BrF_5)	—	Моноклинная	5,886	16,564	8,051	91,57	4	—	$P2_1/c$	$\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$	198
$\text{XeF}_6 \cdot \text{UF}_5$	$\text{XeF}_6 + \text{UF}_5$	—	Ромбическая	9,39	19,86	8,41	—	8	4,70	Pcc		186
$2\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$	$\text{XeF}_6 + \text{AsF}_5$	—	Моноклинная	15,63	8,96	8,37	91,5	4	—		$\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{AsF}_6^-$	198
$2\text{XeF}_6 \cdot \text{AuF}_5$	$\text{XeF}_2 + \text{AuF}_3 + \text{F}_2$, 400°	145—150	Ромбическая	9,115	8,542	15,726	—	4	4,24	$Pnma$	$\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{AuF}_6^-$	224
$2\text{XeF}_6 \cdot \text{PdF}_4$		—	Ромбическая	9,346	12,786	9,397	—	4	3,91	$Pca2_1$	$[\text{XeF}_5^+]_2[\text{PdF}_6^{2-}]$	225
		65	Моноклинная (20)	15,436	6,846	17,241	93,42	4	—			
$2\text{XeF}_6 \cdot \text{XeF}_2 \cdot 2\text{AsF}_5$	$\text{XeF}_6 + \text{AsF}_5 + \text{XeF}_2$, 85°		Моноклинная (40)	16,82	7,00	15,40	95,30	4	—	$C2/c$	$\text{XeF}_2 \cdot 2[\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-]$	198

ТАБЛИЦА 5

Физические свойства соединений ксенона и криптона

Свойство	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆	XeOF ₄	XeO ₃	KrF ₂
Молекулярный вес	169,2968	207,2936	245,2904	223,2930	179,2982	121,7968
Температура плавления, °С	129,0 ⁴¹	117,0 ⁴¹	49,48 ¹⁴⁴ 75,57(т. кип.)	—46,2 ²²⁷	—	(77) ¹⁰
Давление пара, мм рт. ст.	4,55(25°) ⁴¹	2,55(25°) ⁴¹	28,9(25°) ¹⁴⁴	28(0°) ²²⁷	—	31,0(0°) ¹⁰
Плотность, г/см ³	4,32(25°) ⁴²		3,411(24,4°) ¹⁴⁴	3,11(22,5°) ²²⁷	—	96(20°) ¹⁰
Критические параметры ⁴²			3,229(50,3°)	—	—	—
—температура, °С	358	339	—	—	—	—
—давление, атм	92	69,5	—	—	—	—
—плотность, г/см ³	1,14	1,10	—	—	—	—
Растворимость, молей/1000 г:						
—H ₂ O	0,15(0°) ^{1,3}	образуется XeO ₃	образуется XeO ₃	образуется XeO ₃	>2 ^{1,3}	0,04(2°) ¹⁰
—HF	9,88(30°) ⁶⁸	0,18(20°) ⁶⁸	8,6(20°) ¹⁶⁹	—	—	16,0(20°) ²³⁰
—BrF ₅	11,2(20°) ⁷⁸	—	~11(20°) ¹⁷⁰	—	—	16,5(20°) ¹⁰
Электропроводность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	—	—	1,45·10 ⁻⁶ (50°) ³	1,03·10 ⁻⁵ (24°) ²²⁷	—	—
Электропроводность в HF, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	—	—	3,52·10 ⁻³ (0,02M) ¹	1,0·10 ⁻⁵ (24°) ²²⁷	—	—
Диэлектрическая постоянная	—	—	4,10(55°) ^{1,3}	24,6 ²¹⁷	—	—
Термодинамические свойства:						
ΔH [°] ₂₉₈ (г), ккал/моль	-25,58 ⁴⁵	-49,28 ⁴⁵	-66,99 ⁴⁵	(-6) ³	96 ^{1,2}	14,4 ²³¹
S [°] ₂₉₈ (г), кал/град ⁻¹ ·моль ⁻¹	62,01 ²⁰⁸	77,05 ²⁰⁸	89,38 ²⁰⁸	81,45 ²⁰⁸	69,09 ²⁰⁸	60,65 ²³²
C [°] _{p298} (г), кал/град ⁻¹ ·моль ⁻¹	12,94 ²⁰⁸	21,45 ²⁰⁸	30,15 ²⁰⁸	24,87 ²⁰⁸	14,89 ²⁰⁸	12,96 ²³²
ΔG [°] ₂₉₈ (г), ккал/моль	-17,54 ⁴⁵	-31,40 ⁴⁵	-38,46 ⁴⁵	—	—	22,4 ¹⁰
<D°(Xe—F)>, ккал/моль	31,62 ⁴⁵	31,15 ⁴⁵	29,94 ⁴⁵	—	(27) ^{1,3} (Xe—O)	11,7 ²³¹
ΔH [°] ₂₉₈ (тв), ккал/моль	-38,90 ⁴⁵	-63,84 ⁴⁵	-80,82 ⁴⁵	—	—	5,2 ¹⁰
ΔG [°] ₂₉₈ (тв), ккал/моль	-20,58 ⁴⁵	-34,77 ⁴⁵	-40,40 ⁴⁵	—	—	—
ΔH (плавл.) ккал/моль			1,37 ¹⁴⁴	—	—	—
ΔH (субл.), ккал/моль	13,32 ⁴¹	14,56 ⁴¹	14,13 ⁴⁵	—	—	9,2 ¹⁰
Кристаллическая структура ¹ :						
—решетка	тетрагональная	монохлинная	см табл. 2	—	ромбическая	тетрагональная
—параметры: a, Å	4,315	5,050	—	—	6,183	6,533
b, Å		5,922	—	—	8,115	—
c, Å	6,990	5,771, β=99,6°	—	—	5,234	5,831
ρ _{выч.} , г/см ³	4,32(Z=2)	4,04(Z=2)	—	—	4,55 (Z=4)	3,24 (Z=2)
—пространственная группа	14/mmm	P ₂ 1/n	—	—	P ₂ 12 ₁ 2 ₁	—
—длина связи, Å	2,00	1,951; 1,954	—	—	1,74—1,77	—
Молярная магнитная восприимчивость (20°) ¹	—(40—50)·10 ⁻⁶	-50,6·10 ⁻⁶	-76,9·10 ⁻⁶ ¹⁵²	—	диамагнитный	—
Дипольный момент ^{1,3}	0,5	<0,03	<0,03	0,65	—	—

В таблице приняты следующие сокращения: (г)—газообразное состояние вещества, (тв)—твердое (кристаллическое) состояние вещества.

спектра ЯМР ^{19}F в XeOF_4 ^{237, 238}. Измерены времена релаксации в интервале температур от -56 до 85° и сделан вывод о наличии в жидким XeOF_4 молекулярной ассоциации. Спектр ЯМР ^{19}F высокого разрешения²³⁷ характеризуется интенсивной центральной линией и дублетом с константой спин-спинового взаимодействия (^{129}Xe — ^{19}F) 1124 гц . Химический сдвиг при 25° равен $100,27$ м. д. (относительно CCl_3F)²³⁷.

Взаимодействие XeOF_4 с фторидами щелочных металлов приводит к образованию $3\text{KF}\cdot\text{XeOF}_4$, $3\text{RbF}\cdot\text{XeOF}_4$, $\text{CsF}\cdot\text{XeOF}_4$ ²²⁷, разлагающихся при нагревании. С NOF образуется $\text{NOF}\cdot\text{XeOF}_4$ ²²⁷. С фторокислотами XeOF_4 образует неустойчивый $2\text{XeOF}_4\cdot\text{AsF}_5$ ²²⁹, $2\text{XeOF}_4\cdot\text{VF}_5$ ²²⁹, $\text{XeOF}_4\cdot\text{SbF}_5$ ^{213, 229} и $\text{XeOF}_4\cdot2\text{SbF}_5$ ^{213, 227}. Из спектра КР²²⁹ следует, что $2\text{XeOF}_4\cdot\text{VF}_5$ представляет собой молекулярное соединение. Наличие пиков ЯМР ^{19}F и их положение в спектре растворов $\text{XeOF}_4\cdot2\text{SbF}_5$ в SbF_5 свидетельствует о присутствии в растворах катиона XeOF_3^+ , в котором электронная пара и атом F занимают экваториальное положение тригональной бипирамиды, а два других атома F расположены аксиально²¹⁵. Химсдвиги при 5° равны $-195,1$ м. д. ($\text{F}_{\text{экв.}}\text{—}^{129}\text{Xe}$) и $-147,1$ м. д. ($\text{F}_{\text{акс.}}\text{—}^{129}\text{Xe}$) относительно CCl_3F . Константы взаимодействия (^{129}Xe — ^{19}F) равны 983 гц ($\text{F}_{\text{экв.}}$) и 434 гц ($\text{F}_{\text{акс.}}$). Ионное строение $\text{XeOF}_4\cdot\text{SbF}_5$ и $\text{XeOF}_4\cdot2\text{SbF}_5$ подтверждается их спектрами КР^{213, 215} и рентгеноструктурными исследованиями^{213, 222} (табл. 3, 4).

Диоксидифторид ксенона XeO_2F_2 образуется при взаимодействии XeO_3 с XeOF_4 или с XeF_6 ²³⁹. Очистка от примесей наиболее эффективно осуществляется дистилляцией. XeO_2F_2 образует бесцветные кристаллы, плавящиеся при $30,8^\circ$ в бесцветную жидкость. XeO_2F_2 более устойчив, чем XeO_3 , но так же как и XeO_3 взрывоопасен; во влажном воздухе быстро гидролизуется до XeO_3 . При взаимодействии XeO_2F_2 с XeF_6 образуется XeOF_4 ²³⁹. Стандартная энталпия образования XeO_2F_2 (г)²⁴⁰ оценивается в 56 ккал/моль .

Исследованы спектры КР жидкого и твердого XeO_2F_2 и ИК-спектр твердого XeO_2F_2 в аргоновой матрице при 4°K ²⁴⁴. Сделан вывод о мономерности молекул XeO_2F_2 в жидкой и, возможно, твердой фазах. Согласно данным колебательных спектров молекула XeO_2F_2 имеет псевдопирамидальную структуру, симметрия C_{2v} (табл. 3). Сопоставлены нормальные колебания XeO_2F_2 и SO_2F_2 , CrO_2F_2 , SeO_2F_2 и показано, что частоты однотипных колебаний располагаются в ряд в соответствии с массой центрального атома²⁴⁴.

Молекулярная структура и симметрия XeO_2F_2 исследованы нейтронографически на монокристалле²⁴¹. Установлено, что структура XeO_2F_2 ромбическая, параметры составляют: $a=6,443$, $b=6,288$, $c=8,312$ \AA , $Z=4$, $\rho_{\text{выч.}}=4,10$ $\text{г}/\text{см}^3$. Структура состоит из двумерных слоев молекул XeO_2F_2 , связанных слабыми $\text{Xe}\cdots\text{O}$ мостиками.

Получен спектр ЯМР ^{19}F в XeO_2F_2 , а также смеси $\text{XeO}_2\text{F}_2\text{—}\text{XeOF}_4$ ($1:1$)²³⁷. Спектр XeO_2F_2 характеризуется одним пиком, сопровождающимся дублетом от спин-спинового взаимодействия (^{19}F — ^{129}Xe) с константой 1178 гц . Химсдвиг равен $105,10$ м. д. по отношению к CCl_3F . Во всем изученном интервале температур (16 — 70°) не наблюдалось значительного уширения линий.

Синтезировано соединение $\text{XeO}_2\text{F}_2\cdot2\text{SbF}_5$ ²¹⁵. Спектр ЯМР ^{19}F раствора $\text{XeO}_2\text{F}_2\cdot2\text{SbF}_5$ в SbF_5 указывает на образование в растворе катиона XeO_2F^+ , структура которого аналогична изоэлектронному XeO_3 — тригональная пирамида²¹⁵. Химсдвиг при 5° равен $-199,4$ м. д. относительно CCl_3F , константа спин-спинового взаимодействия (^{129}Xe — ^{19}F) равна $79,7$ гц . Наличие катиона XeO_2F^+ в $\text{XeO}_2\text{F}_2\cdot2\text{SbF}_5$ подтверждено данными спектра КР²¹⁵ (табл. 3).

Триоксидифторид ксенона XeO_3F_2 выделен при взаимодействии XeF_6 с Na_4XeO_6 при комнатной температуре²⁴²; идентифицирован по масс-спектру. Летучесть XeO_3F_2 сравнима с летучестью XeO_4 , но меньше XeO_2F_2 . Исследованы ИК- и КР-спектры XeO_3F_2 в аргоновой матрице при 4°K ²⁴³ (табл. 3).

Диокситетрафторид ксенона, XeO_2F_4 образуется по реакции $\text{XeO}_3\text{F}_2 + \text{XeF}_6 \rightarrow \text{XeOF}_4 + \text{XeO}_2\text{F}_4$ ²⁴³.

Оксигексафторид ксенона XeOF_6 , выделить не удалось, но реакцией $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ с XeOF_4 при -10° получено его соединение $\text{XeOF}_5^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ²⁴⁴.

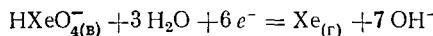
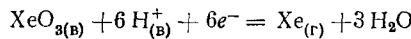
2. Трехокись ксенона

Поведение XeO_3 в водных растворах подробно обсуждено Малмом и Аппельманом³, в неводных растворах — Джаселским¹¹.

Метод получения чистых водных растворов XeO_3 ¹⁴⁰ предусматривает гидролиз XeF_6 с последующим осаждением фторид-иона окисью магния, удалением ионов Mg^{2+} действием фосфата циркония, а следовых количеств фторид-иона с помощью ZrO_2 .

Кристаллическую бесцветную XeO_3 можно получить выпариванием водных растворов XeO_3 при комнатной температуре²⁴⁴; XeO_3 сублимируется при 70° и в этих условиях разлагается; в количествах, превышающих 20 mg , газообразная XeO_3 часто взрывается. По другим данным²⁴⁵ термическое разложение XeO_3 начинается при 40° и протекает без взрыва. Свойства XeO_3 приведены в табл. 5.

Изучены термодинамические свойства водной XeO_3 ²⁴⁶. Стандартная энталпия образования $\Delta H^\circ_{298}(\text{XeO}_3\text{H}_2\text{O})$ равна $99,94\text{ ккал/моль}$. Из значения $\Delta G^\circ_{298}\text{XeO}_{3(\text{B})} = 120,8\text{ ккал/моль}$ вычислены окислительно-восстановительные потенциалы пары XeO_3/Xe в кислой среде и $\text{HXeO}_4^-/\text{Xe}$ в щелочной среде:



равные соответственно $2,10$ и $1,24\text{ в.}$

Изучена кинетика разложения XeO_3 в нейтральном водном растворе²⁴⁷. Построены зависимости оптической плотности растворов XeO_3 от времени. Показано, что разложение XeO_3 вплоть до высоких степеней превращения описывается уравнением первого порядка. Константа скорости не зависит от концентрации раствора в области $1,01 \cdot 10^{-3}$ — $3,30 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$. Аррениусовская зависимость имеет вид $k = 10^{13,4 \pm 1,1} \cdot \exp(-28100 \pm 1900/RT) \cdot c^{-1}$. Результаты исследования²⁴⁷ кинетики распада XeO_3 в водных растворах можно рассматривать как количественную меру устойчивости этих растворов. С увеличением pH устойчивость растворов XeO_3 понижается³. γ -Радиолиз водных растворов XeO_3 при комнатной температуре приводит к разложению XeO_3 на Xe и O_2 ²⁴⁸. Радиационно-химический выход увеличивается с увеличением концентрации XeO_3 ^{249, 250}. Обсужден^{249, 250} возможный механизм γ -радиолиза.

Водные растворы XeO_3 легко окисляют H_2O_2 до O_2 ²⁵¹, Pu^{III} до Pu^{IV} в $2M\text{ HClO}_4$ ^{252, 253}, Np^V до Np^{VI} в $2M\text{ HClO}_4$ ²⁵⁴, Np^{VI} до Np^{VII} в $1M\text{ KOH}$ ²⁵⁵ и 10 — $11M\text{ KOH}$ ¹⁰⁸. Многие органические соединения, например первичные и вторичные алифатические спирты^{256, 257}, бензиловый спирт^{257, 258}, бензальдегид²⁵⁸, бензогидрол²⁵⁷ и др. разлагаются в водных растворах XeO_3 с образованием CO_2 . С трет.-бутиловым спиртом XeO_3 взаимодействует только в присутствии ионов переходных металлов с образова-

нием трет.- $C_4H_9OXeO_3K$ ·трет.- C_4H_9OH ²⁵⁹. В щелочных растворах XeO_3 эпоксидирует алкены путем электрофильной атаки по двойной связи²⁶⁰. Карбоновые кислоты разлагаются до CO_2 ²⁶¹.

3. Ксенаты и перксенаты

Фтороксенаты $RbF \cdot XeO_3$ и $CsF \cdot XeO_3$ кристаллизуются при выпаривании 0,5M водного раствора XeO_3 (содержащего HF) после его нейтрализации соответствующими гидроокисями до pH 4²⁶². $CsF \cdot XeO_3$ можно синтезировать также атмосферным гидролизом $CsF \cdot XeF_6$ ²⁶¹ и $CsF \cdot XeOF_4$ ²²⁷. Фтороксенат калия образуется при выпаривании смеси 0,5M раствора XeO_3 и 1M раствора KOH²⁶². Перечисленные фтороксенаты сравнительно устойчивы, заметное разложение их начинается выше

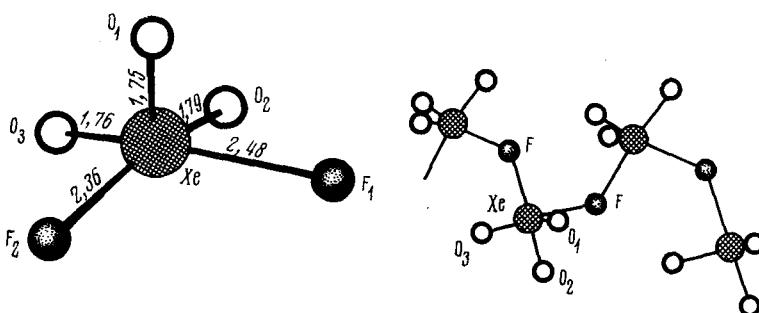


Рис. 11

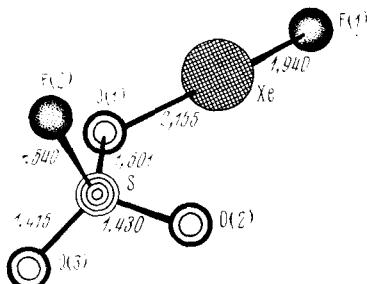


Рис. 12

Рис. 11. Структура аниона XeO_3F^- в кристаллической решетке $nK^+(XeO_3F^-)_n$.Рис. 12. Молекулярная структура $FXeOSO_2F$.

260° ²⁶². Смешением водных растворов XeO_3 и $CsCl$ можно получить $CsCl \cdot XeO_3$ ²⁶³; из насыщенных растворов $CsBr$ при pH 9 и 0° выделяется неустойчивый $CsBr \cdot XeO_3$ ²⁶². Устойчивость галогеноксенатов уменьшается с увеличением массы галогена²⁶²: $CsF \cdot XeO_3 > CsCl \cdot XeO_3 > CsBr \cdot XeO_3$.

Галогеноксенаты многое более устойчивы, чем XeO_3 , что не согласуется с представлением²²⁷ о них, как о молекулярных соединениях. Действительно, рентгеноструктурное исследование²⁶⁴ показало, что кристаллическая структура $KF \cdot XeO_3$ построена из бесконечных цепочек XeO_3 , связанных мостиковыми атомами фтора таким образом, что каждое звено приобретает отрицательный заряд, XeO_3F^- . Как видно из рис. 11, анион имеет полимерную структуру, звенья связаны ионами калия. Следовательно, правильная структурная формула фтороксената калия $nK^+(XeO_3F)_n^-$. Ромбическая решетка $KF \cdot XeO_3$ имеет параметры $a=7,354$, $b=6,811$, $c=8,815$ Å, $\rho_{выч.}=3,835$ г/см³, $Z=4$, пространствен-

ная группа $Pn2, a$ ²⁶⁴. Ионное строение галогеноксенатов подтверждается результатами исследования²¹⁷ ИК- и КР-спектров $M\text{XeO}_3\text{F}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $M\text{XeO}_3\text{Cl}\cdot\text{MCl}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$), которые наиболее удовлетворительно согласуются с C_{3v} -симметрией XeO_3F^- .

Ксенаты Cs , Rb , K и Na состава $M\text{HXeO}_4$ кристаллизуются из растворов XeO_3 при добавлении соответствующих гидроокисей²⁶⁵. Все они устойчивы до 150 — 160° , склонны к детонации, медленно разлагаются в водных растворах. Исследование²⁶⁶ спектров КР водных $1,1\text{ M}$ растворов NaHXeO_4 позволило установить присутствие в них HXeO_4^- .

При озонировании водных растворов XeO_3 и KOH выделена устойчивая соль шести- и восьмивалентного ксенона — $\text{K}_4\text{XeO}_6\cdot2\text{XeO}_3$ ²⁶⁷, склонная к детонации и разлагающаяся выше 200° по реакции $\text{K}_4\text{XeO}_6\cdot2\text{XeO}_3 \rightarrow \text{K}_4\text{XeO}_6 + 2\text{Xe} + 3\text{O}_2$. На основании результатов исследований термической устойчивости, ИК-спектров и рентгенофазового анализа $\text{K}_4\text{XeO}_6\cdot2\text{XeO}_3$ авторы²⁶⁷ пришли к заключению, что в этом соединении молекулы XeO_3 координированы (посредством двух мостиковых атомов кислорода) к центральной группе — октаэдрическому перксенату таким образом, что образуется $\text{K}_4\text{Xe}_3\text{O}_{12}$.

Соли восьмивалентного ксенона — перксенаты образуются в растворах сильных оснований при гидролизе XeF_6 , диспропорционировании XeO_3 и при озонировании растворов XeO_3 . По мнению Аппельмана²⁶⁸, наиболее эффективно озонирование XeO_3 в 1 — 2 M растворе щелочи. Некоторые перксенаты, например $\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot2,5\text{NaF}$, можно получить также, но с меньшим выходом, гидролизом XeF_4 в щелочных растворах²⁶⁹. Исследование спектров КР водных растворов перксенатов²⁶⁶ указывает на высокую концентрацию симметричных, по-видимому, октаэдрических анионов: $\text{HXeO}_6^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{XeO}_6^{4-} + \text{H}_2\text{O}$.

Разработаны методы получения высокочистых $\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4, 6$)²⁷⁰, предусматривающие гидролиз смесей XeF_4 и XeF_2 в щелочных растворах. Исследована²⁷¹ термическая устойчивость $\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$. Рентгенографически²⁷² для Na_4XeO_6 найдены следующие параметры гексагональной решетки: $a = 5,63$, $c = 16,00\text{ \AA}$. В основе структуры лежит кубическая плотнейшая упаковка атомов O с размещением атомов Na и Xe в октаэдрах; при этом слои $\text{Na}_2\text{XeO}_6^{2-}$ лежат параллельно плоскости bc с расстоянием между ними $6,25\text{ \AA}$. Перксенат лития состава $\text{Li}_4\text{XeO}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0,6 < n < 2$ ²⁷³, менее устойчив, чем перксенат натрия.

Редкоземельные элементы образуют двойные перксенаты. В общем случае РЗЭ и иттрий образуют сложные соли^{270, 274} $M_n\text{Ln}_m(\text{XeO}_6)_x\cdot x\text{H}_2\text{O}$, где M — щелочной металл, $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}$, $2 < x < 4$. Аналогичные соединения получены для $\text{Th}^{IV}, \text{U}^{VI}, \text{Np}^{VI}, \text{Pu}^{VI}$ ²⁷⁵. Синтезировано также соединение $3(\text{UO}_2)_2\text{XeO}_6\cdot5\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$, устойчивое до 100° и медленно гидролизующееся в воде. Перксенат Np^{VI} самопроизвольно разлагается с образованием Np^{VII} ²⁷⁵. Перксенат америция $\text{Am}_4(\text{XeO}_6)_3\cdot4\text{OH}_2\text{O}$ осаждается из основных растворов Am^{III} ²⁷⁶. Получены также перксенаты кобальта²⁷⁷, бария и стронция²⁷⁸, меди, свинца, серебра, никеля, олова, цинка³. Свойства их не изучены. В водных растворах перксенаты являются сильными окислителями³.

4. Четырехокись ксенона

Четырехокись ксенона XeO_4 образуется при взаимодействии перксенатов с серной кислотой при комнатной температуре, например¹: $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{XeO}_4 + 2\text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Стандартная энталпия образования XeO_4 составляет $153,5\text{ ккал/моль}$, что соответствует средней термохимической энергии связи $21,1\text{ ккал/моль}$ ²⁷⁹.

Молекулярная структура газообразной XeO_4 определена электроно-графически²⁸⁰; подтверждена тетраэдрическая конфигурация молекулы (симметрия T_d), межатомные расстояния равны: $r(\text{Xe}-\text{O})=1,736 \text{ \AA}$, $r(\text{O...O})=2,832 \text{ \AA}$, среднеквадратичные амплитуды колебаний: $l(\text{Xe}-\text{O})=0,046 \text{ \AA}$, $l(\text{O...O})=0,086 \text{ \AA}$. Полученные результаты для длин связей привели авторов²⁸⁰ к выводу о значительной двоесвязности связи ксенона с кислородом, хотя амплитуды колебаний более характерны для одинарной связи.

Колебательные спектры XeO_4 исследовали Иеранос (ИК-спектр)²⁸¹ Хастон и Клаассен (спектр КР), МакДауэлл и Эспри (ИК и КР)²¹⁹. Колебательные частоты XeO_4 приведены в табл. 3. В лазерных спектрах КР газообразного и твердого XeO_4 ²¹⁸ произведено отнесение частот и при помощи силового поля Юри — Бредли вычислены силовые постоянные. Установлено, что в отличие от множества изученных тетраэдрических молекул и ионов²⁸², в XeO_4 силовая постоянная взаимодействия несвязанных атомов имеет отрицательный знак ($-0,18 \text{ мдн/}\text{\AA}$) МакДауэлл и Эспри²¹⁹ изучили ИК- и КР-спектры газообразных XeO_4^{16} и XeO_4^{18} и показали существенное различие силовых полей XeO_4 с одной стороны и OsO_4^{283} , RuO_4^{284} — с другой. Отрицательный знак постоянной взаимодействия несвязанных атомов свидетельствует, в полном соответствии с работой²¹⁸, о существенном различии характера связей в XeO_4 и в тетраокисях благородных металлов.

5. Производные фторидов ксенона и оксикислот

Сравнительно устойчивые соединения ксенон образует лишь с наиболее электроотрицательными элементами — фтором и кислородом. Концепция электроотрицательности сыграла положительную роль в предсказании возможности образования соединений с группами, более электроотрицательными, чем фтор и кислород.

При взаимодействии XeF_2 со стехиометрическими количествами фторсульфоновой и хлорной кислот ниже -60° образуются бесцветные кристаллические FXeSO_3F , $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$, FXeClO_4 , $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$ ^{285, 286}. FXeSO_3F плавится при $36,6^\circ$ в желто-зеленую жидкость и при плавлении разлагается: $2\text{FXeSO}_3\text{F} \rightarrow \text{XeF}_2 + \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 + \text{Xe}$. Реакция FXeSO_3F сопровождается выделением ксенона. Структура FXeSO_3F состоит из дискретных молекул FXeSO_3F (рис. 12), в которых атом Xe линейно координирован атомами F и O искаженной тетраэдрической фторосульфо-группы²⁸⁷. FXeSO_3F имеет ромбическую решетку с параметрами $a=9,88$, $b=10,00$, $c=10,13 \text{ \AA}$, $Z=8$, $\rho_{\text{выч.}}=3,30 \text{ г/см}^3$, пространственная группа $Pbca$. $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$ плавится при $43-45^\circ$ в желтую жидкость, при этом медленно разлагается^{285, 286} $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 + \text{Xe}$. Предварительное исследование кристаллической структуры $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ²⁸⁶ показало, что кристаллы имеют моноклинную решетку с $a=7,94$, $b=13,7$, $c=6,84 \text{ \AA}$, $\beta=96^\circ$. FXeClO_4 резко плавится при $16,5^\circ$ с разложением; $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$ плавится при 0° . В продуктах разложения FXeClO_4 и $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$ обнаружены Xe , O_2 , Cl_2O_7 ²⁸⁶.

Взаимодействие XeF_2 с HOTeF_5 приводит к образованию FXeOTeF_5 и $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ²⁸⁸⁻²⁹¹. Выше 150° эти вещества разлагаются с образованием $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$. Соединение $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ имеет ромбическую решетку с параметрами: $a=9,83$, $b=8,73$, $c=12,97 \text{ \AA}$, $Z=4$, $\rho_{\text{выч.}}=3,64 \text{ г/см}^3$, пространственная группа $Cmca$ ²⁸⁹. Подобно фторидам благородных газов FXeOTeF_5 выступает в качестве донора фторид-иона с образованием $[\text{F}_5\text{TeOXe}]^+[\text{AsF}_6^-]$ ^{288, 292}, является более слабым фторооснованием, чем

XeF_6 и XeF_2 , но более сильным нежели XeF_4 . При взаимодействии XeF_2 с HOSeF_5 образуются FXeOSeF_5 и $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ ^{293, 294}, по свойствам напоминающие пентафтор-ортотеллураты ксенона. Термическое разложение этих соединений начинается при 100° и приводит к образованию $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$.

С трифторуксусной кислотой при -24° XeF_2 образует FXeOC(O)CF_3 и $\text{Xe}[\text{OC(O)CF}_3]_2$ — бледно-желтые твердые вещества, взрывающиеся при нагревании выше 25° и детонирующие при ударе^{290, 295, 296}. Кроме указанных выше соединений, получены $\text{FXeOSO}_2\text{CF}_3$ и $\text{FXeOSO}_2\text{CH}_3$ ²⁸⁶, $\text{F}_5\text{TeOXeOSeF}_5$ ²⁹⁴, существующее в равновесии с $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ и $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$, FXeOPOF_2 и $\text{Xe}(\text{OPOF}_2)_2$, образующиеся по реакциям XeF_2 с $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ в трихлорфторметане при -40° и устойчивые до 20° ²⁹⁷.

Исследования ИК- и КР-спектров производных XeF_2 и оксикислот^{286—293} дали некоторую информацию о характере связей в синтезированных соединениях. Сравнение колебательных частот связи Xe—F в этих соединениях и в XeF_2 привело к заключению, что связи атома Xe с лигандами во всех соединениях подобны²⁸⁶. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного исследования FXeOSO_2F ²⁸⁷: длина концевой связи Xe—F в FXeOSO_2F ($1,94 \text{ \AA}$) близка к расстоянию Xe—F в XeF_2 ($2,01 \text{ \AA}$), Xe_2F_3^+ ($1,90 \text{ \AA}$), FXeFRuF_5 ($1,88 \text{ \AA}$) и $\text{FXeFSb}_2\text{F}_{10}$ ($1,84 \text{ \AA}$).

Перечисленные соединения термодинамически и термически неустойчивы. Относительно механизма их разложения существуют две точки зрения: согласно одной из них²⁸⁶, разложение протекает через промежуточное образование свободных радикалов SO_3F и XeF ; согласно другой²⁹⁸, разложение FXeOSO_2F протекает через промежуточное образование XeF_2 и SO_3 . Опубликованные в последнее время результаты экспериментальных исследований некоторых продуктов реакций XeF_2 с оксикислотами указывают на образование в процессе их разложения довольно устойчивых свободных радикалов. Так, в спектрах ЭПР желтых растворов FXeOPOF_2 в CCl_4 найдена линия шириной 67 gs с g -фактором $2,0067$ ²⁹⁷. Этот факт, равно как и характер УФ-спектров таких растворов²⁹⁷ интерпретированы как указание на образование при разложении FXeOPOF_2 и $\text{Xe}(\text{OPOF}_2)_2$ свободных радикалов, по-видимому, PO_2F_2 . Метод ЭПР был применен также для изучения промежуточных продуктов фотохимического разложения $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ и $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ ²⁹⁴; исследования проводились в твердом состоянии и в гексафторэтане при -150° . В спектрах обоих твердых веществ наблюдены линии с полушириной $10,2 \text{ gs}$, g -фактор равен 2,00. Появление сигналов ЭПР объяснено²⁹⁴ образованием свободных радикалов OSeF_5 и OTeF_5 .

Взаимодействие FXeSO_3F с AsF_5 , SbF_5 , RuF_5 не привело, как ожидалось²⁸⁶, к образованию солей, содержащих катион $(\text{XeSO}_3\text{F})^+$; однако реакцией FXeSO_3F с XeF_2 и AsF_5 получено комплексное соединение $[(\text{FXe})_2\text{O}_2\text{S}(\text{O})\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$, разлагающееся выше 60° ²⁸⁶. Анализ спектров КР $[(\text{FXe})_2\text{O}_2\text{S}(\text{O})\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ и $[(\text{FXe})_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ показал подобие связей Xe—F в этих катионах и подтвердил приведенную структуру²⁸⁶.

Тетрафторид и гексафторид ксенона также способны к образованию соединений с оксикислотами²⁹⁹. При взаимодействии XeF_4 с HSO_2F в температурной области от -22 до 5° образуются FXeOSO_2F и $\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$; в аналогичных условиях XeF_6 образует бесцветное кристаллическое вещество $\text{F}_5\text{XeOSO}_2\text{F}$, плавящееся выше 73° с разложением²⁹⁸. Результаты измерения спектра ЯМР ^{19}F в $\text{F}_5\text{XeOSO}_2\text{F}$, проведенного в HSO_3F при -60° , указывают на существование в растворах катиона F_5Xe^+ (FXeF_4^+)²⁹⁸. Данные спектра ЯМР: химсдвиги (относительно HSO_3F) равны -188 м. д. ($\text{F}_{\text{акт.}}$) и $-68,9 \text{ м. д.}$ ($\text{F}_{\text{экв.}}$), константы

взаимодействия (^{129}Xe — ^{19}F) 1377 гц ($\text{F}_{\text{акс.}}$) и 170 гц ($\text{F}_{\text{экв.}}$) согласуются с результатами более ранних исследований 215 ЯМР ^{19}F в XeF_5^+ . Ионное строение $\text{F}_5\text{XeSO}_3\text{F}$ подтверждается и спектром КР 298 , интенсивные поляризованные полосы при 650 и 595 см^{-1} в котором отнесены 300 к ν (Xe—F) и $\nu_{\text{симм.}}$ (XeF_4) в XeF_5^+ .

В. Другие соединения ксенона

Дихлорид ксенона XeCl_2 можно получить: а) пропусканием высокочастотного разряда (25 Мгц , 150—350 мА) через смесь ксенона, фтора и SiCl_4 или CCl_4 при -78° 300 . Предположено, что первоначально образующийся XeF_2 вступает в реакцию обмена галогеном с SiCl_4 (CCl_4) с образованием XeCl_2 . Позднее было показано, что обменная реакция действительно имеет место в растворах XeF_2 в CCl_4 под действием УФ-излучения 301 ; б) действием микроволнового разряда на смесь ксенона и хлора в мольном отношении 25:1 с последующим быстрым выводом продуктов реакции в охлаждаемую до 4°K зону 302 ; в) при реакции β -распада $^{129}\text{I}\text{Cl}_2^- \rightarrow ^{129}\text{XeCl}_2$ 303 ; г) реакцией ксенона с хлором при высоком давлении и комнатной температуре в течение нескольких суток 304 (по мнению Малма и Аппельмана 3 в условиях эксперимента 304 образуются неустойчивые клатраты ксенона, а не XeCl_2).

Дихлорид ксенона — бесцветное кристаллическое вещество, сохраняющееся в запаянных стеклянных ампулах в течение длительного времени, сублимирующееся при пониженном давлении и комнатной температуре и разлагающееся в высоком вакууме или при нагревании до 80° 305 . Расчетное значение стандартной энталпии образования $\Delta H^\circ_{298}\text{XeCl}_2$ (г) составляет 27 ккал/моль 286 , что соответствует средней термохимической энергии связи 15—16 ккал/моль.

В ИК-спектре 302 и спектре КР 305 матрично изолированного XeCl_2 при 4°K наблюдаются полосы с максимумами при 319 и 253 см^{-1} соответственно. Экспериментальные значения частот согласуются с расчетными для линейной симметричной молекулы (симметрии $D_{\infty h}$). Силовая постоянная связи Xe—Cl равна 1,34 мдин/А 304 . В твердом XeCl_2 исследован эффект Мессбауэра при $4,2^\circ\text{K}$ 303 . Квадрупольное расщепление равно 28,20 мм/сек, изомерный сдвиг 0,17 мм/сек (по отношению к атомарному ксенону). Формальный заряд на каждом атоме хлора составляет 0,5.

Тетрахлорид ксенона XeCl_4 идентифицирован по мессбауэровскому спектру как продукт β -распада I^{129} , введенного в KCl_4 : $^{129}\text{ICl}_4^- \rightarrow ^{129}\text{XeCl}_4$ 303 . Квадрупольное расщепление в XeCl_4 равно 25,62 мм/сек, изомерный сдвиг 0,25 мм/сек. Результаты исследования подтверждают плоскую квадратную конфигурацию для XeCl_4 . Заряд на центральном атоме ксенона в XeCl_4 составляет 1,9.

Отрицательный ион XeCl_4^- образуется в результате протекания в газовой фазе при давлении 10^{-4} мм рт. ст. ионно-молекулярной реакции $\text{Xe} + \text{COCl}^-$ 306 . Энергия диссоциации XeCl_4^- на Xe и Cl^- меньше 10 ккал/моль.

Дибромид ксенона XeBr_2 , образующийся при β -распаде I^{129} в KIBr_2 , идентифицирован по мессбауэровскому спектру 307 . Внешние из трех интенсивных четко разделенных линий рассматриваются как дублет XeBr_2 с квадрупольным расщеплением 22,2 мм/сек. Формальный заряд на атомах брома в XeBr_2 составляет 0,41 307 .

Попытки синтеза хлор-фторидов ксенона не увенчались успехом $^{308},^{309}$. Существование FXeBF_2 310 до настоящего времени не подтверждено. Устойчивый ион CH_3Xe^+ образуется при взаимодействии ксенона с CH_3FH^+ в газовой фазе 311 .

Г. Радиохимия соединений ксенона

Синтез фторидов ксенона, содержащих ^{133m}Xe или другие радиоактивные изотопы, можно осуществить из элементов традиционными способами, а также облучением фторидов ксенона нейтронными потоками в ядерном реакторе^{1, 3}. В дальнейшем фториды ксенона используются для получения кислородных соединений ксенона²⁷⁴. Удержание радиоактивного ксенона в исходных XeF_2 и XeF_4 при облучении их в потоках нейтронов (10^{12} — 10^{13} н/см 2 /сек) достигает 98% в XeF_4 и 93% в XeF_2 ³¹², радиоактивного фтора 100% в XeF_2 и 90% в XeF_4 ³¹³. При изомерном превращении (ИП) ^{133m}Xe в XeF_2 в органических растворителях ^{133}Xe выделяется в элементарном состоянии на 95%³¹⁴. Эффективность подобных процессов для XeF_4 и водных растворов XeO_3 составляет 50%³¹⁵.

Изучено распределение йода по химическим формам в процессе захвата электрона $^{125}\text{Xe} \rightarrow ^{125}\text{I}$ в H_2O , XeF_2 и XeF_4 . Установлено, что 95% ^{125}I находится в форме IO_4^- и 5% в форме IO_3^- . Эти исследования³¹⁶ позволили разработать способ получения ^{125}I без носителя, позволяющий получать препараты в форме NaI с удельной активностью выше 100 мкюри/мл. Облучение интегральным нейтронным потоком $2,5 \cdot 10^{19}$ — $5,1 \cdot 10^{19}$ материнской мишени, в качестве которой используется XeF_2 , приводит к образованию конечного продукта с выходом 26—43 мкюри/г XeF_2 ³¹⁷.

Химические изменения при β -распаде изотопов иода в составе иодатов и периодатов рассматриваются как эффективный метод исследования процессов образования фторидов ксенона³¹⁸. Так, например, выход химически связанного ксенона при распаде изотопов ^{131}I , ^{133}I , ^{135}I в составе периодатов достигает 45—85% в кристаллах и 70% в H_2O , 0,001 M H_2SO_4 и 1 M HNO_3 ^{319, 320}. Выход связанных ксенона в процессе распада изотопов в составе иодатов щелочных металлов изменяется от 10% (Cs, Rb, K) до 43,8% (Na) и 62,2% (Li) в 0,001 M H_2SO_4 и составляет лишь 0,3% (K, Na) в 2 M NaOH ³²¹. Анализ полученных результатов позволил выявить сложную зависимость выхода химически связанных ксенона от валентности иода в соединениях, состояния этих соединений (раствор или кристалл), природы катиона, условий накопления, наличия или отсутствия носителя и др.^{319—321}. В этих процессах образуется XeO_3 . Трехокись ксенона является также единственной формой связанных ксенона в процессе β -распада ^{131}I в составе I_2O_5 (выход 27%) и HIO_4 (выход 44%)³²². Процессы образования кислородных соединений ксенона при β -распаде иода и некоторые их свойства рассматриваются в работах^{323, 324}. Показано также, что XeO_3 образуется в водных растворах в процессе β -распада ^{131}Xe в составе $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$ ³²⁵. Предложен ряд методов отделения радиоактивной XeO_3 от материнских соединений с использованием ионообменной и тонкослойной хроматографии^{326—329}.

Рассмотрена возможность образования соединений ксенона в природных условиях в результате протекания ядерных процессов³³⁰. Исследован эффект Сцилларда—Чалмерса в растворенной XeO_3 ³³¹. Удержание радиоактивного ксенона составляет 3%. Установлено, что фактор обогащения радиоактивных изотопов ксенона в газовой фазе изменяется с изменением времени облучения. Исследование^{332, 333} процессов β -распада ^{131}I или ^{133}I в $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IClO}_4$ и других иодониевых солях позволило установить образование химически связанных ксенона в нелетучей форме и сделать вывод об образовании $\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe}^+$. Выход одиных соединений зависит от природы присутствующего аниона, причем стабилизирующая способность по отношению к $\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe}^+$ уменьшается в следующем порядке: $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$.

III. СОЕДИНЕНИЯ КРИПТОНА *

Дифторид криптона образуется при действии электрического разряда (15—20 мА, 3000—4000 в) на смесь криптона и фтора с молярным отношением 1,1:1 при общем давлении 20 мм рт. ст.²³⁰. Исследована³³⁴ зависимость выхода KrF_2 от параметров электрического разряда, давления криптона и фтора, геометрии и температуры стенки разрядной трубы. Синтез KrF_2 в электрическом разряде можно осуществить также в металлическом реакторе при температуре стенок -196° , давлении смеси газов 4—20 мм рт. ст., молярном отношении $\text{F}_2 : \text{Kr} = 5 : 1$, силе тока 20—30 мА, напряжении 500—1000 в³³⁵.

Газообразные криптон и фтор легко взаимодействуют с образованием KrF_2 под действием протонов с энергией 10 МэВ или α -частиц с энергией 40 МэВ при температуре -140° ³⁹. Радиационно-химический выход равен 1,0—1,5 в зависимости от температуры. Фотохимическое взаимодействие осуществляется в системах $\text{Kr}-\text{F}_2$ и $\text{Kr}-\text{OF}_2$ при комнатной температуре³³⁶: выход KrF_2 в этих экспериментах незначителен.

Дифторид криптона при комнатной температуре — бесцветное кристаллическое вещество; ниже 0° сублимируется. Давление пара в области температур от -30 до $+25^\circ$ описывается уравнением $\lg P_{(\text{мм})} = 8,814 - 2000/T$ ³³⁷. Физические свойства KrF_2 приведены в табл. 5.

Кинетика термического разложения газообразного KrF_2 изучена в интервале температур 20—100° и при давлениях KrF_2 5—70 мм рт. ст.³³⁸. Зависимость гомогенного разложения KrF_2 от температуры (60—100°) выражается уравнением $k_{(\text{гом})} = 2 \cdot 10^{12} \exp(-23800/R\bar{T}) \text{ сек}^{-1}$. В общем случае энергия активации термического распада KrF_2 изменяется от 10,2 ккал/моль (20°) до 23,8 ккал/моль (60—100°).

В масс-спектре KrF_2 обнаружены ионы KrF^+ и Kr^+ с потенциалами появления $13,21 \pm 0,25$ и $13,71 \pm 0,20$ эВ соответственно³³⁵. Исследован спектр испускания KrF_2 в УФ-области⁶⁵. Получены и интерпретированы ИК- и КР-спектры газообразного KrF_2 , подтвердившие симметрию $D_{\infty h}$ этой молекулы³³⁹. Найдены значения силовых постоянных: $f_r = 2,46$, $f_{rr} = -0,20$, $f_a = 0,21 \text{ мдин}/\text{\AA}$. Отрицательное значение силовой постоянной взаимодействия между связями $f_{rr} = -0,20 \text{ мдин}/\text{\AA}$, а также отсутствие ферми-резонанса между частотами ν_1 и $2\nu_2$ подверглись специальному обсуждению^{339—342}. Асимметричное валентное колебание ν_3 в ИК-спектре $^{86}\text{KrF}_2$ дополнительно изучено с разрешением $0,08 \text{ см}^{-1}$ ³⁴³. Предложены два альтернативных отнесения и соответственно получены два набора постоянных. Наиболее вероятный, по мнению авторов³⁴³, набор дает $\nu_0 = -589$, 889, $B_0 = 0,12626$, $B' = 0,12575$, $D_0 = D' = 7,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Отсюда величина $r(\text{Kr} - \text{F}) = 1,875 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (или $1,876 \pm 0,002 \text{ \AA}$). Спектр твердого KrF_2 (400 — 1000 см^{-1})¹⁷⁰ при 77° К характеризуется четко выраженным максимумами при 520, 536 и 573 см^{-1} . Высказано предположение о полимеризации KrF_2 в твердом состоянии. Частота 573 см^{-1} отнесена к валентному колебанию $\text{Kr} - \text{F}$ (ν_3) мономерной молекулы, остальные полосы — к полимерным формам KrF_2 . Электронографическое исследование газообразного KrF_2 подтвердило линейную симметричную структуру молекулы³⁴⁴. Средние значения межатомных расстояний $r(\text{Kr} - \text{F}) = 1,889$ и $r(\text{F} \dots \text{F}) = 3,781 \text{ \AA}$.

Исследован спектр ЯМР ^{19}F KrF_2 в безводном HF ²³⁰. Установлена эквивалентность обоих атомов фтора в KrF_2 . Обмен атомами фтора между HF и KrF_2 не отмечен даже при 25° . Из мессбауэровского спектра $^{83}\text{KrF}_2$ найдены константа квадрупольного взаимодействия 130 $\text{мм}/\text{сек}$, отношение квадрупольных моментов возбужденного и основного состо-

* Более подробное изложение работ, опубликованных до 1971 г., см. в обзоре¹⁰.

яний (1,70) и изомерный сдвиг (по отношению к атомарному криптону) 1,50 мм/сек ³⁴⁵. Формальный заряд на атоме криптона в KrF_2 составляет 1,06. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения получены для KrF_2 при излучении He I и He II ^{346, 347}.

Система KrF_2 — BrF_5 изучена методом ДТА³⁴⁸. Из растворов KrF_2 в безводном HF и BrF_5 выделены комплексные соединения $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot \text{TaF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$, $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SnF}_4$, $2\text{KrF}_2 \cdot \text{TiF}_4$ ^{10, 337}. Устойчивость комплексных соединений KrF_2 в неводных растворителях много ниже, чем в твердом состоянии, что обусловлено химическим взаимодействием этих соединений с растворителями. Исследования ИК-спектров¹⁰ позволили предположить ионное строение этих соединений, подтвердившееся также измерениями спектров КР $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot \text{TaF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$, $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$ в BrF_5 при -196 ³⁴⁹. Для валентного колебания $\text{Kr}-\text{F}$ (KrF^+) в спектрах КР³⁴⁹ характерны дублетные и даже тройные полосы поглощения: 620 и 623 см^{-1} в $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, 599 и 604 см^{-1} в $\text{KrF}^+\text{TaF}_6^-$, 600 и 609 см^{-1} в $\text{KrF}^+\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ и 597, 605 и 613 см^{-1} в $\text{KrF}^+\text{Nb}_2\text{F}_{11}^-$. В ИК-спектре $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ ³⁵⁰ валентному колебанию $\text{Kr}-\text{F}$ в KrF^+ отвечает полоса при 622 см^{-1} .

В растворах BrF_5 при -40° синтезировано $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$, устойчивое при температуре синтеза³⁵⁰ и разлагающееся в динамическом вакууме при -30° с образованием устойчивого при комнатной температуре $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$. Исследованы спектры КР этих соединений³⁴⁹. Полосы при 627 и 619 см^{-1} в $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ отнесены к колебанию KrF^+ ; полосы при 595 и 607 см^{-1} в $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ —к основным валентным колебаниям катиона Kr_2F_3^+ . Джиллеспи и Шробилген получили $\text{KrF}_2 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M}=\text{As, Pt}$), $2\text{KrF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ и $(\text{KrF}_3^+\text{MF}_6^-) \cdot n\text{KrF}_2$ ($\text{M}=\text{As, Sb}$) и подтвердили существование $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ и $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ ³⁵¹. Соединение $\text{KrF}_2 \cdot \text{PtF}_5$ синтезировано реакцией KrF_2 с PtF_6 при 0° . Изучены³⁵¹ спектры КР синтезированных соединений и измерен ЯМР¹⁹F в $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ при -40° и в $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ при -66° в безводном HF и BrF_5 . Результаты указывают на существование в растворах катионов KrF^+ и Kr_2F_3^+ . В спектре ЯМР $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ наблюдена синглетная линия с химсдвигом 22,6 м. д. относительно CCl_3F ($-55,6$ м. д. в случае KrF_2 в HF). Спектр ЯМР раствора KrF_2 и SbF_5 с молярным отношением 2:1 отнесен к типу AX_2 , что предполагает V-образную структуру Kr_2F_3^+ с мостиковым атомом фтора³⁵¹. Химсдвиги¹⁹F составляют $-19,0$ м. д. (A) и $-73,6$ м. д. (X_2). Константа взаимодействия ($^{19}\text{F}_\text{A} - ^{19}\text{F}_\text{X}$), равная 351 гц , близка к найденной для Xe_2F_3^+ (308 гц)³⁵¹. В спектре КР Kr_2F_3^+ наблюдены полосы при 603 и 594 см^{-1} , 555 и 456 см^{-1} ; результаты интерпретированы в терминах несимметричной структуры $\text{F}\text{Kr}^+ \cdots \text{F}\text{KrF}$ ³⁵¹.

Из раствора KrF_2 , SbF_5 и XeF_6 (1:1:1) в BrF_5 при 0° выделен $\text{XeF}_6 \cdot \text{SbF}_5$, что свидетельствует о более сильных донорных свойствах XeF_6 по сравнению с KrF_2 ; это подтверждается также тем, что XeF_6 замещает KrF_2 в его комплексных соединениях³⁵⁰. Как донор фторид-ионов KrF_2 уступает и дифториду ксенона. Получен³⁵⁰ также молекулярный комплекс $\text{KrF}_2 \cdot \text{XeF}_6$ —бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 41° и давлением пара 11 мм рт. ст. при 20° . Молекулярная природа комплекса установлена измерениями ИК-спектра.

Совокупность свойств KrF_2 позволяет сделать вывод, что KrF_2 как фторокислитель превосходит такие сильные фторирующие агенты, как F_2 , фториды кислорода и галогенов и лишь незначительно уступает атомарному фтору (см. табл. 6). Комплексные соединения KrF_2 также являются сильными окислителями. Так например, в растворах пентафторида брома KrF^+ ($\text{KrF}_2 \cdot n\text{SbF}_5$) легко окисляет IF_5 до IF_6^+ , XeOF_4 до XeOF_5^+ ³⁵⁴, BrF_5 до BrF_6^+ ³⁵¹.

ТАБЛИЦА 6

Изменение свободной энергии (энталпии) в реакциях некоторых газообразных неорганических фторидов

Исходное вещество	$-\Delta G_{298}^0 \text{ Э}F_r$ ($-\Delta H_{298}^0$) ккал/моль	Продукт реакции	$-\Delta G_{298}^0 \text{ Э}F_{n+2}$ ($-\Delta H_{298}^0$) ккал/моль	$-\Delta G_{298} \text{ ккал/моль Э}F_{n+2} (-\Delta H_{298})$								
				F_2	$\text{OF}_2^{(2)}$ (до O_2)	$\text{O}_2\text{F}_2^{(2)}$	N_2F_2 (до N_2)	XeF_2	XeF_4 (до XeF_2)	XeF_6 (до XeF_4)	KrF_2	RuF_6^{*} (до RuF_5)
ClF	13,8 (13,9)	ClF_3	29,5 (37,8)	15,7	(19,5)	28,4	50,7	-1,8	1,8	8,6	37,8	(32,9)
ClF_3	29,5 (37,8)	ClF_5	35,8 (57,7)	6,3	(15,5)	19,0	41,3	-11,2	-7,6	-0,8	28,4	(28,9)
BrF_3	55,2 (64,8)	BrF_5	84,4 (106,2)	29,2	(37,0)	41,9	64,2	11,7	15,3	22,1	51,3	(50,4)
XeF_2	17,5 (25,6)	XeF_4	31,4 (49,3)	13,9	(19,3)	26,6	48,9	-	-	6,8	36,0	(32,7)
XeF_4	31,4 (49,3)	XeF_6	38,5 (66,7)	7,1	(13,0)	19,8	42,1	-	-	-	29,2	(26,4)
UF_4	424,6 (443,4)	UF_5	458,7 (485,2)	34,1	(39,6)	40,5	51,6	25,4	27,1	30,6	45,1	(46,3)
UF_5	458,7 (485,2)	UF_6	492,0 (511,0)	33,3	(23,6)	39,7	50,8	24,6	26,0	29,8	44,3	(30,3)
UF_4	424,6 (443,4)	UF_6	492,0 (511,0)	67,4	(63,2)	80,2	102,4	49,9	53,2	60,4	89,5	(76,6)
N_2F_4^1	-18,7 (2)	NF_3	21,4 (31,6)	61,5	(56,8)	74,2	96,5	44,0	47,6	54,4	83,6	(70,2)
NOF	12,1 (15,8)	NOF_3	(32)	(16,2)	(11,8)	(20,9)	(41,8)	(-9,4)	(-7,5)	(-1,2)	(30,6)	(25,2)
Rn	--	RnF_2	(57,4*)	(57,4)	(53,0)	(62,1)	(92,4)	(31,8)	(33,7)	(40,0)	(71,8)	(66,4)

Примечание: 1) Реакции N_2F_4 протекают через образование радикалов NF_2 , для которых энергетически более выгодно присоединение фтора с образованием NF_3 .

2) В реакции OF_2 участвуют радикалы OF и F , $\text{O}_2\text{F}_2 - \text{O}_2\text{F}$ и F .

3) Относительно низкая фторокислотельная способность N_2F_2 (по экспериментальным данным) обусловлена кинетическими затруднениями.

* Оценочные значения.

В ранних работах (см.¹) сообщалось о получении и изучении тетрафторида криптона, а также об образовании при его низкотемпературном гидролизе криптоновой кислоты и ее бариевой соли. В дальнейшем эти результаты не подтвердились. Более того, масс-спектрометрические измерения и исследования колебательных спектров и спектров ЯМР ¹⁹F продуктов реакции криптона с фтором в тлеющем разряде показали ошибочность идентификации продукта реакции как тетрафторида криптона.

Методом мессбауэровской спектроскопии обнаружены химически связанные состояния криптона³⁵², образующиеся при электронном захвате в ⁸³Kr. Мессбауэровские спектры ⁸³Kr в твердых матрицах характеризуются широкими линиями, что предполагает различную степень химической связи^{345, 352, 353}. При исследовании³⁵³ продуктов β -распада ^{83m}Br в составе KBrO₃ в спектре наблюдена резонансная линия шириной 2 мм/сек, отнесенная к связи ^{83m}Kr с кислородом. Эти результаты подтверждены измерениями мессбауэровских спектров продуктов β -распада ⁸³Se (⁸³Se \rightarrow ⁸³Br \rightarrow ⁸³Kr) в составе Se, SeO₂ и (NH₄)₂SeO₄³⁵⁴.

IV. СОЕДИНЕНИЯ РАДОНА

Синтез и идентификация соединений радона чрезвычайно затруднительны из-за высокой активности наиболее стабильного изотопа радона ²²²Rn ($\tau_{1/2} = 3,8$ дн.). Поэтому информация о соединениях радона носит лишь качественный характер.

Сообщалось³⁵⁵, что радон окисляется в водных растворах некоторыми окислителями, в частности H₂O₂, KMnO₄, K₂S₂O₈. Последующие исследования³⁵⁶ показали, что в условиях опыта³⁵⁵ радон удерживается механически в твердой фазе. Образование заметных количеств кислородсодержащих соединений радона не обнаружено также при α -распаде ²²⁶Ra³⁵⁷.

Василеску³⁵⁸ оценил значения ΔH^0 ₂₉₈ RnF_n(г). Если несколько уточнить эти значения, то получаются следующие величины: ΔH^0 ₂₉₈ RnF₂(г) = $-57,4$ ккал/моль (средняя энергия связи Rn—F 46,5 ккал/моль), ΔH^0 ₂₉₈ RnF₄(г) = $-81,1$ ккал/моль (39,1), ΔH^0 ₂₉₈ RnF₆(г) = $-98,5$ ккал/моль (35,2).

Фториды радона образуются при взаимодействии элементарного радона с ClF₃, KrF₂ и XeF_n при комнатной температуре³⁵⁹, с O₂F₂ при -100° , или под воздействием α -излучения в жидком фторе или твердом ClF₃ при -196° ³⁵⁹. Продукты этих реакций не идентифицированы. Фторид радона неопределенного состава выделен дистилляцией с XeF₆ из продуктов реакции смеси ксенона и радона с фтором при 300° и 100 атм³⁵⁹. Сообщается также о получении RnF₂ и RnF₄³⁶⁰.

Окисление гаммовых количеств радона осуществлено в растворах BrF₃, BrF₅ и ClF₃³⁶¹. Высказано предположение об образовании RnF₂. Окисление радона можно осуществить также действием ClF, ClF₅, BrF, IF₇, NiF₆²⁻ (в HF) в области температур от -195 до 25° ³⁶². Эксперименты по электролизу растворов окисленного радона в BrF₃ (напряжение 18—50 в, сила тока 50 мА) показали, что Rn концентрируется только в прикатодной области без восстановления. На этом основании предположено³⁶² существование в растворах катионов RnF⁺ или Rn²⁺— продуктов диссоциации RnF₂. Для установления химического состояния радона в растворах BrF₃—IF₅ методом изоморфной сокристаллизации изучено соосаждение фторида радона с молекулярным соединением XeF₂ и IF₅³⁶³. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее вероятным продуктом реакции Rn+XeF₂ (XeF₄) является RnF₂. Нелетучие

соединения радона образуются при взаимодействии радона с ClF_2SbF_6 , BrF_2SbF_6 , $\text{BrF}_4\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, $\text{IF}_4(\text{SbF}_6)_3$, BrF_2BiF_6 при 25° ³⁶⁴. Менее эффективны KBrF_4 , CsBrF_6 , KClF_4 , RbClF_4 , BrF_2TaF_6 . Предполагается, что взаимодействие приводит к образованию комплексных соединений типа $\text{RnF}^+\text{MF}_6^-$ или $\text{RnF}^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ и дифторида радона³⁶⁴.

Возможность получения различных соединений радона и их ожидаемую устойчивость обсудил Василеску³⁵⁸. Проблемы химии радона подробно рассмотрены Стейном³⁶⁵.

V. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

В своем весьма обстоятельном критическом обзоре² Дяткина рассмотрела основные теоретические работы в этой области, опубликованные за период 1963—1968 гг. и сопоставила теоретические результаты с экспериментальными данными. Дяткина пришла к общему выводу, «что основной причиной образования этих соединений является возникновение делокализованных молекулярных орбит и именно характеристики молекулярных орбит — их энергии и коэффициенты при атомных орбитах — определяют свойства молекул»².

Не претендуя на полноту и глубину изложения, присущие обзору Дяткиной², рассмотрим последние теоретические работы по соединениям благородных газов.

Вначале кратко остановимся на попытке Митчелла^{366—369} доказать с применением метода валентных связей существенную роль атомных d -орбиталей ($5d$ у Xe , $4d$ у Kr) при образовании связей в галогенидах этих элементов. Митчелл вычислил энергию возбуждения трех валентных состояний атома Xe в гибридизациях с участием $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -орбиталей и с помощью метода Хартли, Леннард-Джонса и Попла оценил энергию валентных структур Hal—Xe—Hal , $\text{Hal—Xe}^+\text{Hal}^-$ и $\text{Hal—Xe}^{2+}\text{Hal}^-$ (первая структура основана на предположении о гибридизации $5s$ - и $5d_{z^2}$ -орбиталей Xe) для XeF_2 и XeCl_2 ³⁶⁶. Наиболее устойчивой оказалась первая структура, и на этом основании Митчелл пришел к выводу об участии $5d$ -орбиталей Xe в образовании XeF_2 и XeCl_2 , полагая, что высокая энергия возбуждения компенсируется выигрышем энергии связей. Несколько позднее Кэттон и Митчелл³⁶⁸ произвели уточненный расчет XeF_2 по методу валентных связей и нашли, что структуры, основанные на участии $5d_{z^2}$ -орбиталей Xe , вносят $\sim 69\%$ в полную волновую функцию, тогда как вклад резонансных структур, включающих только $5p_z$ -орбитали, составляет всего лишь $\sim 16\%$. Развивая эти представления, те же авторы³⁶⁹ вычислили энергию различных валентных структур в KrF_2 , XeF_2 , XeCl_2 , а также в гипотетических молекулах ArF_2 , ArCl_2 и KrCl_2 . Расчеты показали, что во всех случаях (кроме ArF_2) минимальной энергией обладает структура Hal—X—Hal . На этом основании Кэттон и Митчелл пришли к выводу о большей роли валентной схемы, базирующейся на промотировании p -электронов на d -АО и гибридизации pd -АО; при этом высокие энергии возбуждения в свободных атомах компенсируются влиянием лигандов на АО атомов, большим в случае фторидов, нежели хлоридов. Роль структуры Hal—X—Hal возрастает, согласно расчету, в ряду $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$. Наконец, в последней работе этой серии³⁶⁷ Митчелл высказал предположение об участии в образовании гексафторида ксенона $4f$ -и $6s$ -орбиталей Xe , причем участие $4f$ -орбиталей он связал с обсужденными выше представлениями Бартелла и Гевина о строении XeF_6 .

Прежде чем перейти к рассмотрению неэмпирических расчетов, отметим предложенный Андреевым метод определения конформации мо-

лекул XeF_2 , KrF_2 ³⁷⁰ и XeF_4 ³⁷¹ при комбинированном применении теории взаимодействия связывающих и неподеленных электронных пар и критерия максимального перекрывания. Этот же автор³⁷², применив метод Вольфсберга — Гельмгольца с учетом только $p\sigma$ -АО рассмотрел электронное строение XeF_3 и XeF_3^+ . Согласно расчету, для XeF_3 наиболее устойчива конфигурация с симметрией C_{2v} , а для XeF_3^+ выбор стабильной геометрии неоднозначен — наиболее вероятны D_{3h} или C_{2v} .

Неэмпирический расчет XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 осуществили Баш, Москвиц, Холлистер и Хенкин³⁷³, применив полный метод МО ССП Рутана с базисом из гауссовых функций, включающем $1s$ -, $2s$ -, $3s$ -, $4s$ -, $5s$ -, $2p$ -, $3p$ -, $4p$ -, $5p$ -, $3d$ -, $4d$ -АО ксенона и $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -АО фтора (все АО проверены посредством расчета орбитальных и полных энергий связи). Вычислены полные и орбитальные энергии и найден состав валентных МО. Анализ заселенности по Малликену проведен для отдельных АО, найдены также заселенности перекрывания.

Фотоэлектронные спектры XeF_2 исследовали почти одновременно Брандл, Робин и Джонс³⁷⁴ и Брем, Менцингер и Уорн³⁷². Значения ПИ, найденные в обеих работах, близки между собой и мало отличаются от полученных методами фотонного удара⁵⁴ и фотоионизационной масс-спектрометрии⁴⁴. Фотоэлектронные спектры XeF_4 и XeF_6 , исследованные Брандлом, Джонсом и Башем⁵³, привели к значениям ПИ, близким к найденным методом фотоионизационной масс-спектрометрии⁴⁴. Предложенное на основании данных работ^{53, 373, 374} отнесение вертикальных ПИ к ионизации с МО и сопоставление опытных данных с вычисленными орбитальными энергиями, умноженными на 0,92 (фактор, введенный авторами⁵³ для исправления приближений теоремы Купменса), приведены в табл. 7. Соответствующая корреляционная диаграмма представлена на рис. 13.

В расчете³⁷³ оценены эффективные заряды на атомах ксенона; найдены значения +1,304, +2,455 и +3,458 для XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 при срав-

ТАБЛИЦА 7

Корреляция вычисленных³⁷³ и экспериментальных^{53, 374} значений потенциалов ионизации XeF_n (в эВ)

XeF_2			XeF_4			XeF_6		
МО	—0,92ε	Вертикальный ПИ	МО	—0,92ε	Вертикальный ПИ	МО	—0,92ε	Вертикальный ПИ
$10 \sigma_g$	11,79	13,65	10 a_{1g}	11,7	13,4	8 a_{1g}	10,8	12,5
		12,42*	5 a_{1g}	13,9	13,4	5 e_g	17,2	15,2
	12,51	12,89	5 e_{1g}	15,2	14,5	1 t_{1g}	17,6	16,0
$5 \pi_u$		14,35	1 a_{2g}	15,8	15,1	7 t_{2u}	18,0	(16,5)
	14,71	15,60*	7 e_u	16,2	(15,4)	1 t_{2u}	18,1	(17,1)
$3 \pi_g$	15,92	16,00	1 e_{2u}	16,5	15,8	3 t_{2g}	18,8	17,7
$6 \sigma_u$	16,93	17,35	3 e_g	16,6	(16,0)	6 t_{1u}	22,3	20,0
$9 \sigma_g$	25,24	22,5	3 e_{2g}	16,8	16,3	7 a_{1g}	29,2	21,0
			4 a_{2u}	19,0	17,9			
			6 e_u	19,6	18,4			
			9 a_{1g}	27,4	19,8			

* Дублетная структура, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием.

нительно постоянном заряде на атомах фтора ($-0,652$, $-0,614$ и $-0,576$). Между вычисленными эффективными зарядами и величинами, оцененными на основании исследований ЭПР⁵⁸, ЯМР^{375, 376}, мессбауэровских спектров³⁰³ и рентгеноэлектронных спектров^{50, 51}, имеются существенные расхождения; причины расхождений обсуждены⁵³.

Баш, Москвиц, Холлистер и Хенкин³⁷³ использовали результаты своего неэмпирического расчета фторидов ксенона для детальной интерпретации электронных спектров XeF_2 и XeF_4 на основании экспери-

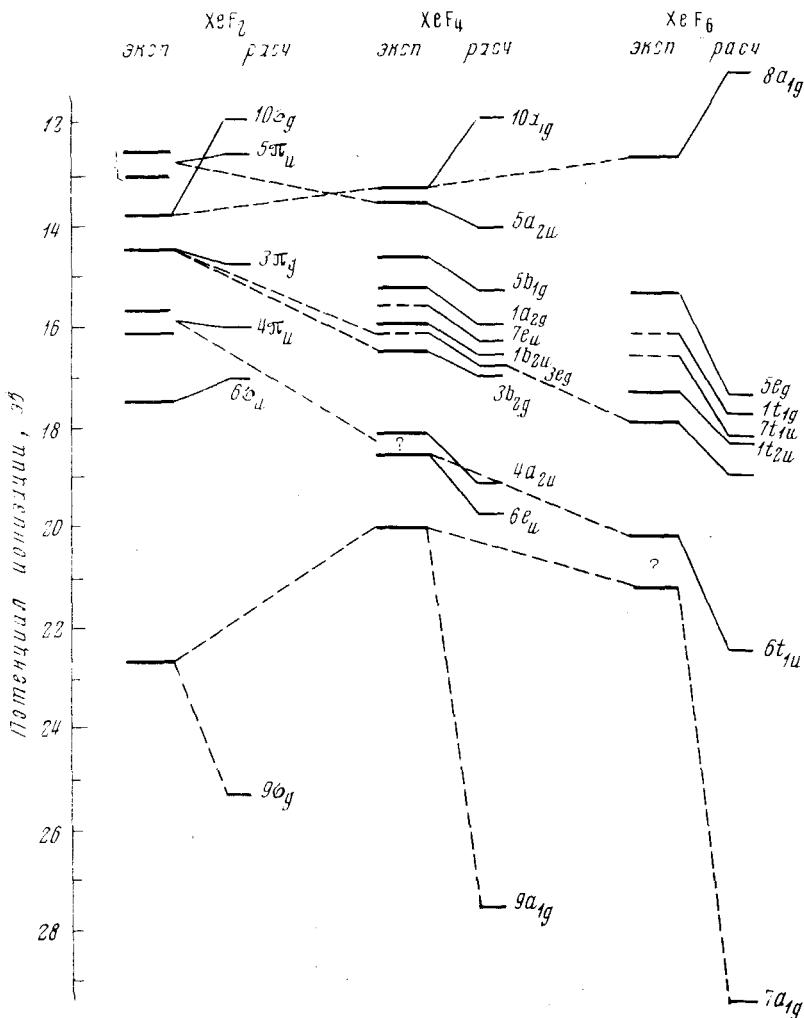


Рис. 13. Диаграмма МО фторидов ксенона.

ментальных данных Йортнера с сотр. (см. обзор²). Они вычислили также и табулировали некоторые одноэлектронные свойства молекул фторидов ксенона: средние значения тензора магнитного экранирования ядер ксенона и фтора, квадрупольные моменты XeF_2 и XeF_4 , компоненты градиента поля у ядер ксенона и фтора³⁷³.

В расчете³⁷³ для XeF_6 была принята структура правильного октаэдра. Такое приближение не могло не отразиться на точности полученных ре-

зультатов, поскольку в действительности симметрия O_h в молекуле XeF_6 строго не выдерживается. К сожалению, и более позднее исследование электронного строения XeF_6 , осуществленное методом рассеянных волн со статистическим учетом обменных взаимодействий³⁷⁷, также базировалось на принятии для этой молекулы симметрии O_h . В этой работе³⁷⁷ орбитальные энергии вычислялись в рамках концепции полузаполненных спинорбиталей, поскольку теорема Купменса неприменима при статистическом учете обменных взаимодействий. Если не учитывать фактор 0,92, то результаты расчета методом рассеянных волн³⁷⁷ дают лучшее согласие с опытом.

Для фторидов криптона (KrF_2 , KrF и KrF^+) осуществлены три не-эмпирических расчета^{378–380}. Расчет KrF и KrF^+ осуществлен методом МО ССП с большим базисным набором из функций слейтеровского типа³⁸⁰. Для KrF расчет потенциальной кривой проводился в предположении основного состояния $^2\Sigma^+$ (находящегося в согласии с данными ЭПР³⁸¹), а для KrF^+ — состояния $^1\Sigma^+$. Кривая для KrF , как и для XeF , отталкивательная, так что эти молекулы могут существовать в газовой фазе только за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия. Для молекулярного иона KrF^+ найдено значение энергии диссоциации $D_0 = 1,90 \text{ эв}$, что находится в согласии с экспериментальной величиной $D_0 \geq 1,58 \text{ эв}$ ³⁸². В хорошем согласии с опытом находятся также вычисленные спектральные константы KrF^+ , в частности, теоретическое значение частоты валентного колебания (621 см^{-1}) близко к найденному из спектра КР для $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ ^{–184}.

В связи с вопросом о роли «высших» АО при образовании связей в соединениях благородных газов в работе³⁸⁰ оценена роль поляризационных функций ($4d$ и $4f$ для Kr и $3d$ и $4f$ для F). В KrF включение поляризационных функций понижает полную энергию всего лишь на $0,0044 \text{ ат. ед.}$, а в KrF^+ — на $0,0388 \text{ ат. ед.}$ В первом неэмпирическом расчете KrF_2 , основной целью которого было выяснение роли $4d$ -орбиталей Kr , применен метод МО ССП с минимальным набором из функций слейтеровского типа³⁷⁸. Из результатов этой работы вытекает необходимость включения в базис $4d$ -функции Kr , однако расчет, проведенный с расширенным базисным набором³⁷⁹, показал недостаточную обоснованность этого утверждения.

Полный расчет KrF_2 методом МО ССП с использованием расширенного базиса из функций слейтеровского типа и учетом конфигурационного взаимодействия провели Бейгус, Лиу и Шефер³⁷⁹. Потенциальная кривая, найденная с 993-конфигурационной волновой функцией, отвечает связанному состоянию KrF_2 по отношению к трем атомам, бесконечно удаленным друг от друга. Полученное расчетом расстояние Kr—F , равное $1,907 \text{ \AA}$, и энергия диссоциации, составляющая $0,39 \text{ эв}$, сравнены с опытными данными (соответственно $1,88 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $1,013 \text{ эв}$). На потенциальной кривой имеется барьер при $r(\text{Kr—F}) = 2,42 \text{ \AA}$ высотой $0,22 \text{ эв}$ по отношению к суммарной энергии разъединенных атомов. Градиент электрического поля у ядра Kr вблизи минимума потенциальной кривой близок к значению, рассчитанному методом ССП для иона Kr^+ , и быстро падает до нуля вблизи максимума потенциальной кривой. Эти результаты показывают, что связь Kr—F ионная при равновесном расстоянии и ковалентная при больших расстояниях, что согласуется с представлениями Коулсона³⁴⁰.

Для исследования роли поляризационных функций ($4d$ и $4f$ Kr , $3d$ и $4f$ F) авторы³⁷⁹ провели ряд расчетов с различными базисными наборами и показали, что роль $4d$ -АО Kr значительно меньше, чем следует из предыдущего расчета³⁷⁸. Сопоставление теоретических результа-

тов^{378, 379} с данными фотоэлектронных спектров KrF_2 , полученных с высоким разрешением^{346, 383}, дано в табл. 8 и на рис. 14 (на котором для сравнения приведены данные для XeF_2).

Оксифториды ксенона теоретически рассмотрены лишь в одной опубликованной сравнительно недавно работе³⁸³. Электронное строение XeOF_2 , XeO_2F_2 и XeOF_4 рассчитано в рамках полуэмпирического модифицированного метода Вольфсберга — Гельмгольца. В основу сопоставления электронной и геометрической структур оксифторидов положены результаты, полученные Джиллеспи с применением метода локализованных электронных пар (см.²). Найдены энергии и заселенности МО на основе узловой структуры верхних занятых МО, предсказано геометрическое строение оксифторидов ксенона.

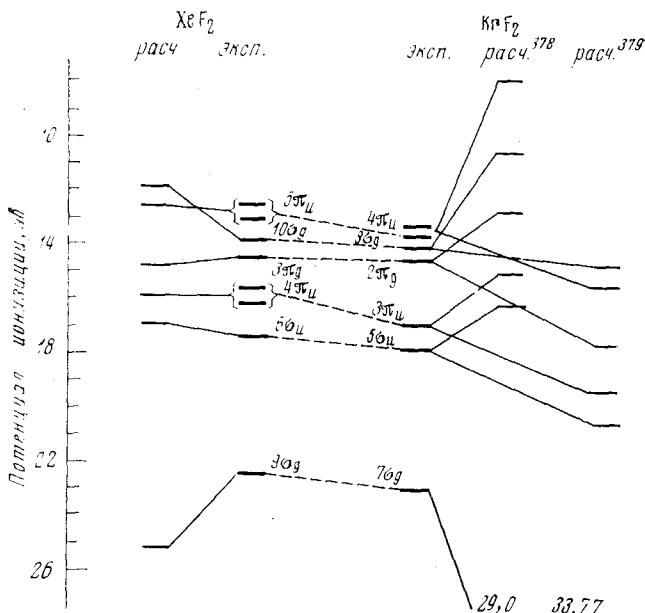


Рис. 14. Диаграмма МО низших фторидов ксенона и криптона.

Молекула XeOF_2 , согласно предсказанию, должна иметь симметрию C_{2v} с углом $\text{O}—\text{Xe}—\text{F}$ меньше 90° . Для XeO_2F_2 угол $\text{O}—\text{Xe}—\text{O}$ должен быть меньше 120° , а угол $\text{F}—\text{Xe}—\text{F}$ (со стороны обоих атомов O) — меньше 180° . Для XeOF_4 получена симметрия C_{4v} с углом $\text{O}—\text{Xe}—\text{F}$ больше 90° . Во всех трех молекулах связи $\text{Xe}—\text{O}$ должны быть короче, чем $\text{Xe}—\text{F}$.

В момент опубликования работы³⁸³ опытные данные были известны

ТАБЛИЦА 8

МО	$-0,92\text{e}^{378}$	$-0,92\text{e}^{379}$	Вертикальный ПИ 346,383	МО	$-0,92\text{e}^{378}$	$-0,92\text{e}^{379}$	Вертикальный ПИ 346,383
$8 \sigma_g$	7,9	14,71	13,90	$3 \pi_u$	15,0	19,36	16,92
$4 \pi_u$	10,5	15,43	13,34*	$5 \sigma_u$	16,1	20,85	17,7
$2 \pi_g$	12,6	17,64	14,37	$7 \sigma_g$	29,0	33,75	23,0

* Дублет, обусловленный спин-орбитальным расщеплением.

только для XeOF_4 . Авторы³⁸³ цитируют лишь работу Мартина и Вильсона по микроволновому спектру²³³, но не рассматривают более позднее электронографическое исследование²³⁴. Что касается XeO_2F_2 , то недавно появилось детальное электронографическое исследование этой молекулы²⁴¹. Теоретические расчеты дают качественное согласие с экспериментальными данными как для XeO_2F_2 , так и для XeOF_4 . В первом случае угол $\text{O}-\text{Xe}-\text{O}$ составляет $105,7^\circ$, а угол $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ — $174,7^\circ$; расстояния $\text{Xe}-\text{O}$ и $\text{Xe}-\text{F}$ равны $1,714$ и $1,889 \text{ \AA}$ соответственно²⁴¹; во втором случае угол $\text{O}-\text{Xe}-\text{F}$ равен $91,9^\circ$, а связи $\text{Xe}-\text{O}$ и $\text{Xe}-\text{F}$ соответственно $1,711$ и $1,901 \text{ \AA}$ ²³⁴.

VI. ВОЗМОЖНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ, БОЛЕЕ ЛЕГКИХ, ЧЕМ КРИПТОН

Приближенная оценка возможности получения некоторых соединений аргона и их устойчивости привела Ферейра³⁸⁴ к заключению о близости по устойчивости связей $\text{Ar}-\text{F}$ и $\text{Kr}-\text{F}$ и даже о большей устойчивости связи $\text{Ar}-\text{O}$, нежели $\text{Kr}-\text{O}$. Однако оценка энталпии образования гипотетического $\text{ArF}_{2(\text{г})}$, проведенная экстраполяцией значений ΔH°_{298} по ряду $(\text{RnF}_2) - \text{XeF}_2 - \text{KrF}_2 - [\text{ArF}_2]$ и на основании потенциалов ионизации благородных газов, приводит к отрицательной энергии связи в ArF_2 . Некоторые расчетные данные указывают на возможность существования HeF_2 ³⁸⁵; результаты других теоретических расчетов^{386, 387}, проведенных методом МО ЛКАО ССП и валентных связей, показывают, что для всех форм геометрии HeF_2 характерно неустойчивое отталкивательное состояние. Минимумы на потенциальных кривых отсутствуют и для процессов образования HeF^+ и HeF , NeF , NeF_2 и NeO ³⁸⁸.

Либман и Аллен³⁸⁹ провели расчет ArF^+ и ArO методом МО ЛКАО ССП и показали, что состояние ${}^1\Sigma^0\pi^4\pi^4$ должно быть достаточно устойчивым и характеризоваться равновесным расстоянием $r_e = 1,8 \text{ \AA}$ и энергией диссоциации $D_e \approx 70 \text{ ккал/моль}$. На основании этих результатов они высказали предположение о возможности синтеза $\text{ArF}^+\text{PtF}_6^-$ по реакции аргона с фтором в присутствии гексафторида платины. Беркович и Чупка³⁹⁰ сообщили, что ArF^+ (${}^1\Sigma^4$) образуется в ионно-молекулярных реакциях $\text{F}_2^+ + \text{Ar}$ и $\text{Ar}^+ + \text{F}_2$. На основании простого анализа экзотермической реакции $\text{F}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArF}^+ + \text{F}$ они пришли к выводу, что $D_0(\text{ArF}^+) \geq 38 \text{ ккал/моль}$. Аналогичные реакции F_2^+ с неоном и гелием не наблюдались даже при высоких энергиях столкновений. Либман и Аллен³⁹¹ применили метод МО ЛКАО ССП к расчету потенциальных кривых для наиболее низких электронных состояний HeF^+ , NeF^+ , HeN^+ и NeN^+ и провели анализ возможности синтеза и устойчивости этих катионов. В отличие от более ранних исследований³⁸⁸, эти расчеты показали достаточно высокую устойчивость состояний ${}^1\Sigma^4$ HeF^+ ($r_e = 1,33 \text{ \AA}$, $D_e \approx 33 \text{ ккал/моль}$) и ${}^1\Sigma^4$ NeF^+ ($r_e = 1,65 \text{ \AA}$, $D_e \approx 30 \text{ ккал/моль}$). Авторы³⁹¹ предполагают, что стабилизация этих состояний может быть осуществлена связыванием в $\text{HeF}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{NeF}^+\text{SbF}_6^-$ по реакции Не и Не с фтором (в присутствии SbF_5 или PtF_6) при высоких температурах и давлениях. Либман и Аллен³⁹² показали также, что хотя некоторые состояния HeN^+ , NeN^+ , HeO^+ , ArO^+ , NeO^+ достаточно устойчивы и должны наблюдаться в ионно-молекулярных реакциях, существование соответствующих кристаллических солей маловероятно. На основании расчета методом МО ЛКАО ССП потенциальных поверхностей HeB^+ , NeB^+ и ArB^+ те же авторы³⁹³ пришли к заключению об отсутствии связанных состояний этих ионов в отличие от состояния ${}^1\Sigma$ XeB^+ , энергия связи которого оценивается в $10-20 \text{ ккал/моль}$.

VII. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Интерес широких кругов исследователей к химии благородных газов не ограничивается теоретическим значением этой проблемы. Обширный экспериментальный и теоретический материал по соединениям благородных газов, накопленный к настоящему времени, позволяет рассмотреть вопрос об их практической применимости.

Исследования соединений благородных газов приобретают первостепенное значение в связи с необходимостью решения одной из важнейших проблем охраны окружающей среды — улавливания радиоактивных криптона и ксенона — газообразных продуктов деления урана в ядерных реакторах. В настоящее время электрическая мощность атомных электростанций составляет $\sim 3\%$ общей мощности всех электростанций. Однако уже в ближайшие десятилетия положение коренным образом изменится, и доля атомных электростанций в общем производстве электроэнергии значительно возрастет. Развитие атомной энергетики обусловливает необходимость переработки больших количеств отработанных тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. В процессе эксплуатации ядерных реакторов и химической переработки облученного ядерного горючего большую сложность представляет улавливание газообразных продуктов деления и в первую очередь ^{85}Kr (период полураспада 10,76 лет) и ^{133}Xe (9,27 суток). Эта проблема еще более усложняется в связи с перспективой развития реакторов на быстрых нейтронах из-за увеличения выхода продуктов деления.

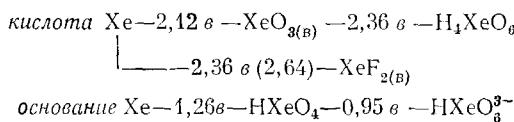
Успешное развитие химии благородных газов открывает новые пути утилизации радиоактивных благородных газов — в виде их химических соединений. Первые успехи уже достигнуты. Так, например, недавно было показано³⁹⁴, что при взаимодействии с O_2SbF_6 ксенон связывается в твердое нелетучее соединение $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. В пяти экспериментах с ^{133}Xe на колонке диаметром 5,5 и длиной 65 мм , заполненной O_2SbF_6 , достигнуто практически 100%-ное связывание ксенона из воздуха при 23—25° (^{133}Xe — от 2 до 10 мкюри/л средняя скорость протока 13 мл/мин). Аналогичную реакцию с радоном предложено использовать для очистки атмосферы урановых рудников³⁹⁴. Окисление радона и ксенона можно осуществить также с помощью K_3NiF_6 , K_2NiF_6 , Cs_2CoF_6 , K_3CuF_6 , CsAgF_4 , Cs_2AgF_6 и др.^{395—397}. Радиоактивные ксенон и радон окисляются при 25° действием N_2FSbF_6 , однако $\text{N}_2\text{F}_3\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ окисляет при 25—100° лишь радон³⁹⁸.

Наиболее сложной задачей в проблеме улавливания радиоактивных благородных газов является связывание ^{85}Kr , поскольку криптон образует лишь сравнительно малоустойчивые в обычных условиях соединения, устойчивость которых еще более понижается под воздействием ионизирующих излучений. Кроме того, проблема химического связывания криптона дополнитель но усложняется высокой окислительной способностью содинений криптона, что обусловливает необходимость получения неорганических фторокислителей, способных окислить криптон. Стейн³⁹⁴ отмечает, что замещением катиона O_2^+ в O_2SbF_6 на катионы большей окислительной способности можно получить реагенты, способные к самопроизвольному взаимодействию с криптоном с образованием $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. На основании теоретических расчетов³⁹⁵ в качестве потенциальных окислителей для связывания Kr^{85} рассматриваются соли с катионом N_2F^+ .

Таким образом, проблема химического улавливания радиоактивных ксенона и криптона тесно связана с фторокислительными свойствами соединений этих элементов. Естественно, что применение соединений

благородных газов в качестве фторокислителей представляет и самостоятельный интерес. В табл. 6 приведены значения ΔG_{298} (ΔH_{298}) реакций некоторых неорганических фторокислителей с фторидами галогенов, тетрафторидом урана, соединениями азота и радоном. Сопоставление расчетных и известных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что реакционная способность фторокислителей коррелирует с их энергиями диссоциации ($\text{EF}_n \rightarrow \text{EF}_{n-1} + 2\text{F}$) и на этом основании фторокислители можно расположить в следующий ряд: $\text{KrF}_2 > \text{O}_2\text{F}_2 > \text{RuF}_6 > \text{F}_2 \approx \text{N}_2\text{F}_2 > \text{XeF}_6 > \text{ClF}_5 \approx \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$. В качестве потенциальных фторокислителей рассматриваются также комплексы неорганических фторидов, фторокислительная способность которых несколько выше, чем исходных соединений.

Фториды и окислы благородных газов являются мощными окислителями в водных растворах кислот и оснований. Ниже приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений ксенона ³:



По окислительной способности указанные соединения не уступают озону. XeO_3 может найти применение как эффективный окислитель и в органических растворителях ¹¹.

Использование меченых соединений ксенона имеет немаловажное значение для медико-биологических исследований. На основе XeF_2 могут быть успешно разработаны экспрессные методы получения периодатов и перброматов, меченых короткоживущими изотопами ³⁹¹⁻³²¹. Разработаны методы выделения ¹²⁵I без носителя ³¹⁶. Соединения радона в силу их нелетучести могут найти применение в радиационной терапии вместо газообразного радона ¹.

Рассматривается возможность использования XeF_2 и XeF_4 в качестве фотолитических источников атомарного фтора для $\text{F} + \text{H}_2$ химических лазеров ^{399,400}. Известно использование фторидов ксенона в качестве инициаторов процессов полимеризации и в газонаполненных лампах накаливания (см. ⁵).

Изучение возможностей использования соединений благородных газов в практических целях фактически только начинается, но уже сейчас не возникает сомнения в перспективности этих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Нейдинг, Усп. химии, 34, 969 (1965).
2. М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 10, 164 (1969).
3. J. G. Malm, E. H. Appelman, Atomic Energy Rev., 7, 3 (1969).
4. J. H. Holloway, Noble Gas Chemistry, London, Methuen, 1968.
5. N. K. Jha, R. I. C. Rev., 4, 147 (1971).
6. N. Bartlett, Industrial Research, 1969, May, 71.
7. N. Bartlett, Endeavour, 31, 107 (1972).
8. H. Selig, в книге V. Gutman, ed. Halogen Chemistry, v. 1, p. 403, N. Y., Academic Press, 1967.
9. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, Rev. Pure Appl. Chem., 16, 1 (1966).
10. В. Н. Прусикин, В. Б. Соколов, Атомная энергия, 31, 259 (1971).
11. B. Jaselskis, Record Chem. Progr., 31, 103 (1970).
12. F. O. Sladky, Allgem. prakt. Chem., 22, 213 (1971).
13. B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knop, Inorg. Chem., 5, 2189 (1966).
14. D. W. Osborne, H. E. Flotow, J. G. Malm, J. Chem. Phys., 57, 4670 (1972).
15. D. W. Osborne, F. Schreiner, H. E. Flotow, J. G. Malm, Там же, 57, 3401 (1972).

16. В. Д. Климов, В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, Б. Б. Чайванов, I Всес. совещ. по соединениям инертных газов, М., 1968, Тезисы докладов, 4.
17. J. Slivnik, A. Smalč, B. Zemva, A. N. Mosevič, Croat. chem. acta 40, 49 (1968).
18. B. Frlec, J. H. Holloway, J. Slivnik, A. Smalč, B. Volavšek, A. Zemljič, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2521 (1970).
19. Дж. Сливник, Б. Волавшек, Дж. Марсель, В. Вршай, А. Шмальц, Б. Фрлек, А. Землич, в сб. Соединения благородных газов, под ред. Г. Хаймена, Атомиздат, М., 1965, стр. 93.
20. B. H. Davis, J. L. Wishlade, P. H. Emmett, J. Catalysis, 10, 266 (1968).
21. Б. Земва, Дж. Сливник, 4-й Европейский симпозиум по химии фтора; см. Ю. А. Буслаев, Ю. М. Косырев, ЖВХО им. Менделеева, 28, 215 (1973).
22. J. Slivnik, A. Smalč, Sci. Tech. Aerosp. Rep., 7, 1647 (1969).
23. J. Slivnik, B. Zemva, B. Frlec, T. Ogrin, см. ⁵, стр. 164.
24. J. Slivnik, B. Zemva, 6th Intern. Sympos. Fluorine Chem. Durham, 1971, Abstracts, C43.
25. B. G. Baker, P. G. Fox, J. Catalysis, 16, 102 (1970).
26. B. G. Baker, Там же, 16, 108 (1970).
27. W. E. Falconer, W. A. Sunder, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1380 (1967).
28. И. С. Кирин, В. И. Тихонов, Радиохимия, 9, 395 (1967).
29. P. Groz, I. Kiss, A. Revesz, T. Sipos, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 909 (1966); Kozleme-ny, 13, 283 (1965).
30. С. М. Синельников, И. В. Никитин, В. Я. Родоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2806.
31. L. V. Streng, A. G. Streng, Inorg. Chem., 4, 1370 (1965).
32. J. H. Holloway, Chem. Commun., 1966, 22; J. Chem. Educ., 43, 202 (1966).
33. S. M. Williamson, Inorg. Synt., 11, 147 (1968).
34. J. Binenboym, H. Selig, J. Shamir, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2863 (1968).
35. J. L. Weeks, M. S. Matheson, Inorg. Synt., 8, 260 (1966).
36. H. Meinert, S. Rüdiger, Ztschr. Chem., 7, 239 (1967).
37. S. I. Morroy, A. R. Young, Inorg. Chem., 4, 759 (1965).
38. A. G. Streng, Canad. J. Chem., 44, 1476 (1966).
39. D. R. MacKenzie, J. Fajer, Inorg. Chem., 5, 699 (1966).
40. D. J. Seery, D. Britton, J. Phys. Chem., 70, 4074 (1966).
41. F. Schreiner, G. N. McDonald, C. L. Chernick, Там же, 72, 1162 (1968).
42. T. Ogrin, B. Zemva, M. Bohinč, J. Slivnik, J. Chem. Eng. Data, 17, 418 (1972).
43. В. И. Пепекин, Ю. А. Лебедев, А. Я. Апин, ЖФХ, 43, 869 (1969).
44. J. Berkowitz, W. A. Chupka, P. N. Guyon, J. H. Holloway, R. Spohr, J. Phys. Chem., 75, 1461 (1971).
45. G. K. Johnson, J. G. Malm, W. N. Hubbard, J. Chem. Thermodyn., 4, 879 (1972).
46. S. Reichman, F. Schreiner, J. Chem. Phys., 51, 2355 (1969).
47. P. Tsao, C. C. Cobb, H. H. Claassen, Там же, 54, 5247 (1971).
48. D. F. Smith, Там же, 38, 270 (1963).
49. F. J. Comes, R. Haensen, N. Nielsen, W. H. E. Schwarz, Там же, 58, 516 (1973).
50. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, Т. Бергмарк, С. Карлссон, Б. Линдберг, Электронная спектроскопия, М., «Мир», 1971.
51. В. И. Нефедов, Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии, Итоги науки и техники, ВИНИТИ, М., 1973.
52. B. Brehm, M. Menzinger, C. Zorn, Canad. J. Chem., 48, 3193 (1970).
53. C. R. Brundle, G. R. Jones, H. Basch, J. Chem. Phys., 55, 1098 (1971).
54. J. D. Morrison, A. J. C. Nicholson, T. A. O'Donnell, Там же, 49, 959 (1968).
55. D. K. Hindermann, W. E. Falconer, Там же, 50, 1203 (1969).
56. M. Karplus, C. W. Kern, D. Lazdins, Там же, 40, 3738 (1964).
57. R. S. Eachus, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., (A), 1971, 304.
58. J. R. Morton, W. E. Falconer, J. Chem. Phys., 39, 427 (1963).
59. H. S. Johnston, R. Woolfolk, J. Chem. Phys., 41, 269 (1964).
60. J. Burdow, I. W. Parsons, J. C. Tatlow, Tetrahedron, 28, 43 (1972).
61. Дж. Л. Викс, М. С. Мэтисон, см. ¹⁹, стр. 121.
62. A. G. Briggs, R. J. Kemp, L. Batt, J. H. Holloway, Spectrochim. acta, 26A, 415 (1970).
63. D. H. Liskow, H. F. Schaefer, P. S. Bagus, B. Liu, J. Am. Chem. Soc., 95, 4056 (1973).
64. W. E. Falconer, A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, J. Chem. Phys., 48, 312 (1968).
65. N. G. Krishnamachari, N. A. Narasimhan, Mahavir Singh, Current Sci., 1965, 75.
66. D. Martin, C. r., C265, 919 (1967).
67. N. Bartlett, F. O. Sladky, Chem. Commun., 1968, 1046.
68. Г. Х. Хаймен, Л. А. Квотерман, см. ¹⁹, стр. 366.
69. H. Meinert, G. Kauschka, S. Rüdiger, Ztschr. Chem., 7, 111 (1967).
70. H. Meinert, S. Rüdiger, Там же, 7, 239 (1967).
71. В. А. Легасов, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайванов, ЖФХ, 43, 2935 (1969).

72. *H. Meinert, G. Kauschka*, *Ztschr. Chem.*, 9, 35 (1969).
73. *A. A. Опаловский, А. С. Назаров, Г. В. Третьяков, А. А. Уминский*, Тр. II Всес. симп. по химии неорганических фторидов, М., 1970, стр. 21.
74. *R. E. Miller, E. Roger, K. L. Treuif, G. E. Leroi*, см.⁵, стр. 154.
75. *Б. Б. Чайвиков, В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов*, Препринт. ИАЭ-2186, М., 1972.
76. *F. O. Sladky, N. Bartlett*, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2188.
77. *G. R. Jones, R. D. Burbank, N. Bartlett*, *Inorg. Chem.*, 9, 2264 (1970).
78. *В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайвиков*. *ЖФХ*, 45, 1102 (1971).
79. *А. В. Николаев, А. С. Назаров, А. А. Опаловский, А. Ф. Триппель*, ДАН, сер. химич., 186, 1331 (1969).
80. *В. А. Легасов, А. С. Маринин*, *ЖФХ*, 46, 2649 (1972).
81. *H. Meinert, G. Kauschka*, *Ztschr. Chem.*, 9, 114 (1969).
82. *В. А. Легасов, А. С. Маринин*, *Ж. неорг. химии*, 18, 565 (1973).
83. *В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, Б. Б. Чайвиков*, Препринт ИАЭ-2185, М., 1972.
84. *Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Ю. Д. Шишков, И. Ф. Аленчикова*, Химия галоидных соединений фтора, «Наука», М., 1968.
85. *H. Meinert, U. Grob*, *Ztschr. Chem.*, 8, 343 (1968).
86. *J. Slivnik, B. Zemva*, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, 385, 137 (1971).
87. *M. Bohinc, B. Frlec*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 2942 (1972).
88. *В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко*, *Ж. неорг. химии*, 18, 1125 (1973).
89. *В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко*, Там же, 18, 1696 (1973).
90. *Yu. M. Kiselev, V. I. Spizin, L. I. Martynenko*, Proc. XVth Intern. Conf. Coord. Chem., Moscow, 2, 670 (1973).
91. *N. Bartlett, F. O. Sladky*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5316 (1968).
92. *H. Meinert, G. Kauschka*, *Ztschr. Chem.*, 9, 70 (1969).
93. *В. А. Легасов, А. С. Маринин*, *Ж. неорг. химии*, 17, 2408 (1972).
94. *T. A. O'Donnell, K. A. Phillips, A. B. Waugh*, *Inorg. Chem.*, 12, 1435 (1973).
95. *T. A. O'Donnell, K. A. Phillips*, *Inorg. Chem.*, 12, 1437 (1973).
96. *C. J. Marshall, R. D. Peacock*, см.²⁴ C33.
97. *D. M. Bruce, J. H. Holloway, C. J. Marshall, S. Misra, R. D. Peacock*, см.²¹.
98. *J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice*, *Chem. Rev.*, 65, 199 (1965).
99. *E. H. Appelman, J. G. Malm*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2297 (1964).
100. *E. H. Appelman*, *Inorg. Chem.*, 6, 1268 (1967).
101. *I. Feher, M. Semptey*, *Magy. Kem. Foly.*, 76, 143 (1970).
102. *I. Feher, M. Lörinc*, Там же, 74, 232 (1968); *Acta chim. Acad. sci. Hung.*, 56, 329 (1968).
103. *В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, Б. Б. Чайвиков*, *ЖФХ*, 42, 1167 (1968).
104. *E. H. Appelman*, *Inorg. Chem.*, 6, 1305 (1967).
105. *M. T. Beck, L. Dozca*, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5713 (1967); *Magy. Kem. Foly.*, 73, 522 (1967).
106. *А. В. Николаев, А. А. Опаловский, А. С. Назаров*, ДАН, сер. хим., 181, 361 (1968).
107. *P. Allamagny, M. Langlignard*, *Bull. Soc. chim. France*, 1967, 3630.
108. *В. Д. Климов, В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов*, Радиохимия, 13, 725 (1971).
109. *E. H. Appelman*, *Acc. Chem. Res.*, 6, 113 (1973).
110. *E. H. Appelman*, *Inorg. Chem.*, 10, 1881 (1971).
111. *Н. С. Кирин, В. К. Исупов, В. И. Тихонов, Н. В. Иванникова, Ю. К. Гусев, Г. Г. Селихов*, *Ж. неорг. химии*, 12, 1088 (1967).
112. *E. H. Appelman*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1900 (1968).
113. *В. А. Халкин, Ю. В. Норсев, В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, В. И. Кузин*, ДАН, сер. хим., 195, 623 (1970).
114. *Ю. К. Гусев, В. Ф. Перетрухин, В. П. Шилов, И. С. Кирин*, Радиохимия, 14, 888 (1972).
115. *У. Шеппарт, К. Шартс*, Органическая химия фтора, перев. с англ., «Мир», М., 1972.
116. *M. J. Shaw, H. H. Hyman, R. Filler*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1563 (1969).
117. *M. J. Shaw, H. H. Hyman, R. Filler*, Там же, 92, 6498 (1970).
118. *M. J. Shaw, H. H. Hyman, J. A. Weil, R. Filler*, Там же, 92, 5096 (1970).
119. *M. J. Shaw, H. H. Hyman, R. Filler*, *J. Org. Chem.*, 36, 2917 (1971).
120. *M. Zupan, A. Pollak*, *Chem. Commun.*, 1973, 845.
121. *D. R. MacKenzie, J. Fajer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4994 (1970).
122. *Л. Н. Николенко, Т. И. Юрасова, А. А. Манько*, *ЖОХ*, 40, 938 (1970).
123. *T. C. Shien, E. D. Feit, C. L. Chernick, N. C. Yang*, *J. Org. Chem.*, 35, 4020 (1970).
124. *J. A. Gibson, A. F. Janzen*, *Canad. J. Chem.*, 49, 2168 (1971).
125. *Л. Н. Николенко, Л. Д. Шустов, Т. Н. Бочарова, Т. И. Юрасова, В. А. Легасов*, ДАН, сер. хим., 204, 1369 (1972).
126. *Л. Д. Шустов, Т. Н. Бочарова, Т. И. Юрасова, Н. Г. Марченкова, В. А. Легасов, Л. Н. Николенко*, *ЖОХ*, 43, 841 (1973).

127. I. Feher, M. Semptey, *Magy Kem. Foly.*, **76**, 141 (1970).
128. D. R. MacKenzie, *7th Intern. Symposium on Fluorine Chemistry*, Santa-Cruz, 1973, Abstracts, 0-26.
129. J. G. Malm, C. L. Chernick, *Inorg. Synt.*, **8**, 254 (1966).
130. F. O. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2179.
131. F. M. Zadd, J. Fabečić, B. Zemva, *J. Slivnik*, *Croat. chim. acta*, **41**, 93 (1969).
132. Н. Н. Алейников, Д. Н. Соколов, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, ДАН, сер. хим., **196**, 1341 (1971).
133. Н. Н. Алейников, Б. Л. Корсунский, Д. Н. Соколов, Ф. И. Дубовицкий, III Всеукр. совещ. по химии неорганических фторидов, Содержание докладов, Одесса, 1972, 107.
134. G. M. Begun, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2367 (1969).
135. D. K. Hindermann, W. E. Falconer, Там же, **52**, 6198 (1970).
136. А. В. Николаев, А. А. Опаловский, А. С. Назаров, Г. В. Третьяков, ДАН, сер. хим., **191**, 629 (1970).
137. А. В. Николаев, А. А. Опаловский, А. С. Назаров, Г. В. Третьяков, Там же, **189**, 1025 (1969).
138. P. Allamagny, M. Langignard, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 3630.
139. J. S. Ogden, J. J. Turner, *Chem. Commun.*, **1966**, 693.
140. E. H. Appelman, *Inorg. Synt.*, **11**, 205 (1968).
141. Н. Н. Крот, А. Д. Гельман, Ф. А. Захарова, В. Ф. Перетрухин, А. К. Пикаев, Радиохимия, **14**, 890 (1972).
142. В. Д. Клинов, В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, Ж. прикл. химии, **42**, 2822 (1969).
143. C. L. Chernick, J. G. Malm, *Inorg. Synt.*, **8**, 258 (1966).
144. F. Schreiner, D. W. Osborne, J. G. Malm, G. N. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4838 (1969).
145. E. L. Gasner, H. H. Claassen, *Inorg. Chem.*, **6**, 1937 (1967).
146. P. A. Agron, C. K. Johnson, H. A. Leavy, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1**, 145 (1965).
147. R. D. Burbank, G. R. Jones, *Science*, **168**, 248 (1970).
148. G. R. Jones, R. D. Burbank, W. E. Falconer, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6450 (1970).
149. G. R. Jones, R. D. Burbank, W. E. Falconer, Там же, **53**, 1605 (1970).
150. R. D. Burbank, G. R. Jones, *Science*, **171**, 485 (1971).
151. R. D. Burbank, G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 43 (1974).
152. H. Selig, F. Schreiner, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4755 (1966).
153. B. Volavšek, *Monatsch. Chem.*, **97**, 1531 (1966).
154. R. F. Code, W. E. Falconer, W. Klemperer, I. Ozier, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4955 (1967).
155. K. Hedberg, S. H. Peterson, R. R. Ryan, B. Weinstock, Там же, **44**, 1726 (1966).
156. L. S. Bartell, R. M. Gavin, H. B. Thompson, C. L. Chernick, Там же, **43**, 2547 (1965).
157. T. A. Cluxton, G. C. Benson, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1730 (1966).
158. L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **5**, 1635 (1966).
159. R. D. Willet, *Theor. chim. acta*, **6**, 186 (1966); *J. Chem. Phys.*, **46**, 4530 (1967).
160. R. M. Gavin, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2460 (1968).
161. L. S. Bartell, R. M. Gavin, Там же, **48**, 2466 (1968).
162. H. Kim, H. H. Claassen, E. Pearson, *Inorg. Chem.*, **7**, 617 (1968).
163. W. K. Glass, *Chem. Commun.*, **1968**, 455.
164. G. L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5038 (1972).
165. H. H. Claassen, G. L. Goodman, H. Kim, Там же, **56**, 5042 (1972).
166. H. Kim, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **13**, 425 (1968).
167. K. Kozu, T. Masamichi, Kagaku, **43**, 207 (1973).
168. R. Blinc, E. Pirkmajer, J. Slivnik, I. Zupančić, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1488 (1966).
169. B. Frlec, H. H. Hyman, *Inorg. Chem.*, **6**, 1597 (1967).
170. В. Д. Клинов, В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, ДАН, сер. хим., **217**, 1077 (1974).
171. B. Jaselskis, T. M. Spittler, J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2149 (1966).
172. J. H. Holloway, *Talanta*, **14**, 87 (1967).
173. В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, Б. Б. Чайванов, *ЖФХ*, **44**, 2629 (1970).
174. B. Cohen, R. D. Peacock, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 3056 (1966).
175. В. А. Легасов, Б. Б. Чайванов, *ЖФХ*, **45**, 593 (1971).
176. В. А. Легасов, А. С. Маринин, Там же, **46**, 2420 (1972).
177. B. Zemva, J. Slivnik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3952 (1971).
178. J. H. Holloway, J. G. Knowles, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 756.
179. В. К. Ежов, В. Н. Прусаков, Б. Б. Чайванов, *Атомная энергия*, **28**, 497 (1970).
180. В. К. Ежов, Там же, **30**, 383 (1971).
181. B. Zemva, J. Zupan, J. Slivnik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3953 (1971).
182. D. Martin, C. г., 268C, 1145 (1969).
183. R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *Chem. Commun.*, **1971**, 1543.
184. D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, Там же, **1973**, 26.
185. J. Slivnik, B. Frlec, B. Zemva, M. Bohinč, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1397 (1970).
186. B. Frlec, M. Bohinč, P. Charpin, M. Drifford, Там же, **34**, 2938 (1972).
187. N. Bartlett, F. Einstein, D. F. Stewart, J. Trotter, *Chem. Commun.*, **1966**, 550.

188. K. Leary, N. Bartlett, Там же, 1972, 903.
189. B. Zemva, J. Zupan, J. Slivnik, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3941 (1973).
190. R. D. Peacock, H. Selig, I. Sheft, Там же, 28, 2561 (1966).
191. G. J. Moody, H. Selig, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 319 (1966).
192. J. H. Holloway, H. Selig, U. El-Gad, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3624 (1973).
193. S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, Science, 173, 1238 (1971).
194. S. Rüdiger, H. Meinert, Ztschr. Chem., 9, 434 (1969).
195. N. Bartlett, B. Zemva, см. 128, I—49.
196. T. Ogrin, M. Bohinč, J. Slivnik, J. Chem. Eng. Data, 18, 402 (1973).
197. P. Allamagny, M. Langignard, P. Dognin, C. r., C266, 711 (1968).
198. N. Bartlett, M. Wechsberg, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 385, 5 (1971).
199. K. E. Pullen, G. H. Cady, Inorg. Chem., 6, 1300 (1967).
200. K. E. Pullen, G. H. Cady, Там же, 5, 2057 (1966).
201. J. Aubert, G. H. Cady, Там же, 9, 2600 (1970).
202. K. E. Pullen, G. H. Cady, Там же, 6, 2267 (1967).
203. G. J. Moody, H. Selig, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2429 (1966).
204. V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Rassel, Chem. Commun., 1969, 62.
205. F. O. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, B. G. DeBoer, A. Zalkin, Там же, 1968, 1048.
206. В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, А. Н. Сопиков, Б. Б. Чайванов, Препринт ИАЭ-2163, 1971.
207. K. O. Christe, C. J. Schack, Inorg. Chem., 9, 2296 (1970).
208. S. A. Kudchadker, A. P. Kudchadker, Proc. Indian. Acad. Sci., 73A, 261 (1971).
209. Г. С. Баронов, Н. П. Егоров, А. Н. Сопиков, Б. Б. Чайванов, ЖФХ, 46, 18 (1972).
210. Б. Б. Чайванов, ЖФХ, 46, 23 (1972).
211. R. J. Gillespie, B. Landa, Inorg. Chem., 12, 1383 (1973).
212. В. А. Легасов, В. Н. Прусаков, А. Н. Сопиков, Б. Б. Чайванов, Препринт, ИАЭ-2239, 1972.
213. D. E. McKee, C. J. Adams, N. Bartlett, Inorg. Chem., 12, 1722 (1973).
214. H. H. Claassen, E. L. Gasner, H. Kim, J. Chem. Phys., 49, 253 (1968).
215. R. J. Gillespie, B. Landa, C. J. Schrobilgen, Chem. Commun., 1972, 607.
216. H. H. Claassen, J. L. Huston, J. Chem. Phys., 55, 1505 (1971).
217. L. P. LaBonville, J. R. Ferrano, T. M. Spittler, Там же, 55, 631 (1971).
218. J. L. Huston, H. H. Claassen, Там же, 52, 5646 (1970).
219. R. S. McDowell, L. B. Asprey, Там же, 57, 3062 (1972).
220. В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайванов, Ж. прикл. спектроск., 17, 114 (1972).
221. N. Bartlett, M. Gennis, D. D. Gibber, B. K. Morrelli, A. Zalkin, Inorg. Chem., 12, 1717 (1973).
222. D. E. McKee, A. Zalkin, N. Bartlett, Там же, 12, 1713 (1973).
223. N. Bartlett, F. Einstein, D. F. Stewart, J. Trotter, J. Chem. Soc., (A), 1967, 1190.
224. K. Leary, N. Bartlett, Chem. Commun., 1973, 131.
225. K. Leary, D. H. Templeton, A. Zalkin, N. Bartlett, Inorg. Chem., 12, 1726 (1973).
226. S. Rüdiger, H. Meinert, Ztschr. Chem., 12, 393 (1972).
227. H. Selig, Inorg. Chem., 5, 183 (1966).
228. H. Selig, L. A. Quarterman, H. H. Hyman, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2063 (1966).
229. M. C. Waldman, H. Selig, Там же, 35, 2173 (1973).
230. F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., 87, 25 (1965).
231. S. R. Gunn, J. Phys. Chem., 71, 2934 (1967).
232. G. Nagarajan, Acta phys. polonica, 29, 831 (1966).
233. J. F. Martins, E. B. Wilson, J. Mol. Spectrosc., 26, 410 (1968).
234. E. J. Jacob, H. B. Thompson, L. S. Bartell, J. Mol. Struct., 8, 383 (1971).
235. G. M. Begun, W. H. Fletcher, D. F. Smith, J. Chem. Phys., 42, 2236 (1965).
236. J. Shamir, H. Selig, D. Samuel, J. Reuben, J. Am. Chem. Soc., 87, 2360 (1965).
237. H. D. Frame, J. L. Huston, I. Sheft, Inorg. Chem., 8, 1549 (1969).
238. J. C. Hindman, J. G. Malm, A. Svirnickas, H. D. Frame, J. Magn. Resonance, 9, 428 (1973).
239. J. L. Huston, J. Phys. Chem., 71, 3339 (1967).
240. S. R. Gunn, J. Am. Chem. Soc., 87, 2290 (1965).
241. S. W. Peterson, R. D. Willat, J. L. Huston, J. Chem. Phys., 59, 453 (1973).
242. J. L. Huston, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 29 (1968).
243. J. L. Huston, J. Am. Chem. Soc., 93, 5255 (1971).
244. M. H. Studier, J. L. Huston, J. Phys. Chem., 71, 457 (1967).
245. P. Allamagny, M. Langignard, C. r., 264C, 1844 (1967).
246. P. A. G. O'Hare, G. K. Johnson, E. H. Appelman, Inorg. Chem., 9, 332 (1970).
247. Б. Л. Корсунский, Н. Н. Алейников, Ф. И. Дубовицкий, Л. И. Гунина, Ж. неорг. химии, 19, 21 (1974).
248. C. Heitz, M. Haissinsky, Radiochem. Radioanal. Letters, 5, 341 (1970).
249. C. Heitz, M. Haissinsky, J. Phys. Chem., 76, 3909 (1972).
250. M. Haissinsky, C. Heitz, J. Chim. Phys., 70, 733 (1973).

251. R. H. Krueger, J. P. Warriner, *B. Jaselskis*, *Talanta*, **15**, 741 (1968).
252. J. M. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1816 (1965).
253. J. M. Cleveland, *Inorg. Chem.*, **6**, 1302 (1967).
254. J. M. Cleveland, *G. J. Werkema*, *Nature*, **215**, 732 (1967).
255. В. И. Спицын, Н. Н. Крот, М. П. Мефодьева, А. Д. Гельман, ДАН, сер. хим., **181**, 128 (1968).
256. B. Jaselskis, J. P. Warriner, *Analyt. Chem.*, **38**, 563 (1966).
257. H. J. Rhodes, M. I. Blake, *J. Pharm. Sci.*, **56**, 1352 (1967).
258. H. J. Rhodes, R. M. Shian, M. I. Blake, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1706 (1968).
259. B. Jaselskis, J. P. Warriner, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 210 (1969).
260. S. A. Shackelford, G. U. Yuen, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 605 (1973).
261. R. D. Peacock, H. Selig, I. Sheft, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2561 (1966).
262. B. Jaselskis, J. L. Huston, T. M. Spittler, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1874 (1969).
263. B. Jaselskis, T. M. Spittler, *J. L. Huston*, Там же, **89**, 2770 (1967).
264. D. J. Hodgson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **8**, 326 (1969).
265. T. M. Spittler, B. Jaselskis, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3357 (1965).
266. J. L. Peterson, H. H. Claassen, E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, **9**, 619 (1970).
267. T. M. Spittler, B. Jaselskis, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2942 (1966).
268. E. H. Appelman, *Inorg. Synt.*, **11**, 210 (1968).
269. P. Allamagny, M. Langignard, *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 768.
270. Ю. К. Гусев, В. К. Исупов, И. С. Кирин, Ж. неорг. химии, **14**, 2758 (1969).
271. В. Я. Мишин, И. С. Кирин, В. К. Исупов, Ю. К. Гусев, Там же, **16**, 51 (1971).
272. J. Hauck, *Naturforsch.*, **25b**, 226 (1970).
273. И. С. Кирин, Ю. К. Гусев, В. К. Исупов, Л. И. Молканов, В. Я. Мишин, А. В. Крупинская, Ж. неорг. химии, **16**, 2916 (1971).
274. И. С. Кирин, Ю. К. Гусев, В. М. Зайцев, В. К. Исупов, В. И. Тихонов, сб. Производство изотопов, Атомиздат, М., 1973.
275. Ю. К. Гусев, М. П. Мефодьева, И. С. Кирин, *Радиохимия*, **15**, 801 (1973).
276. Y. Marcus, D. Cohen, *Inorg. Chem.*, **5**, 1740 (1966); *Ist. J. Chem.*, **3**, 4 (1966).
277. Ю. К. Гусев, В. К. Исупов, И. С. Кирин, Ж. неорг. химии, **18**, 558 (1972).
278. И. С. Кирин, В. Я. Мишин, В. К. Исупов, Е. М. Рубцов, Ю. К. Гусев, В. Всес. совещ. по термическому анализу, Тезисы докладов «Наука», М., 1973, стр. 104.
279. S. R. Gunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2290 (1965).
280. G. Gundersen, K. Hedberg, J. L. Huston, *J. Chem. Phys.*, **52**, 812 (1970).
281. W. A. Yeranos, *Naturforsch.*, **23a**, 618 (1968).
282. A. Muller, B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.*, **24**, 180 (1967).
283. R. S. McDowell, M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, **10**, 625 (1971).
284. R. S. McDowell, L. B. Asprey, L. C. Hoskins, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5712 (1972).
285. N. Bartlett, M. Wechsberg, F. O. Sladky, P. A. Bulliner, G. R. Jones, R. D. Burbank, *Chem. Commun.*, **1969**, 703.
286. M. Wechsberg, P. A. Bulliner, F. O. Sladky, R. Mews, N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **11**, 3063 (1972).
287. N. Bartlett, M. Wechsberg, G. R. Jones, R. D. Burbank, Там же, **11**, 1123 (1972).
288. F. O. Sladky, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, 373 (1969); *Angew. Chem.*, **81**, 330 (1969).
289. F. O. Sladky, *Monatsh. Chem.*, **101**, 1571 (1970).
290. F. O. Sladky, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, 523 (1969); *Angew. Chem.*, **81**, 536 (1969).
291. F. O. Sladky, *Monatsh. Chem.*, **101**, 1559 (1970).
292. F. O. Sladky, Там же, **101**, 1578 (1970).
293. K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **84**, 715 (1972); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **11**, 723 (1972).
294. K. Seppelt, D. Nothe, *Inorg. Chem.*, **12**, 2727 (1973).
295. J. I. Musher, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7371 (1968).
296. M. Eisenberg, D. D. DesMarteau, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 29 (1970).
297. M. Eisenberg, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, **11**, 1901 (1972).
298. D. D. DesMarteau, M. Eisenberg, Там же, **11**, 2641 (1972).
299. M. Eisenberg, D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4759 (1970).
300. H. Meinert, *Ztschr. Chem.*, **6**, 71 (1966).
301. H. Meinert, 5-й Междунар. симпозиум по химии фтора, М., 1969, см. И. Н. Рожков, ЖВХО им. Менделеева, **25**, 92 (1970).
302. L. Y. Nelson, G. C. Pimentel, *Inorg. Chem.*, **6**, 1758 (1967).
303. G. J. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.*, **48**, 955 (1968).
304. S. F. A. Kettle, *Chem. a. Ind.*, **44**, 1846 (1966).
305. D. Boal, G. A. Ozin, *Spectrosc. Letters*, **4**, 43 (1971).
306. J. M. Riveros, P. W. Tiedemann, A. C. Breda, *Chem. Phys. Letters*, **20**, 345 (1973).
307. G. J. Perlow, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1474 (1968).
308. H. Meinert, *Ztschr. Chem.*, **9**, 349 (1969).
309. H. Meinert, Там же, **9**, 389 (1969).
310. C. T. Coetschel, K. R. Loos, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3018 (1972).
311. D. Holtz, J. L. Beanchamp, *Science*, **173**, 1237 (1971).

312. R. Margraff, J. P. Adloff, *Radiochim. acta*, 6, 138 (1966).
 313. J. P. Adloff, J. J. Schleifffer, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 403 (1968).
 314. В. М. Зайцев, И. С. Кирин, В. И. Тихонов, *Химия высок. энергий*, 2, 374 (1968).
 315. В. Д. Нефедов, И. С. Кирин, В. И. Тихонов, В. М. Зайцев, *Радиохимия*, 8, 714 (1966).
 316. В. М. Зайцев, И. С. Кирин, В. И. Тихонов, *Радиохимия*, 10, 391 (1968).
 317. I. Kiss, P. Groz, I. Sipos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1225 (1969).
 318. А. Н. Мурин, И. С. Кирин, В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Ю. К. Гусев, *ДАН, сер. хим.*, 161, 611 (1965).
 319. Ю. К. Гусев, И. С. Кирин, В. К. Исупов, *Радиохимия*, 9, 736 (1967).
 320. Ю. К. Гусев, В. К. Исупов, И. С. Кирин, *Химия высок. энергий*, 1, 606 (1967).
 321. И. С. Кирин, Ю. К. Гусев, *ДАН, сер. хим.*, 167, 1090 (1966).
 322. И. С. Кирин, А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, Ю. К. Гусев, Г. Г. Селихов, *Радиохимия*, 8, 104 (1966).
 323. А. Н. Мурин, И. С. Кирин, В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Ю. К. Гусев, Н. В. Иванникова, В. С. Гусельников, *Там же*, 8, 449 (1966).
 324. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, И. С. Кирин, С. А. Грачев, Ю. П. Сайков, *Там же*, 7, 631 (1965).
 325. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, А. В. Левченко, А. Н. Мосевич, *Там же*, 8, 719 (1966).
 326. И. С. Кирин, Ю. К. Гусев, А. Н. Мосевич, Н. П. Кузнецова, В. С. Гусельников, *Там же*, 7, 736 (1965).
 327. А. Н. Мосевич, Н. П. Кузнецова, Ю. К. Гусев, *Там же*, 7, 678 (1965).
 328. И. С. Кирин, В. К. Исупов, Ю. К. Гусев, *Там же*, 12, 500 (1970).
 329. R. Margraff, J. P. Adloff, *J. Chromatogr.*, 26, 555 (1967).
 330. Ю. К. Гусев, В. К. Исупов, И. С. Кирин, А. Е. Тихонова, *Геохимия*, 1965, 835.
 331. C. Heitz, M. Casson, *Radiochim. acta*, 12, 203 (1969).
 332. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, А. В. Левченко, *Радиохимия*, 9, 138 (1967).
 333. М. А. Торопова, В. Д. Нефедов, А. В. Левченко, Ю. П. Сайков, *Радиохимия*, 10, 611 (1968).
 334. И. Ф. Исаев, К. А. Казанский, В. В. Мальцев, см. ¹⁶, стр. 5.
 335. P. A. Sessa, H. A. McGee, *J. Phys. Chem.*, 73, 2078 (1969).
 336. L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.*, 5, 328 (1966).
 337. В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, см. ⁷⁸, стр. 49.
 338. В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, *Кинетика и катализ*, 12, 33 (1971).
 339. H. H. Claassen, G. L. Gundman, J. G. Malm, F. Schreiner, *J. Chem. Phys.*, 42, 1229 (1965).
 340. C. A. Coulson, *Там же*, 44, 468 (1966).
 341. K. O. Christe, W. Sawodny, J. P. Guertin, *Inorg. Chem.*, 6, 1159 (1967).
 342. S. Reichman, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 47, 3690 (1967).
 343. C. Murchison, S. Reichman, D. Anderson, J. Overend, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5690 (1968).
 344. W. Harschbarger, R. K. Bohn, S. H. Bauer, *Там же*, 89, 6466 (1967).
 345. S. L. Ruby, H. Selig, *Phys. Rev.*, 147, 348 (1966).
 346. C. R. Brundle, G. R. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 68, 959 (1972).
 347. R. L. DeKock, *J. Chem. Phys.*, 58, 1267 (1973).
 348. В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, *ЖФХ*, 45, 2950 (1971).
 349. B. Frlec, J. H. Holloway, *Chem. Commun.*, 1973, 370.
 350. B. Frlec, J. H. Holloway, *Там же*, 1974, 89.
 351. B. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Там же*, 1974, 90.
 352. А. Н. Мурин, Н. К. Черезов, И. А. Ютландов, *Препринт ОИЯИ* 12-4215, 1968.
 353. M. Pasternak, T. Sonnino, *Phys. Rev.*, 164, 384 (1967).
 354. Y. Hazen, R. H. Herber, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 961 (1971).
 355. M. W. Hazelton, H. C. Moser, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2497 (1967).
 356. K. Flohr, E. H. Appelman, *Там же*, 90, 3584 (1968).
 357. Ю. К. Гусев, И. С. Кирин, *Радиохимия*, 13, 916 (1971).
 358. I. J. Vasilescu, *Rev. Roum. Chim.*, 12, 835 (1967).
 359. M. H. Studier, E. H. Appelman, см. ³, стр. 40.
 360. S. I. Morroy, см. ⁵, стр. 150.
 361. L. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5396 (1969).
 362. L. Stein, *Science*, 168, 362 (1970).
 363. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, В. В. Аврорин, В. Н. Дудкин, *Радиохимия*, 14, 930 (1972).
 364. L. Stein, *Science*, 175, 1463 (1972).
 365. L. Stein, *Yale Sci. Mag.*, 44, 2 (1970).
 366. K. A. R. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1637.
 367. K. A. R. Mitchell, *Chem. Commun.*, 1969, 368.
 368. R. C. Catton, K. A. R. Mitchell, *Там же*, 1970, 457.
 369. R. C. Catton, K. A. R. Mitchell, *Canad. J. Chem.*, 48, 2695 (1970).

370. Ст. Андреев, Годиши. Висш. хим-технол. ин-т, София, 15, 145 (1972).
371. Ст. Андреев, Там же, 15, 377 (1972).
372. Ст. Андреев, Там же, 15, 205 (1972).
373. H. Basch, J. W. Moskowitz, C. Hollister, D. Hankin, J. Chem. Phys., 55, 4922 (1971).
374. C. R. Brundle, M. B. Robin, G. R. Jones, Там же, 52, 3383 (1970).
375. D. Lazdins, G. W. Kern, M. Karplus, Там же, 39, 1611 (1963).
376. C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, Там же, 40, 2285 (1964).
377. E. W. Phillips, J. W. D. Connolly, S. B. Trickey, Chem. Phys. Letters, 17, 203 (1972).
378. G. A. D. Collins, D. W. J. Cruickshank, A. Breeze, Chem. Commun., 1970, 884.
379. P. S. Bagus, B. Liu, H. F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 94, 6635 (1972).
380. B. Liu, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys., 55, 2369 (1971).
381. W. E. Falconer, J. R. Morton, A. G. Streng, Там же, 41, 902 (1964).
382. J. Berkowitz, W. A. Chupka, Chem. Phys. Letters, 7, 747 (1970).
383. Show-Chee Hsu, Cheuk-Yin Ng, Wai-Kee Li, J. Mol. Struct., 16, 125 (1973).
384. R. Ferreira, Acad. Brazil. Cienc., 38, 407 (1966).
385. B. Fung, J. Phys. Chem., 69, 596 (1965).
386. L. C. Allen, R. M. Erdahl, J. L. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 87, 3769 (1965).
387. R. N. Noble, R. N. Kortzeborn, J. Chem. Phys., 52, 5375 (1970).
388. L. C. Allen, A. M. Lesk, R. M. Erdahl, J. Am. Chem. Soc., 88, 615 (1966).
389. J. F. Lieberman, L. C. Allen, Chem. Commun., 1969, 1355.
390. J. Berkowitz, W. Chupka, Chem. Phys. Letters, 7, 447 (1970).
391. J. F. Lieberman, L. C. Allen, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 7, 27 (1971).
392. J. F. Lieberman, L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 92, 3539 (1970).
393. J. F. Lieberman, L. C. Allen, Inorg. Chem., 11, 1143 (1972).
394. L. Stein, Nature, 243, 30 (1973); Radioisotope Report, 9, 52 (1973).
395. J. F. Lieberman, Там же, 244, 84 (1973).
396. L. Stein, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 39 (1973).
397. T. L. Court, M. F. D. Dove, Chem. Commun., 1971, 726.
398. L. Stein, см. ¹²⁸I—30.
399. K. L. Kompa, P. Gensel, J. Wanner, Chem. Phys. Letters, 3, 210 (1969); IEEE J. Quantum Electron., QE-6, 185 (1970).
400. M. J. Berry, Chem. Phys. Letters, 15, 269 (1972).

Всесоюзный институт
научной и технической информации
АН СССР, Москва