

УДК 546.147

СОЕДИНЕНИЯ СЕМИВАЛЕНТНОГО БРОМА

В. В. Гаврилов, В. К. Исупов

Проведен обзор работ по соединениям семивалентного брома, выполненных за последние 10 лет. Рассмотрены вопросы получения и анализа первоброматов, физические и химические свойства бромной кислоты и ее солей, химия «горячих» атомов и радиационная химия первоброматов, а также возможности применения соединений семивалентного брома.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| I. Введение | 2118 |
| II. Способы получения соединений семивалентного брома | 2118 |
| III. Физические и химические свойства бромной кислоты и ее солей | 2120 |
| IV. Аналитическая химия соединений семивалентного брома | 2122 |
| V. Химия «горячих» атомов в кристаллических первоброматах | 2125 |
| VI. Радиационная химия соединений семивалентного брома | 2128 |
| VII. Возможности применения бромной кислоты и ее солей | 2129 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Долгое время первоброматы относили к группе соединений, которые невозможно получить обычным химическим путем. Однако существование и широкое применение их гомологов — перхлоратов и периодатов делало проблему получения первоброматов интересной как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Попытки получения соединений семивалентного брома проводились уже с середины прошлого века. Обзор теоретических и экспериментальных исследований в этой области дан в работах^{1–4}. Только в 1968 г. Аппельману⁵ удалось получить первобромат при β^- -распаде ^{83}Sc в составе селената. Изучение химических свойств микрокаличеств первобромата позволило автору⁵ в дальнейшем осуществить макросинтез соединений семивалентного брома.

С момента первого синтеза первобромата и до настоящего времени появилось уже несколько десятков статей, посвященных соединениям семивалентного брома. Однако достаточно полных обзорных работ до сих пор еще нет. Цель данной работы — попытка обобщения имеющихся данных по этим соединениям.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕМИВАЛЕНТНОГО БРОМА

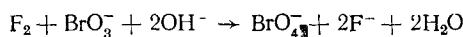
Первый успешный синтез первобромата осуществлен методом химии «горячих» атомов при β^- -распаде ^{83}Sc в составе селената⁵. Образующийся в результате этого процесса бром-83 радиоактивен и имеет период полураспада 2,4 часа. Следовательно, этот метод не дает весомых количеств первоброматов, но, с другой стороны, он показывает, что соединения семивалентного брома достаточно устойчивы и могут быть получены в макрокаличествах. Это было продемонстрировано при электрохимическом окислении бромата лития в нейтральном растворе⁵. В этих опытах

использована парциальная ячейка с платиновым анодом и плотностью анодного тока 10 A/cm^2 ; выход пербромата составил $\sim 2\%$.

Электролитическое окисление бромата в силу низкого выхода пербромата оказалось не очень удобным, и поэтому пришлось искать более приемлемый способ получения соединений семивалентного брома. Для этой цели был использован водный раствор дифторида ксенона, окислительный потенциал которого составляет $2,62 \text{ V}^6$. Если к такому раствору добавить бромат в достаточно большой концентрации, то можно получить пербромат с выходом 12% от первоначального количества дифторида ксенона⁷.

Сразу же после получения Аппельманом соединений семивалентного брома авторы работы⁸ установили факт образования пербромата при облучении гамма-лучами ^{60}Co бромата цезия. Выход пербромата цезия при этом составил $0,86\%$ от исходного количества бромата цезия. Облучение бромата лития не привело к образованию пербромата. Соединения семивалентного брома не образуются и при окислении водных растворов броматов перксенатом и персульфатом натрия при 100°C^5 , а также при взаимодействии перокси водорода с бромат-ионом в кислой среде⁹.

Более удобным методом получения соединений семивалентного брома оказался метод окисления бромата натрия фтором в щелочной среде¹⁰. Выход пербромата натрия в этом случае достигал 20% от исходного количества бромата:



Для получения пербромата натрия использовалась методика, описанная в¹¹.

Простым методом выделения пербромата натрия из реакционной смеси является экстракция его ацетоном¹². Для этой цели раствор бромата натрия после окисления фтором упаривают досуха под лампой, а полученный осадок промывают ацетоном. При этом пербромат натрия переходит в жидкую фазу, а бромат и фторид натрия остаются в осадке. Ацетон отгоняется, а полученный пербромат натрия перекристаллизуется сначала из ацетона, а потом из этилового спирта.

Путем нейтрализации бромной кислоты соответствующими гидроокисями или окисями к настоящему времени получены перброматы лития, натрия, калия, рубидия, цезия¹³, магния, кальция, стронция, бария¹⁴, аммония¹⁵, серебра¹⁶ и уранила¹⁷. Перброматы калия, рубидия, цезия и уранила перекристаллизовывают из водных растворов, пербромат серебра — из бензола при добавлении гексана, а остальные перброматы перекристаллизовывают, как правило, из ацетона.

При взаимодействии пербромата калия с пентафторидом сурьмы образуется пербромилфторид, имеющий высокую реакционную способность^{18–22}. Показано²³, что BrO_3F быстро гидролизуется на воздухе и взаимодействует со стеклом уже при комнатной температуре. Неустойчив при комнатной температуре и изопропилпербромат¹⁸, который получают при взаимодействии изопропилбромида и пербромата серебра; в то же время тетрафениларсонийпербромат, образующийся при реакции тетрафениларсонийхlorida и пербромата натрия⁸, напротив, весьма устойчивое соединение.

Таким образом, к настоящему времени получен уже целый ряд соединений семивалентного брома.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОМНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Бромная кислота является сильной одноосновной кислотой. Потенциометрическое титрование 0,6 M HBrO₄ раствором гидроокиси натрия 0,6 M дает кривую титрования, которая весьма похожа на кривую, полученную при титровании HClO₄ при тех же условиях¹⁰. В водных растворах бромная кислота устойчива вплоть до концентрации 55% (6 M), но разлагается при больших концентрациях. При комнатной температуре 6 M HBrO₄ неограниченно устойчива. При нагревании на водяной бане в течение часа она приобретает слабый желтый цвет, но окислительная способность ее уменьшается при этом всего на 1%. Масс-спектрометрические исследования²⁴ показали, что бромная кислота является очень устойчивым соединением, а летучесть ее меньше, чем летучесть хлорной кислоты. Путем вакуумной дистилляции при комнатной температуре можно получить образцы с концентрацией бромной кислоты до 83%. При быстром удалении воды образуются кристаллы HBrO₄·2H₂O, которые быстро превращаются в жидкость при хранении на воздухе.

Бромная кислота является медленно действующим окислителем. Разбавленные растворы ее окисляют иодид- и бромид-ионы довольно медленно, а хлорид-ион и вовсе не окисляют. Поэтому, вероятно, предыдущие исследователи и потерпели неудачу, так как они искали перброматы среди наиболее реакционноспособных соединений, а не среди инертных. В общем перброматы после перхлоратов являются наименее реакционноспособными среди всех оксигалогенных соединений. Однако при больших концентрациях бромная кислота уже не является медленно действующим окислителем. Так, 12 M HBrO₄ быстро окисляет хлорид и реагирует со взрывом с фильтровальной бумагой; 3 M HBrO₄ быстро окисляет нержавеющую сталь, а 6 M HBrO₄ при 100° легко окисляет двухвалентный марганец до MnO₂, трехвалентный хром до бихромата и трехвалентный церий до Ce(IV)¹⁰. Эти же реакции протекают и при комнатной температуре, если кислота дегидратирована под вакуумом.

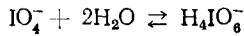
Бромная кислота и ее соли имеют одинаковые УФ- и КР-спектры, что указывает на идентичность анионов в обоих случаях. Сходство КР-спектров твердого KBrO₄ и спектров его растворов²⁵ показывает, что эти же анионы присутствуют и в кристаллах. При сравнении КР- и ИК-спектров твердого KBrO₄ оказалось, что две из четырех присутствующих в КР-спектрах полос активны в ИК-спектре; отнесение частот позволило предположить для KBrO₄ тетраэдрическую структуру. В табл. 1 приведены основные колебательные частоты BrO₄⁻¹⁰ в сравнении с частотами ClO₄⁻ и IO₄⁻²⁶.

Отсутствие быстрого обмена кислородом между пербромат-ионом и водой указывает на отсутствие быстрой гидратации, наблюдаемой для

ТАБЛИЦА 1
Колебательные частоты ионов ClO₄⁻, BrO₄⁻ и IO₄⁻ в ИК-области

| Анионы | Колебательные частоты, см ⁻¹ | | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | v ₁ | v ₂ | v ₃ | v ₄ |
| ClO ₄ ⁻ | 935 | 460 | 1060 | 630 |
| BrO ₄ ⁻ | 798 | 331 | 883 | 410 |
| IO ₄ ⁻ | 791 | 256 | 853 | 325 |

периодат-иона²⁷:



Среди солей бромной кислоты наиболее изучен пербромат калия; KBrO_4 — белое кристаллическое вещество с плотностью $3,08 \text{ г}/\text{см}^3$ ²⁸. Энталпия образования пербромата калия составляет $-68,74 \pm 0,14 \text{ ккал}/\text{моль}$, а энталпия растворения $11,61 \text{ кал}/\text{моль}$ ²⁹. Кристаллы пербромата калия относятся к структурному типу BaSO_4 . Параметры ромбической решетки: $a = 8,930$; $b = 5,921$; $c = 7,488 \text{ \AA}$. Ион BrO_4^- имеет тетраэдрическое строение, длина связи $\text{Br}-\text{O}$ составляет $1,61 \text{ \AA}$, а угол $\text{O}-\text{Br}-\text{O}$ равен $109-110^\circ$ ²⁸. Порядок связи, вычисленный по полуэмпирической формуле Лонга — Плейна — Полинга, составил $1,93$ ³⁰, тогда как в случае пербромилфторида порядок связи $\text{Br}-\text{O}$ оказался равным $1,56$ ³¹. Среднеквадратичные амплитуды колебаний и постоянные кориолисова взаимодействия рассчитаны в работах³²⁻³⁵.

Величина химического сдвига в фотоэлектронных спектрах пербромата калия по сравнению с бромидом калия оказалась ниже, чем у соответствующих соединений хлора и выше, чем у соответствующих соединений иода³⁶. Это согласуется с расчетом разностей в энергиях связи для трех галогенов по методу Хартри — Фока. Квантовохимические расчеты^{37, 38} показали, что пербромат-ион может быть несколько менее стабильным, чем перхлорат и периодат, но это различие очень мало. Стандартный электродный потенциал пары бромат — пербромат по разным данным равен $1,74 B$ ³⁹, $1,76 B$ ^{29, 40} и $1,82 B$ ⁴¹, тогда как для пары хлорат — перхлорат он составляет $1,23 B$, а для пары иодат — периодат $1,64 B$.

Среди солей бромной кислоты достаточно изучен также пербромат аммония¹⁵. Это белое кристаллическое вещество, неограниченно устойчивое на воздухе. Плотность пербромата аммония составляет $2,5 \text{ г}/\text{см}^3$; параметры ромбической ячейки $a = 9,20$; $b = 6,04$; $c = 7,63 \text{ \AA}$ ¹⁵. По сравнению с перхлоратом аммония NH_4BrO_4 гораздо менее гигроскопичен. Так, при 95% влажности пербромат аммония поглощает только 4% влаги, после чего его вес остается постоянным, тогда как перхлорат аммония поглощает 23% влаги и становится заметно влажным. Растворимость пербромата аммония в воде повышается с увеличением температуры. Так, при 0° растворимость NH_4BrO_4 составляет $9,5$, при 15° — $13,9$, при 25° — $17,8$ и при 45° — $26,3 \text{ г}$ на 100 г раствора¹⁵. Пербромат аммония растворим в метиловом спирте, ацетоне, этиловом спирте и ацетонитриле.

Для перброматов щелочных металлов растворимость в воде падает при переходе от пербромата лития к пербромату цезия. Если перброматы лития и натрия весьма растворимы в воде, то растворимость KBrO_4 составляет лишь $0,2 \text{ моль}/\text{л}$, а перброматы рубидия и цезия слаборасторимы в воде при комнатной температуре. Что касается перброматов щелочноземельных металлов, магния, серебра и уранила, то они весьма растворимы как в воде, так и в ацетоне.

При хранении на воздухе безводные перброматы лития и натрия превращаются в кристаллогидраты состава $\text{LiBrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно, тогда как перброматы калия, рубидия и цезия гораздо менее гигроскопичны. Кристаллы перброматов щелочноземельных металлов, магния и уранила на воздухе очень быстро превращаются в жидкость, поэтому работу с ними следует проводить только в сухих боксах.

При нагревании перброматы щелочных, щелочноземельных металлов и магния после полной дегидратации разлагаются до броматов^{13, 14}, тогда как продуктами разложения пербромата аммония являются N_2 , Br_2 , H_2O и малые количества N_2O и NO_2 ¹⁵. Значения температурных интер-

ТАБЛИЦА 2

Значения температурных интервалов и температур разложения
перброматов щелочных, щелочноземельных металлов,
магния и аммония

| Соединение | Температурный интервал разложения, °C | Температура разложения, °C | Ссылки |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------|
| LiBrO_4 | 185—220 | 240 ± 10 | 13 |
| NaBrO_4 | 246—289 | 226 ± 10 | 13 |
| KBrO_4 | 255—282 | 271 ± 5 | 13 |
| KBrO_4 | 260—280 | 275 | 10 |
| RbBrO_4 | 272—300 | 291 ± 5 | 13 |
| CsBrO_4 | 200—319 | 302 ± 5 | 13 |
| NH_4BrO_4 | 180—260 | — | 15 |
| $\text{Mg}(\text{BrO}_4)_2$ | 181—199 | 191 ± 5 | 14 |
| $\text{Ca}(\text{BrO}_4)_2$ | 180—201 | 193 ± 5 | 14 |
| $\text{Sr}(\text{BrO}_4)_2$ | 180—207 | 192 ± 5 | 14 |
| $\text{Ba}(\text{BrO}_4)_2$ | 174—203 | 187 ± 5 | 14 |

валов и температур разложения перброматов щелочных, щелочноземельных металлов, магния и аммония приведены в табл. 2.

По результатам, приведенным в табл. 2, видно, что термическая устойчивость перброматов щелочных металлов изменяется в следующем порядке: $\text{LiBrO}_4 < \text{NaBrO}_4 < \text{KBrO}_4 < \text{RbBrO}_4 < \text{CsBrO}_4$, тогда как термическая устойчивость перброматов щелочноземельных металлов и магния в пределах погрешности эксперимента имеет одно и то же значение. При этом перброматы щелочных металлов разлагаются при более высоких температурах, чем перброматы щелочноземельных металлов, а значения температур разложения очень сильно зависят от химической чистоты образцов. Так, образец KBrO_4 , полученный без перекристаллизации, начинает разлагаться уже при 150°C , тогда как перекристаллизованный образец не разлагается до 260°C . Очевидно, что даже незначительные примеси бромата катализируют термическое разложение пербромата.

Несколько менее изучены такие соли бромной кислоты, как перброматы серебра и уранила. В ¹⁶ получен AgBrO_4 — белая гигроскопичная соль, устойчивая при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Пербромат серебра растворим в бензоле и нерастворим в насыщенных углеводородах. Пербромат уранила — весьма гигроскопичная соль светло-зеленого цвета. Показано, что, как и в случае перхлоратов уранила ⁴², могут быть получены $\text{UO}_2(\text{BrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с содержанием воды до 7 молей на моль соли ¹⁷. Пентагидрат пербромата уранила в отличие от перхлората может быть получен лишь в узком интервале давлений пара воды. Изучение ИК- и КР-спектров перброматов уранила ¹⁷ показало, что величины силовых постоянных связей UO_2^{2+} в $\text{UO}_2(\text{BrO}_4)_2$ близки к значениям для $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$. Анализ ИК-спектров гидратов пербромата уранила позволяет предполагать существование нескольких типов связей, как и в случае $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁴³.

IV. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕМИВАЛЕНТНОГО БРОМА

Для обнаружения и определения перброматов используют различные методы. Для качественного анализа используют в основном капельную реакцию с применением подкисленного раствора иодистого калия. При этом пятно пербромата, в отличие от многих других окислителей, проявляется не сразу, а только через некоторое время, причем чем больше концентрация иодистого калия и кислотность среды, тем выше скорость проявления. Для обнаружения пербромат-ионов можно использовать ка-

пельную реакцию с метиленовым голубым, в результате которой на голубом фоне образуется малиновое пятно пербромата⁴⁴, а также реакцию с сульфатом марганца в фосфорнокислой среде, приводящую к фиолетовому окрашиванию⁴⁵.

Наиболее чувствительной для проявления пятен пербромат-ионов на бумаге является реакция сベンзидином⁴⁶. По этой реакции хроматограммы опрыскивают 2%-ным растворомベンзидина в 10%-ной уксусной кислоте с последующим нагреванием в потоке теплого воздуха. Пятно пербромат-иона имеет синюю окраску, которая при дальнейшем нагревании переходит в темно-серую. Чувствительность реакции составляет 0,01 мкг по пербромату калия. Общим недостатком качественных реакций является малая специфичность. Присутствие многих окислителей мешает определению соединений семивалентного брома.

Количественное определение перброматов можно проводить с помощью целого ряда методов. Одним из наиболее простых является способ восстановления пербромата до бромид-иона с помощью 12 M HBr⁴⁷. Для этой цели к анализируемому образцу добавляют пятикратное по объему количество концентрированной HBr и полученный раствор оставляют на 10 мин в закрытом сосуде. За это время реакция протекает полностью, если концентрация HBr составляет не менее 11,5 M; при концентрации HBr, равной 10,4 M, для завершения реакции требуется 40 мин. Далее раствор разбавляют в 10 раз 2%-ным раствором иодистого натрия, содержащим NaH₂PO₄, и титруют тиосульфатом. Если раствор пербромата содержит большие количества низших окисленных соединений брома, то проводится восстановление разбавленной HBr, а образующийся при этом бром удаляется путем пропускания аргона. При этом если концентрация HBr находится в пределах 0,5—1 M, пербромат практически не восстанавливается.

Еще одним окислительно-восстановительным методом является определение пербромат-ионов с помощью SnCl₂⁵. По этому способу раствор пербромата доводится до концентрации 6 M по соляной кислоте и до 0,04 M по Mo(VI). Далее после добавления избытка SnCl₂ аликвоту раствора нагревают в течение 30 мин на водяной бане для того, чтобы восстановить пербромат до бромида, который затем окисляется хлором до BrCN в нейтральном растворе цианида. Полученный раствор подкисляют, и после добавления KI проводят титрование тиосульфатом.

Описан также метод определения пербромата в присутствии бромата, включающий восстановление BrO₄⁻ до BrO₃⁻ иодом в слабощелочной среде при pH 7—9 и температуре 100°C⁴⁷. Для предотвращения выделения иода добавляются определенные количества Na₃AsO₃, избыток которого титруется иодом с крахмалом в качестве индикатора. Общее количество бромата определяется титрованием подкисленного раствора тиосульфатом. Пербромат-ион можно восстановить до бромат-иона и просто раствором KI. Однако для того, чтобы реакция прошла полностью, требуется две недели, тогда как иодистоводородная кислота сразу восстанавливает BrO₄⁻ до Br⁻ при комнатной температуре⁴⁸.

Наряду с окислительно-восстановительными методами существуют и весовые способы определения перброматов. Это осаждение пербромата в виде RbBrO₄⁵ и в виде тетрафениларсонийпербромата⁸. Последний осаждают путем добавления тетрафениларсонийхлорида к раствору, содержащему пербромат- и бромат-ионы. Полученный осадок промывается водой для удаления следов бромата и 50%-ным раствором этанола в воде и высушивается под вакуумом при комнатной температуре.

Определение пербромата в виде тетрафениларсонийпербромата можно проводить не только весовым методом, но и потенциометрическим тит-

ТАБЛИЦА 3

Хроматографическое разделение химических форм брома с помощью тонкослойной и бумажной хроматографии

| Химическая форма | Значения R_f при хроматографии на Al_2O_3 | | Значения R_f при хроматографии на бумаге | |
|------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| | Ацетон—вода (8:1) | Ацетон—вода—этанол (6:2:1) | Ацетон—вода—этанол (6:2:1) | Ацетон—вода—пиридин (6:1:2) |
| BrO_4^- | $0,60 \pm 0,02$ | $0,68 \pm 0,02$ | $0,89 \pm 0,02$ | $0,82 \pm 0,02$ |
| BrO_3^- | $0,08 \pm 0,01$ | $0,14 \pm 0,02$ | $0,39 \pm 0,01$ | $0,26 \pm 0,02$ |
| Br^- | $0,27 \pm 0,02$ | $0,41 \pm 0,02$ | $0,53 \pm 0,05$ | $0,14 \pm 0,01$ |

рованием раствором тетрафениларсонийхлорида⁴⁹. При этом титрованию не мешает присутствие таких анионов как хлорат, хлорид, бромат, бромид, фторид, сульфат и хромат. Однако в присутствии периодат-иона данный метод неприменим.

С помощью методов полярографии установлено, что бромат- и пербромат-ионы на фоне $0,05 \text{ M HClO}_4$ дают одну волну, соответствующую восстановлению BrO_4^- и BrO_3^- до Br^- , тогда как в нейтральной и щелочной средах — две волны. Первая волна соответствует восстановлению пербромат-иона до бромата, а вторая — восстановлению бромата до бромида, что можно использовать для определения BrO_4^- в присутствии BrO_3^- ⁵⁰. Ошибка определения пербромат-иона по данному методу составляет 2%. Электрохимическое восстановление BrO_4^- исследовано также в работах⁵¹⁻⁵⁴.

Для определения малых количеств пербромата в присутствии микрокаличеств других анионов брома используются колориметрические методы⁵⁵ и экстракционно-фотометрический способ с применением кристаллического фиолетового⁵⁶. По последнему методу присутствие бромата в концентрациях, не превышающих 10^{-3} г-ион/л, не мешает определению пербромата, тогда как присутствие бромида в концентрациях больше $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ уменьшает оптическую плотность растворов кристаллического фиолетового, содержащих BrO_4^- . Метод пригоден для определения пербромат-иона в пределах концентраций от 10^{-6} до 10^{-5} M .

Выделение пербромат-ионов из смеси с другими анионами достигается путем применения методов ионообменной, тонкослойной и бумажной хроматографии. Авторы работы⁴⁴ исследовали поведение пербромат-иона при хроматографировании на бумаге и на тонких слоях целлюлозы и силикагеля в системах этанол — вода — аммиак и бутанол — пиридин — $1 \text{ M NH}_4\text{OH}$. При этом оказалось, что BrO_4^- обладает большей подвижностью, чем BrO_3^- . Эта же зависимость наблюдалась и при использовании системы изопропанол — $1,5 \text{ M NH}_4\text{OH}$ ⁴⁵, однако при этом наблюдалось значительное восстановление пербромат-иона, что существенно снижает возможность использования их для количественного определения пербромата.

Свободна от этого недостатка методика, описанная в работе⁵⁷. Разделение соединений брома проводилось на тонких слоях Al_2O_3 и бумаге при использовании систем растворителей: ацетон — вода, ацетон — вода — этанол и ацетон — вода — пиридин, а значения R_f определяли путем измерения активности ^{82}Br с помощью торцевого счетчика МСТ-17. Значения R_f химических форм брома в данных системах приведены в табл. 3.

Разделение бромат- и пербромат-ионов на тонком слое Al_2O_3 достигается и при использовании водных растворов солей, кислот и оснований⁵⁸. При этом так же, как и при электрофорезе на бумаге, пербромат-ион обладает большей подвижностью. Наиболее четкое разделение наблюдалось в случае применения растворов нитрата тория и циркония-хлорида⁴⁴.

Надежным способом разделения различных химических форм брома является ионообменная хроматография с использованием сильноосновных анионитов АВ-17 и Дауэкс-1⁵⁷. Селективное разделение соединений брома в различной степени окисления достигалось пропусканием растворов бикарбоната и нитрата калия. Бромит-ионы вымывались при элюировании $0,5 \text{ M}$ KHCO_3 , бромат-ионы — 1 M KHCO_3 , бромид-ионы — 1 M KNO_3 и пербромат-ионы — 2 M KNO_3 . Что касается гипобромит-ионов, то они поглощались в верхней части колонки и не вымывались, очевидно, вследствие бромирования анионообменной смолы.

На анионообменной бумаге пербромат-ионы адсорбируются так же сильно, как и перхлорат и периодат-ионы; значения R_f для этих анионов очень близки⁴⁵. Наилучшее разделение BrO_4^- и BrO_3^- достигается при использовании диэтиламиноцеллюлозы.

V. ХИМИЯ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРБРОМАТАХ

Изучение химии «горячих» атомов в кристаллических перброматах имеет большой теоретический и практический интерес. Теоретическое значение заключается в том, что такие исследования дают материал для предсказания возможных химических форм и для построения теории кинетики химических реакций с участием атомов, обладающих избыточной энергией. Практический интерес связан с получением источников радиоактивного брома с высокой удельной активностью.

Одним из возможных путей получения радиоактивных изотопов брома является облучение перброматов в ядерном реакторе. При этом радиоактивные изотопы стабилизируются, как правило, в виде химических форм, отличных от первоначально облучаемых соединений. Распределение атомов радиоактивного изотопа ^{82}Br по химическим формам в облученных тепловыми нейтронами перброматах щелочных⁵⁹, щелочноземельных металлов, а также магния и аммония⁶⁰ приведено в табл. 4.

Распределение ^{82}Br по химическим формам в облученных нейтронами перброматах щелочных металлов изучено и в работе⁶¹. При этом 74% ^{82}Br найдено в виде бромида, 24% — в виде бромата и 1% — в виде пербромата, что в принципе соответствует данным работ^{58, 60}. Однако удивляет тот факт, что при проведении электрофореза на бумаге, который использовался в качестве метода анализа, $^{82}\text{BrO}_4^-$ оставался на месте нанесения, тогда как $^{82}\text{BrO}_3^-$ обладал гораздо большей подвижностью, что противоречит результатам работ^{44, 58}.

При проведении термического отжига облученных нейтронами перброматов выходы химических форм ^{82}Br значительно изменяются^{60–62}. В случае перброматов щелочных металлов удержание ^{82}Br в виде BrO_4^- повышается на первой стадии до максимума, а затем понижается, однако изменения в значениях удержания невелики. Основным процессом, протекающим при отжиге перброматов щелочных металлов, является окисление $^{82}\text{Br}^-$ до $^{82}\text{BrO}_3^-$. При этом наблюдается четкая зависимость от природы катиона. Например, для облученного нейтронами пербромата лития выход $^{82}\text{BrO}_3^-$ к концу отжига достигал 98%, для NaBrO_4 — 93%, для KBrO_4 — 89%, для RbBrO_4 — 80% и для CsBrO_4 — 58%. Те же закономерности наблюдались и в работе⁶³, однако при термическом от-

ТАБЛИЦА 4

Выход химических форм стабилизации ^{82}Br в облученных нейтронами перброматах

| Облучаемое соединение | Выход брома-82, % | | | | |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|---------------|---------------|
| | BrO_4^- | BrO_3^- | BrO_2^- | $\text{BrO}-$ | Br^- |
| $\text{LiBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $2,1 \pm 0,3$ | 44 ± 2 | $4,4 \pm 0,5$ | $4,4 \pm 0,5$ | 45 ± 2 |
| NaBrO_4 | $2,1 \pm 0,4$ | 36 ± 1 | $1,0 \pm 0,6$ | $0,8 \pm 0,3$ | 60 ± 1 |
| KBrO_4 | $2,3 \pm 0,4$ | 44 ± 3 | $1,1 \pm 0,3$ | $1,7 \pm 0,3$ | 51 ± 3 |
| RbBrO_4 | $2,6 \pm 0,4$ | 33 ± 1 | $3,0 \pm 0,3$ | $2,0 \pm 0,3$ | 59 ± 2 |
| CsBrO_4 | $2,2 \pm 0,4$ | 31 ± 1 | $5,1 \pm 0,5$ | $3,5 \pm 0,5$ | 58 ± 2 |
| NH_4BrO_4 | $1,6 \pm 0,4$ | $<0,3$ | $<0,3$ | $0,4 \pm 0,3$ | 98 ± 1 |
| $\text{Mg}(\text{BrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $4,4 \pm 0,4$ | 68 ± 2 | $1,8 \pm 0,5$ | $1,7 \pm 0,5$ | 24 ± 1 |
| $\text{Ca}(\text{BrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $9,2 \pm 0,7$ | 42 ± 2 | $3,8 \pm 0,5$ | $2,2 \pm 0,5$ | 43 ± 2 |
| $\text{Sr}(\text{BrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $8,0 \pm 0,3$ | 26 ± 1 | $1,9 \pm 0,3$ | $1,7 \pm 0,3$ | 62 ± 1 |
| $\text{Ba}(\text{BrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $6,0 \pm 0,3$ | 27 ± 1 | $1,1 \pm 0,3$ | $3,1 \pm 0,3$ | 63 ± 1 |

ТАБЛИЦА 5

Выход химических форм стабилизации атомов отдачи ^{82}Br и ^{80m}Br в облученных нейтронами перброматах лития и натрия

| Облучаемое соединение | Изотоп | Выход радиоактивного брома, % | | | | |
|-----------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---------------|---------------|
| | | BrO_4^- | BrO_3^- | BrO_2^- | $\text{BrO}-$ | Br^- |
| LiBrO_4 | ^{82}Br | $2,1 \pm 0,2$ | 45 ± 1 | $3,4 \pm 0,8$ | $4,8 \pm 0,6$ | 46 ± 1 |
| | ^{80m}Br | $1,9 \pm 0,2$ | 60 ± 2 | $2,9 \pm 0,6$ | $4,2 \pm 0,9$ | 31 ± 1 |
| NaBrO_4 | ^{82}Br | $2,0 \pm 0,1$ | 41 ± 2 | $1,5 \pm 0,3$ | $0,7 \pm 0,2$ | 55 ± 2 |
| | ^{80m}Br | $1,1 \pm 0,1$ | 55 ± 2 | $0,9 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,5$ | 41 ± 1 |

жиге облученного нейтронами пербромата калия вблизи температуры разложения (275°C) происходило внезапное и быстрое увеличение удержания, аналогичное увеличению удержания ^{128}I при нагревании облученного периодата калия⁶⁴. Максимальное значение удержания ^{82}Br (80%) достигалось после нагревания KBrO_4 в течение часа при 275°C . Выше 300°C все оксианионы брома разрушались.

Что касается перброматов щелочноземельных металлов и магния, то удержание ^{82}Br уменьшается и к концу отжига составляет 2,0%. Изменения значений выхода $^{82}\text{BrO}_3^-$ при термическом отжиге в данном случае также зависят от природы катиона⁶⁶. Атомы отдачи брома и кислорода при термическом отжиге облученных нейтронами перброматов рекомбинируют с образованием бромат-иона. С другой стороны, атомы кислорода рекомбинируют друг с другом, давая молекулу кислорода. Поэтому процесс окисления $^{82}\text{Br}^-$ до $^{82}\text{BrO}_3^-$, как правило, не протекает количественно, даже несмотря на то, что стабильные молекулы пербромата при радиолизе дают атомы кислорода.

При облучении перброматов тепловыми нейтронами помимо ^{82}Br образуется и ^{80m}Br , что позволяет проводить сравнение значений выходов химических форм этих изотопов, т. е. рассмотреть изотопный эффект. Результаты таких экспериментов, проведенных на перброматах лития и натрия⁶⁵, показаны в табл. 5.

При проведении термического отжига выход $^{82}\text{BrO}_3^-$ в облученном нейтронами пербромате натрия за первые 15 мин нагревания при 150°C увеличивается с 41% до 91%, тогда как выход $^{80m}\text{BrO}_3^-$ за это же время повышается с 55% до 86%. В дальнейшем эти значения не меняются, а изотопный эффект к концу отжига составляет 5%. В случае пербромата

лития выходы ^{82}Br и ^{80m}Br в виде бромат-иона к концу отжига становятся равными, что объясняется влиянием фрагментов деления ^6Li под действием нейтронов. Такие фрагменты вызывают большую ионизацию окружающей среды и затушевывают различия в областях нарушений, в которых находятся атомы отдачи ^{82}Br и ^{80m}Br .

Значительную роль в судьбе атомов отдачи брома при термическом отжиге облученных нейtronами перброматов играют внутренние дефекты кристалла. Для того, чтобы выяснить степень влияния их на отжиг, были проведены эксперименты по изучению влияния предварительной термической обработки кристаллов пербромата натрия до облучения нейтронами⁶⁶. Эти эксперименты показали, что при отжиге пербромата натрия, который до облучения подвергался термической обработке, удержание ^{82}Br не изменялось, а выход в виде бромат-иона достигал меньших значений, чем при отжиге обычных образцов. Так как все образцы облучались в одинаковых условиях, то разница в поведении атомов отдачи при отжиге должна отражать внутренние различия в кристаллических образцах, т. е. относительное распределение по энергетическим уровням с энергиями активации, соответствующими различным температурам.

Если значения удержания ^{82}Br и ^{80m}Br , образующихся при облучении нейтронами кристаллических перброматов щелочных металлов, невелики и не превышают 2,6%, то удержание радиоактивных изотопов брома, образующихся вследствие изомерного перехода и β^- -распада, существенно выше. Так, удержание ^{80}Br , образующегося при изомерном переходе ^{80m}Br в составе пербромата лития, составляет $31 \pm 1\%$ ⁶⁰, а удержание ^{83}Br , возникающего при β^- -распаде ^{83}Sc в составе селената калия, равно 24%⁶⁷.

В то время как при облучении перброматов в ядерном реакторе образуются радиоактивные изотопы брома, при взаимодействии стабильных атомов брома с высокоэнергетическими протонами происходит образование целого ряда радиоактивных изотопов различных элементов. С помощью радиохимического и гамма-спектроскопического анализа показано, что при облучении кристаллического пербромата натрия протонами с энергией 1 ГэВ происходит образование кислородсодержащих соединений криптона, полученного из брома по реакции (p, xn)⁶⁸. Удержание радиоактивных изотопов криптона в химически связанном состоянии составило $30 \pm 9\%$ для криптона-74; $7 \pm 3\%$ для криптона-76 и не более 0,3% для криптона-77 и криптона-79. Идентификации образующихся соединений криптона не проводилось. Однако по аналогии с образованием соединений ксенона при β^- -распаде ^{131}I , ^{133}I , ^{135}I , входящих в состав периодатов, иодатов и пятиокиси иода⁶⁹, где преимущественной формой связанного ксенона является XeO_3 , можно предполагать образование KrO_3 . Трехокись криптона может получаться в результате взаимодействия атомов отдачи криптона с различными фрагментами, образующимися в пербромате натрия вследствие радиолитического взаимодействия протонного пучка, вторичных частиц, гамма-излучения и самих атомов отдачи. Среди таких фрагментов возможно образование O_3^- , обнаруженного методом ЭПР в облученном рентгеновскими лучами пербромате калия⁷⁰. Взаимодействие таких ионов с атомами отдачи криптона может привести к стабилизации последних в форме KrO_3 . Образование кислородных соединений криптона, ксенона и радона наблюдалось и при облучении высокоэнергетическими протонами уранил-сульфата⁷¹.

Таким образом, с помощью перброматов получены ранее неизвестные кислородные соединения криптона. Перброматы же, в свою очередь, могут быть получены с помощью дифторидов ксенона⁷ и криптона⁷².

VI. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕМИВАЛЕНТНОГО БРОМА

Стабильные продукты радиолиза, образующиеся в облученном гамма-лучами ^{60}Co кристаллическом пербромате калия, исследованы в работе⁷³. Облучение проводилось при температуре $\sim 35^\circ$ на двух источниках, активность которых составляла 3 и $11,5 \text{ kCi}$. Поглощенная доза равнялась $9,3 \cdot 10^{17} \text{ эВ/г H}_2\text{O} \cdot \text{мин}$ для источника с активностью 3 kCi и $3,8 \cdot 10^{18} \text{ эВ/г H}_2\text{O} \cdot \text{мин}$ для источника $11,5 \text{ kCi}$. Поглощенная доза для кристаллического пербромата калия вычислялась путем умножения дозы для воды на отношение числа электронов в грамме KBrO_4 к числу электронов в грамме H_2O и составляла $1,5 \cdot 10^{23} \text{ эВ/моль}$. В ИК-спектре облученного при такой дозе KBrO_4 помимо полос поглощения BrO_4^- были обнаружены только полосы поглощения BrO_3^- . Никаких полос, связанных с наличием BrO_2^- , найдено не было, что объясняется авторами⁷³ малой поглощенной дозой.

Однако и при большей поглощенной дозе практически единственным наблюдаемым продуктом радиолиза кристаллических перброматов калия ($4,36 \cdot 10^{24}$) и натрия ($3,98 \cdot 10^{24} \text{ эВ/моль}$) остается бромат-ион⁶⁰. Преимущественное образование бромат-иона при радиолизе перброматов объясняется тем, что разрыв одной связи брома и кислорода гораздо более вероятен, чем разрыв двух, трех и тем более всех четырех связей в облученном гамма-лучами ^{60}Co пербромат-ионе.

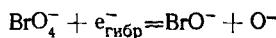
Облучение перброматов щелочных металлов в реакторе также приводит к существенному радиолизу и образованию бромат-иона, а значения радиационно-химического выхода $G(-\text{BrO}_4^-)$ составляют $3,9 \pm 0,3$ для пербромата лития, $2,8 \pm 0,3$ для перброматов натрия, калия и рубидия и $3,2 \pm 0,3$ для пербромата цезия, тогда как значения $G(\text{Br}^-)$ не превышают $0,02^{60}$.

Радиолитическое восстановление пербромата калия в аэрированных и деаэрированных растворах в воде под действием гамма-лучей ^{60}Co исследовано в работе⁷⁴. В кислой среде протекает только одна реакция $\text{H}^+(\text{HO}_2^-) + \text{BrO}_4^-$, дающая значение $G(-\text{BrO}_4^-) = 3,5$. В нейтральном растворе пербромат-ион восстанавливается сольватированными электронами. Однако значение $G(-\text{BrO}_4^-) = 5,3$ показывает, что и другие частицы участвуют в процессе восстановления. Фотолиз и радиолиз растворов пербромата калия исследован также в работе⁷⁵.

Облучение монокристаллов пербромата калия рентгеновскими лучами (50 eV) при температурах 10, 26 и 77 K приводит к образованию четырех типов центров: A— BrO_4^{2-} , C— BrO_4^\cdot , D— $(\text{BrO}_4)_2^-$ и G— O_3^- , обнаруженных с помощью метода ЭПР. При 10 K наблюдаются BrO_4^{2-} , BrO_4^\cdot и $(\text{BrO}_4)_2^-$. Начинающиеся при 20 K термические процессы приводят к образованию O_3^- из BrO_4^{2-} и BrO_2 из BrO_4^\cdot . В результате процессов отжига при достижении температуры 240 K в монокристалле пербромата калия наблюдаются только O_3^- и BrO_2 .

Также методом ЭПР были исследованы продукты радиолиза замороженных растворов пербромата калия⁷⁶. В облученном поликристаллическом растворе пербромата калия были идентифицированы BrO_3^\cdot , BrO_4^\cdot и BrO_4^{2-} ; KBrO_4 реагировал с электронами и в замороженном стеклообразном растворе 10 M NaOH , но при этом бромсодержащие радикалы не были обнаружены.

При импульсном радиолизе водных растворов пербромата калия электронами с энергией 10 MeV в нейтральной среде при насыщении аргоном имела место реакция



константа скорости которой составляла $7 \cdot 10^9$ л/моль·сек⁷⁷. Определение выхода радикала OH[·] в кислом и нейтральном насыщенных аргоном растворах, а также определение выхода O₃[·] в щелочном насыщенном кислородом растворе пербромата калия показало, что H⁺, OH[·] и O[·] взаимодействуют с BrO₄[·] с константами скорости не превышающими 10⁷ л/моль·сек.

Методами полярографии, оптической спектроскопии и ЭПР исследованы продукты фотолиза водных растворов пербромата калия при комнатной температуре и при 77 К⁷⁸. Облучение проводилось при $\lambda = 253,7$ нм. При температуре 77 К был обнаружен O[·], который исчезал при 160 К, но при этом появлялись O₂[·] и O₃[·]. В случае облучения раствора пербромата калия в 0,1 M NaOH были обнаружены BrO₃[·], BrO₂[·], HO₂[·] и молекулярный кислород.

VII. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БРОМНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Перброматы являются уникальными соединениями, которые пока еще не производятся в промышленном масштабе; однако их уже используют для научных целей, например для изучения двойного электрического слоя^{79, 80} и для изучения возможности синтеза кислородных соединений криптона⁶⁶. Бромную кислоту и ее соли можно широко использовать в качестве окислителей, а также для количественного определения рубидия и цезия, перброматы которых трудно растворимы в воде и при 0°. В смеси с азотной кислотой HBrO₄ можно применять для влажного сожжения органических веществ. Концентрированную бромную кислоту можно использовать как сильнейший окислитель, а разбавленную, также как и хлорную, в качестве среды для проведения реакций. Поскольку перброматы, как правило, весьма растворимы, бромную кислоту и ее соли можно применять в таких процессах обработки металлов, как гальванистегия, травление и полирование. Бромную кислоту, очевидно, можно использовать в органическом синтезе для отделения спиртов, кетонов и аминов от смелообразных веществ.

Перброматы можно применять для получения источников радиоактивного брома в виде бромид-ионов с высокой удельной активностью, так как большая часть радиоактивных изотопов брома в облученных нейтронами перброматах стабилизируется в виде бромид-ионов, а выход Br[·] при радиолизе незначителен. Высокая удельная активность является весьма важным фактором при проведении медико-биологических исследований, в которых радиоактивные изотопы брома с каждым годом находят все большее применение.

Таким образом, соединения семивалентного брома, безусловно, найдут широкое применение не только при научных исследованиях, но и в промышленности и народном хозяйстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bancroft, H. D. Gesser, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1545 (1965).
2. A. Y. Herrell, K. H. Gayer, J. Chem. Educ., 49, 583 (1972).
3. E. H. Appelman, Acc. Chem. Res., 6, 113 (1973).
4. D. S. Urch, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 77 (1963).
5. E. H. Appelman, J. Am. Chem. Soc., 90, 1900 (1968).
6. J. G. Malm, E. H. Appelman, At. Energy Rev., 7, 21 (1969).
7. E. H. Appelman, Inorg. Chem., 10, 138 (1971).
8. L. C. Brown, G. M. Begun, G. E. Boyd, J. Am. Chem. Soc., 91, 2250 (1969).
9. T. A. Turney, N. Z. J. Sci., 14, 299 (1971).
10. E. H. Appelman, Inorg. Chem., 8, 223 (1969).
11. E. H. Appelman, Inorg. Chem. Synthesis, 13, 1 (1972).

12. В. В. Гаврилов, В. К. Исупов, И. С. Кирин, Авт. свид. СССР № 497220 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 48.
13. В. К. Исупов, В. В. Гаврилов, И. С. Кирин, Ж. неорган. химии, 20, 1492 (1975).
14. В. К. Исупов, В. В. Гаврилов, И. С. Кирин, Там же, 22, 2592 (1977).
15. J. N. Keit, I. J. Solomon, Inorg. Chem., 9, 1560 (1970).
16. K. Baum, C. D. Beard, V. Grakauskas, J. Am. Chem. Soc., 97, 267 (1975).
17. Н. Г. Горшков, Ю. К. Гусев, В. Д. Клинов, Л. Г. Маширов, Д. Н. Сугробов, II Всесоюзн. конф. по химии урана, М., стр. 64, 1978.
18. E. H. Appelman, M. H. Studier, J. Am. Chem. Soc., 91, 4561 (1969).
19. H. H. Claaseen, E. H. Appelman, Inorg. Chem., 9, 622 (1970).
20. G. Nagarajan, M. J. Redom, Monatsh. Chem., 103, 1406 (1972).
21. E. H. Appelman, M. A. A. Clyne, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 71, 2072 (1975).
22. E. H. Appelman, B. Beagley, D. Cruikghauk, A. Ford, S. Rustad, V. Ulbrecht, J. Mol. Struct., 35, 139 (1976).
23. G. K. Johnson, P. A. G. O'Hare, E. H. Appelman, Inorg. Chem., 11, 800 (1972).
24. M. H. Studier, J. Am. Chem. Soc., 90, 1901 (1968).
25. H. Schulze, N. Weinstock, A. Müller, G. Vandish, Spectrochim. Acta, 29A, 1705 (1973).
26. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.
27. C. E. Grouthemal, A. M. Hayes, D. S. Martin, J. Am. Chem. Soc., 73, 82 (1951).
28. S. Siegel, B. Tani, E. H. Appelman, Inorg. Chem., 8, 1190 (1969).
29. G. K. Johnson, P. N. Smith, E. H. Appelman, W. N. Hubbard, Там же, 9, 119 (1970).
30. D. J. Witt, R. M. Hammaker, Там же, 10, 1093 (1971).
31. E. J. Baran, P. J. Aymonino, Z. Naturforsch., 27b, 1568 (1972).
32. N. K. Sanyal, A. N. Pandey, H. S. Singh, B. P. Singh, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 10, 1343 (1970).
33. E. J. Baran, P. J. Aymonino, A. Müller, An. Asoc. quim. argent., 58, 71 (1970).
34. A. Müller, N. Mohan, F. Königer, J. Mol. Struct., 18, 357 (1973).
35. D. K. Sharma, A. N. Pandey, A. K. Dullish, S. N. Rai, Z. Naturforsch., 29A, 1504 (1974).
36. L. D. Hullet, T. A. Carlson, Appl. Spectrosc., 25, 33 (1971).
37. M. M. Cox, J. W. Moor, J. Phys. Chem., 74, 267 (1970).
38. Б. Ф. Щеголев, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 15, 325 (1974).
39. F. Schreiner, D. W. Osborne, A. V. Pocius, E. H. Appelman, Inorg. Chem., 9, 2320 (1970).
40. A. J. Downs, C. J. Adams, Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 2, Pergamon Press, Oxford, 1972.
41. J. R. Brand, S. A. Bunck, J. Am. Chem. Soc., 91, 6500 (1969).
42. В. М. Вдовенко, Л. Г. Маширов, Д. Н. Сугробов, Радиохимия, 6, 299 (1964).
43. N. W. Alcock, S. E. Speras, Inorg. Chem., 9, 893 (1977).
44. M. Lederer, M. Sinibaldi, J. Chromatogr., 60, 275 (1971).
45. L. Ossisini, N. Balzoni, Там же, 79, 311 (1973).
46. S. K. Shukla, Analyt. Letters, 7, 691 (1974).
47. R. Keil, Z. anal. Chem., 281, 123 (1976).
48. S. K. Shukla, S. Fanali, L. Ossicini, J. Chromatogr., 114, 451 (1975).
49. J. R. Brand, M. L. Smith, Analyt. Chem., 43, 1105 (1971).
50. B. Jaselskis, J. L. Huston, Там же, 43, 581 (1971).
51. M. L. Foresti, D. Cozzi, R. Guidelli, J. Electroanal. Chem., 53, 2235 (1974).
52. F. Pergola, J. Electroanal. Chem., 51, 461 (1974).
53. R. De Levie, M. Nemes, Там же, 58, 123 (1975).
54. Н. В. Федорович, Ф. С. Сарбаш, ДАН СССР, 243, 1231 (1978).
55. R. Belcher, J. Pure Appl. Chem., 31, 537 (1972).
56. L. C. Brown, G. E. Boyd, Analyt. Chem., 42, 291 (1970).
57. И. С. Кирин, В. В. Гаврилов, В. К. Исупов, Радиохимия, 16, 416 (1974).
58. M. Lederer, C. Polcaro, J. Chromatogr., 84, 379 (1973).
59. В. В. Гаврилов, В. К. Исупов, И. С. Кирин, Радиохимия, 17, 130 (1975).
60. В. В. Гаврилов, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1978.
61. N. Hassan, C. Heitz, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 395 (1975).
62. В. В. Гаврилов, В. К. Исупов, И. С. Кирин, Радиохимия, 17, 254 (1975).
63. S. Bulbulian, J. J. Shleifer, J. P. Adloff, Radiochim. Acta, 25, 31 (1978).
64. G. E. Boyd, Q. V. Larson, J. Am. Chem. Soc., 91, 4639 (1969).
65. В. В. Гаврилов, В. К. Исупов, И. С. Кирин, В. С. Гусельников, Радиохимия, 18, 526 (1976).
66. В. В. Гаврилов, В. К. Исупов, Там же, 20, 312 (1978).
67. D. Tenorio, S. Bulbulian, J. P. Adloff, Radiochem. Radioanal. Letters, 24, 61 (1976).
68. В. В. Гаврилов, В. И. Тихонов, В. К. Исупов, Радиохимия, 20, 627 (1978).

69. В. К. Исупов, Канд. дисс., ЛГУ, 1971.
70. J. R. Byberg, J. Chem. Phys., 55, 4867 (1971).
71. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, В. В. Аврорин, В. В. Гаврилов, С. Д. Голос, В. М. Зайцев, В. И. Тихонов, М. А. Торопова, Препринт ЛИЯФ № 400 (1978).
72. В. Н. Пруссаков, В. Б. Соколов, Атомная энергия, 31, 259 (1971).
73. G. E. Boyd, L. C. Brown, J. Phys. Chem., 74, 3490 (1970).
74. N. Hassan, C. Heitz, J. Chim. Phys., 72, 119 (1975).
75. J. R. Byberg, J. Linderberg, Chem. Phys. Letters, 33, 612 (1975).
76. K. J. Olesen, Trans. Faraday Soc., 67, 1041 (1971).
77. K. J. Oleson, K. Schested, E. H. Appelman, Chem. Phys. Letters, 19, 213 (1973).
78. U. K. Kläning, K. J. Olesen, E. H. Appelman, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71, 473 (1975).
79. Н. В. Федорович, Ф. С. Сарбаш, Двойной электрический слой и адсорбция на твердых электродах, Изд. Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1978.
80. Н. В. Федорович, Ф. С. Сарбаш, Э. И. Михайлова, В. К. Исупов, В. В. Гаврилов, Электрохимия, 15, 587 (1979).

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина