

УДК 546.296 : 546.04

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ РАДОНА

*Аврорин В. В., Красикова Р. Н., Нефедов В. Д.,
Горопова М. А.*

Рассмотрены история открытия и изучения химической природы этого элемента, современные представления о его химических и физических свойствах. Обсуждены возможные химические и ядерно-химические подходы к решению проблемы синтеза, установления свойств и идентификации новых соединений радона. В обзоре использована литература, опубликованная до мая 1980 г.

Библиография — 121 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	23
II. Физические свойства	25
III. Клатратные соединения радона	26
IV. Устойчивость соединений радона	27
V. Особенности исследований в области химии радона	29
VI. Соединения радона	30
VII. Ядерно-химический синтез соединений радона	33
VIII. Возможные применения соединений радона	36

I. ВВЕДЕНИЕ

Около двадцати лет прошло с тех пор, как Бартлеттом было получено первое соединение ксенона [1]. За этот сравнительно короткий срок синтезировано и подробно изучено большое число соединений отдельных представителей элементов нулевой группы. Многочисленные исследования в этой новой области химии отражены в ряде обзоров [2—10], а работы последних лет — в обширном обзоре [11]. Однако большая часть работ посвящена химии ксенона и криптона, а вопросы химии радона рассматриваются в гораздо меньшей степени, что, по-видимому, объясняется особенностями исследований в области химии этого элемента.

Настоящий обзор посвящен более подробному рассмотрению известных химических соединений радона, а также обсуждению возможных путей дальнейших исследований в области химии этого элемента.

Радон — последний и самый тяжелый член VIIIa (нулевой) группы периодической системы элементов Менделеева, единственный из благородных газов, не имеющий стабильных изотопов. Существование изотопов элемента «экаксенона» в природных радиоактивных семействах было установлено вскоре после открытия радиоактивности. Еще в 1899 г. М. Кюри [12] обнаружила, что воздух, в контакте с которым находятся соединения радия, приобретает заметную радиоактивность. Резерфорд и Оуэнс [13], измеряя активность солей тория, заметили, что показания электрометра часто не воспроизводились. Резерфорд предположил, что причиной этого является диффузия газообразного радиоактивного вещества, выделяющегося из ториевых препаратов. Несколько позже аналогичное явление наблюдалось Дорном [14] при изучении радийсодержащих солей бария.

Последующие исследования показали, что выделяющиеся газообразные радиоактивные вещества, названные эманациями радия и тория (от латинского *emanatio* — истечение), представляют собой инертные

газы с высоким молекулярным весом. Третий радиоактивный газ, выделяемый препаратами актиния, был открыт Гизелем [15] и Дебьерном [16] независимо друг от друга. Сразу после получения радиоактивных эманаций радия и тория были проведены многочисленные эксперименты по выяснению их химической природы [17, 18]. Они сводились к воздействию на эманацию наиболее сильных окислителей в условиях, максимально благоприятных для образования химического соединения.

Так, Резерфорд и Содди [17] пропускали эманацию тория над платиновой или палладиевой чернью, хроматом свинца, цинковой пылью, порошком магния, нагретыми до температуры красного каления, используя в качестве газа-носителя воздух, водород или двуокись углерода. При этом не было обнаружено никаких признаков какой-либо химической реакции. Аналогичные результаты были получены Рамзаем и Содди [18] при продолжительном действии электрического разряда на смесь эманации радия с кислородом, а также при пропускании эманации радия над нагретой докрасна окисью магния.

Подобную химическую инертность можно было сравнить только с поведением газов так называемого «аргонового семейства», открытых незадолго до обнаружения радиоактивности. Таким образом были получены убедительные доказательства принадлежности радиоактивных эманаций к нулевой группе периодической системы.

Термин «эманация» долгое время был «суммарным» названием элементов с порядковым номером 86, хотя еще в 1912 г. Рамзай предлагал

ТАБЛИЦА 1

Изотопы радона [19]

Изотоп	Тип превращения	$T_{1/2}$	Ядерные превращения, образующие данное ядро
^{202}Rn	α	13 с	$^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-9n$; $\text{Pt}(^{16}\text{O})$; $\text{Hg}(^{12}\text{C})$; $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O})$
^{203}Rn	α	45 с	$^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-8n$; $\text{Pt}(^{16}\text{O})$; $\text{Hg}(^{12}\text{C})$; $\text{Au}(^{14}\text{N})$
$^{203\text{m}}\text{Rn}$	α	28 с	$^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-8n$; $\text{Pt}(^{16}\text{O})$; $\text{Hg}(^{12}\text{C})$
^{204}Rn	α	75 с	$\text{Hg}(^{12}\text{C})$; $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O})$; $\text{Pt}(^{16}\text{O})$; $^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-7n$
^{205}Rn	α	1,8 мин	$^{197}\text{Au}(^{16}\text{O})$; $\text{Ti}(^{12}\text{C})$
^{206}Rn	$\alpha(65\%)$, $\epsilon(35\%)$	6,5 мин	$^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-5n$; $\text{Pb}(^{12}\text{C})$; $\text{Hg}(^{12}\text{C})$; $\text{Pt}(^{16}\text{O})$; $\text{Ti}(^{12}\text{C})$; $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O})$
^{207}Rn	$\alpha(4\%)$, $\epsilon(96\%)$	10 мин	$^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-4n$; $\text{Hg}(^{12}\text{C})$; $\text{Pt}(^{16}\text{O})$
^{208}Rn	$\alpha(20\%)$, $\epsilon(80\%)$	21 мин	$^{232}\text{Th}(p)$; $^{197}\text{Au}-^{14}\text{N}-3n$
^{209}Rn	$\alpha(17\%)$, $\epsilon(83\%)$	30 мин	$^{232}\text{Th}(p)$; $^{213}\text{Ra}(2,7\text{ мин})\alpha$
^{210}Rn	$\alpha(96\%)$, $\epsilon(4\%)$	2,42 ч	$^{232}\text{Th}(p)$
^{211}Rn	$\alpha(26\%)$, $\epsilon(74\%)$	15 ч	$^{232}\text{Th}(p)$
^{212}Rn	α	25 мин	$^{232}\text{Th}(p)$; $^{212}\text{Fr}(19,3\text{ мин})\epsilon$
^{213}Rn	α	—	$^{209}\text{Bi}(^{12}\text{C})$; $\text{Pb}(^{12}\text{C})$
^{215}Rn	α	10^{-6} с	$^{227}\text{U}(1,3\text{ мин})\alpha$; $^{219}\text{Ra}(1\text{ мс})\alpha$
^{216}Rn	α	$4,5\cdot 10^{-5}$ с	$^{238}\text{U}\alpha\ldots$; $^{220}\text{Ra}(10^{-2}\text{ с})\alpha$; $^{228}\text{U}(9,1\text{ мин})\alpha$, ϵ
^{217}Rn	α	$5,4\cdot 10^{-4}$ с	$^{229}\text{U}(58\text{ мин})\alpha$; $^{221}\text{Ra}(31\text{ с})\alpha$
^{218}Rn	α	0,035 с	$^{222}\text{Ra}(38\text{ с})\alpha$
$^{219}\text{Rn}(\text{An})$	$\alpha(\beta^-)$	4,00 с	$^{223}\text{Ra}(11,2\text{ дня})\alpha$; $^{219}\text{At}(0,9\text{ мин})\beta^-$; $^{227}\text{Th}(18,2\text{ дня})\alpha\ldots$
$^{220}\text{Rn}(\text{Tn})$	α	51 с	$^{228}\text{Th}(1,9\text{ года})\alpha$
^{221}Rn	$\alpha(20\%)$, $\beta^-(80\%)$	25 мин	$^{232}\text{Th}(p)$
$^{222}\text{Rn}(\text{Rn})$	α	3,825 дня	$^{230}\text{U}(21\text{ день})\alpha$; $^{238}\text{U}\alpha\ldots$
^{223}Rn	β^-	43 мин	$^{226}\text{Ra}(1622\text{ года})\alpha$
^{224}Rn	β^-	1,9 ч	$^{222}\text{Rn}-n-\gamma$; $^{232}\text{Th}(p)$

дать ему название «нитон», сходное с названиями других благородных газов и указывающее на его принадлежность к нулевой группе элементов. В 1923 г. в соответствии с международной химической номенклатурой элементу 86 было присвоено название «радон» (по его наиболее долгоживущему природному изотопу ^{222}Rn , $T_{1/2}=3,825$ дня, образующемуся при α -распаде радия), а двум другим его природным изотопам — торон Тп и актинон Ап (^{220}Rn и ^{219}Rn соответственно).

Ядерно-физические характеристики изотопов радона, известных в настоящее время, представлены в табл. 1 [19].

II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При нормальных условиях радон представляет собой бесцветный одноатомный газ. Первые исследователи радона, пользовавшиеся методом газовой диффузии, получили крайне противоречивые значения плотности и атомного веса этого элемента (так, найденные значения атомного веса колебались в пределах 40—234 а. е. м.). В более поздних работах Дебьерн [21] с помощью метода диффузии получил значение атомного веса радона, равное 220—221 а. е. м. Эта величина хорошо согласуется с значением, найденным Греем и Рамзаем [22] путем определения плотности с помощью специально сконструированных для этой цели микровесов. На этих уникальных весах можно было взвесить такие малые объемы радона, как 0,1 мм³ с погрешностью ниже 1%, и плотность газобразного радона, определенная таким способом, составила $9,727 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Рассчитанное исходя из этой величины значение атомного веса радона составляет 222,4 а. е. м. Жидкий радон — бесцветная фосфорисцирующая жидкость, плотность которой равна 5,7 г/см³ [3, 20]. Другие физические свойства радона представлены в табл. 2.

Радон мало растворим в воде, хотя несколько лучше, чем более легкие благородные газы. Растворимость радона в воде определена при различных температурах [32—35]; она заметно понижается при добавлении различных солей [36, 37]. Авторы работы [36], которые изучали распределение радона между четыреххлористым углеродом и растворами хлористого кальция различной концентрации, считают, что причиной такого понижения растворимости (эффекта высаливания) является изменение активности воды в растворе, что, в свою очередь, влияет на степень гидратации атомов радона.

Растворимость радона в органических жидкостях значительно выше, чем в воде [35, 37, 38]. Измерение растворимости радона в спиртах и жирных кислотах [39, 40] показало, что она возрастает с ростом числа гомологических групп в молекуле растворителя.

Физические свойства радона

ТАБЛИЦА 2

Параметр	Значение
Точка кипения, К	208 [23]
Точка плавления, К	202 [24]; 160 [25]
Критическая температура, К	377,5 [24]
Критическое давление, Па	$6,12 \cdot 10^6$ [24]
Мольная теплота плавления, кДж	2,717 [24]
Мольная теплота испарения, кДж	$16,553^* [27]; 18,338^{**} [27] 19,228^* [28]$
Диаметр молекулы, Å	3,64 [27]; 3,70 [29]
Вязкость при 273 К, Па·с	$2,13 \cdot 10^{-5}$ [30]
при $T_{\text{крит}}$, Па·с	$2,954 \cdot 10^{-5}$ [30]
Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов (^{222}Rn), барн	0,72 [31]

* Значения, вычисленные из температурной зависимости давления пара.

** Значения, вычисленные по правилу Трутона.

III. КЛАТРАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РАДОНА

Многочисленные неудачные попытки получения соединений элементов нулевой группы способствовали тому, что среди химиков утвердилось представление об их абсолютной химической инертности [21, 41, 42]. Теоретические расчеты теплот образования гипотетических галогенидов и окислов благородных газов, выполненные на основе борновского кругового цикла, также доказывали принципиальную невозможность получения подобных соединений, так как почти все возможные реакции их получения должны быть сильно эндотермичными [43]. Лишь для фторида радона было получено значение теплоты образования $\sim 41,8$ кДж/моль. Таким образом, искать какие-либо соединения благородных газов с ионной или ковалентной связью в то время казалось бесполезным.

В химии известно множество соединений, образованных за счет ван-дер-ваальсовых сил. Подобные соединения были известны и для благородных газов. Это открытый Вийаром [44] гидрат аргона и открытые Форкраном гидраты криптона [45] и ксенона [46], полученные сжатием соответствующего газа над водой до давления, превышающего давление диссоциации гидрата при данной температуре (так, по Форкрану, давление диссоциации гидрата аргона при 273 К составляет $9,61 \cdot 10^6$ Па, гидрата криптона — $1,42 \cdot 10^6$ Па, а гидрата ксенона $1,13 \cdot 10^6$ Па). Точный состав этих соединений в то время не был установлен, однако исходя из общих соображений, им приписывалась формула $Y_b \cdot 6H_2O$, где Y_b — атом благородного газа [47, 48].

Вполне очевидным казалось существование подобного соединения и для радона. Однако для обнаружения его обычным способом по изменению давления пара потребовалось бы практически недоступное количество радона.

Новый путь получения и изучения молекулярных соединений благородных газов, основанный на явлении изоморфной сокристаллизации, был предложен Никитиным [42]. Сущность метода заключается в соосаждении исследуемого вещества (газа) с кристаллами определенного молекулярного соединения-носителя. Этот метод дает возможность изучать образование молекулярного соединения благородного газа независимо от его абсолютной концентрации. Как было установлено Никитиным, два вещества, обладающие близкими составляющими ван-дер-ваальсовых сил и сходными размерами, должны давать с третьим веществом аналогичные молекулярные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы. Это правило позволило установить ряды аналогов среди веществ, образующих молекулярные соединения.

Так, сопоставляя молекулярные характеристики веществ, гидраты которых были известны, и веществ, гидраты которых не были получены, в частности, радона (см. табл. 3), Никитин пришел к выводу о том, что устойчивость гидрата радона должна быть близка к устойчивости гидратов хлора и двуокиси серы и несколько больше устойчивости гидрата сероводорода.

ТАБЛИЦА 3

Устойчивость гипотетических гексагидратов $A \cdot 6H_2O_5$ [42]

A	$10^{-25} \alpha$	$10^{-18} \mu$	I , КДж/моль	p , Па
H ₂ S	37,8	0,93	100	95 980
Cl ₂	46,1	0,23	127	33 730
Rn	54,2	0	103	39 990
SO ₂	37,2	1,6	128	33 320

ТАБЛИЦА 4

Сравнительная устойчивость гидратов благородных газов [42]

Благородный газ	$\alpha \cdot 10^{-25}$	I , КДж/моль	$10^{-8} r$, см	$10^{-4} p_{\text{дисс.}}$, Па
Rn	54,2	103	2,2	3,92
Xe	40,0	117	2,18	$1,13 \cdot 10^2$
Kr	24,6	134	1,98	$1,42 \cdot 10^2$
Ar	16,3	151	1,82	$9,66 \cdot 10^2$
Ne	3,9	207	1,6	—

Действительно, изучая поведение радона при процессах осаждения гидратов SO_2 и H_2S , Никитин [42] показал, что существует гидрат радона, который изоморфно соосаждается с указанными гидратами. В опытах с ультрамикрочемностями радона ($\sim 10^{-11}$ г) изучалось распределение последнего между газовой фазой и кристаллами гидратов SO_2 и H_2S при температуре 269,6 К, лежащей ниже эвтектических точек систем $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (270,5 К) и $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ (272,7 К). При этом константа распределения радона оставалась постоянной независимо от пути достижения равновесия и относительных объемов твердой и газобразной фаз. Следовательно имело место изоморфное внедрение радона в решетку гидратов SO_2 и H_2S в форме гидрата радона аналогичного состава ($\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Сопоставляя значения давлений диссоциации гидратов благородных газов, можно видеть, что устойчивость последних возрастает с увеличением атомного номера (см. табл. 4); это указывает на определяющее влияние поляризуемости на устойчивость молекулярных гидратов. На различиях в давлениях диссоциации гидратов благородных газов может быть основано их разделение [42].

Кроме гидратов методом изоморфной сокристаллизации получены и другие молекулярные соединения благородных газов, в том числе и радона: с фенолом ($\text{Y}_b \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), толуолом ($\text{Y}_b \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) и парахлорофенолом ($\text{Y}_b \cdot 3p - \text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$) [42]. Попытки аналогичным способом получить молекулярные соединения радона с галогенидами алюминия, подобные соответствующим соединениям сероводорода ($\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$) не увенчались успехом [42].

Согласно современным представлениям о структуре описанных выше кларатных соединений, развитым в работах [49—51], их следует рассматривать как соединения включения. В них «включенные» атомы или молекулы газа удерживаются в пустотах кристаллической решетки «хозяина» с помощью ван-дер-ваальсовых сил.

IV. УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ РАДОНА

Химия благородных газов стала интенсивно развиваться с момента открытия в 1962 г. соединений ксенона [1]. За сравнительно короткий срок было получено и достаточно подробно исследовано большое число соединений отдельных представителей этой группы элементов, большей частью соединений ксенона. Что касается химии радона, то здесь успехи значительно скромнее. В настоящее время известны только низший фторид радона RnF_2 и ряд комплексных соединений этого фторида.

Из сравнения устойчивости соединений различных представителей элементов нулевой группы следует, что химия радона должна быть не менее богата, чем химия более легких благородных газов, в частности ксенона. Так, при сопоставлении теплот образования фторидов аргона, криптона и ксенона отчетливо прослеживается тенденция к увеличению устойчивости соединений с возрастанием атомного номера благородного газа. Это объясняется уменьшением ионизационного потенциала от аргона к криптону и ксенону (см. табл. 5). Следовательно, фториды радона должны быть более стабильными, чем соответствующие соединения ксенона.

Авторы работы [52] произвели квантово-механические расчеты ионности связей и устойчивости галогенидов благородных газов, результа-

ТАБЛИЦА 5

Потенциалы ионизации благородных газов [62]

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$10^{-3} I$, кДж/моль	2,371	2,079	1,519	1,350	1,170	1,034

ТАБЛИЦА 6

Степень ионности связи (α) энергии диссоциации ($E_{\text{дисс}}$) и теплоты образования (ΔH_f^0) некоторых галогенидов благородных газов [81, 116]

Галогенид	α , %	$E_{\text{дисс}}$, кДж/моль	ΔH_f^0 , кДж/моль	Галогенид	α , %	$E_{\text{дисс}}$, кДж/моль	ΔH_f^0 , кДж/моль
XeF ₄	58	208,0	-515	KrCl ₄	37	-24,0	571
KrF ₄	47	78,7	-2	XeF ₂	63	101,3	-46
ArF ₄	53	46,1	225	KrF ₂	63	59,0	22
NeF ₄	33	-452,0	2123	XeCl ₂	54	29,7	180
XeCl ₄	45	66,2	213				

ТАБЛИЦА 7

Электроотрицательности благородных газов, галогенов и кислорода [8]

Элемент	χ	Элемент	χ
He	4,53	F	3,98
Ne	3,98	Cl	3,16
Ar	2,91	Br	2,96
Kr	2,58	I	2,66
Xe	2,24	O	3,44
Rn	1,98		

ТАБЛИЦА 8

Теплоты образования некоторых галогенидов радона [8]

Эталонное соединение	$10^{-3} \Delta I_{\text{гб}}$, кДж/моль	$10^{-3} \Delta H_a$, кДж/моль	Соединение радона	ΔH_f^0 , кДж/моль
ClF ₃	2,21	-1,06	RnF ₂	-314
BrF ₃	1,05	-2,03	RnF ₂	-297
XeF ₂	1,39	-1,54	RnF ₂	-314
XeF ₂	1,39	-2,17	RnF ₄	-360
ICl ₃	-0,29	-0,61	RnCl ₂	-31,8

ты которых приведены в табл. 6. Как видно из приведенных в табл. 6 данных, наблюдается увеличение теплоты образования соединения с возрастанием атомного номера благородного газа и электроотрицательности лигандов. Значения теплот образования соединений радона не были рассчитаны из-за недостатка информации о его потенциале ионизации, однако авторы [52] считают возможным существование соединений RnF₄, RnF₂ и RnCl₂.

К аналогичному выводу пришел автор работы [53], который из сравнения электроотрицательностей атомов благородного газа и лигандов предложил следующий порядок относительной стабильности соединений элементов нулевой группы: фторид радона > фторид ксенона > фторид криптона; фторид ксенона > окись ксенона > хлорид ксенона.

Значения электроотрицательностей благородных газов, галогенов и кислорода приведены в табл. 7.

Приведенные выше качественные оценки стабильности галогенидов радона подтверждаются и термодинамическими расчетами теплот образования этих соединений. Так, пользуясь методом, предложенным в [54], автор работы [55] произвел расчет теплот образования фторидов и хлоридов радона и пришел к выводу о термодинамической стабильности не только фторидов радона, но и его хлорида. Расчет производился на основе принципа изoeлектронности, согласно которому соединения с одинаковым числом валентных электронов обладают аналогичной структурой и близкими значениями энергии диссоциации связей (например, изoeлектронными являются пары XeF₂ и IF₂⁻, XeF₄⁻ и IF₄⁻, XeO₃ и IO₃⁻ и т. д.). Пользуясь этим принципом, можно представить монофториды галогенов как псевдоатомы благородных газов. Тогда энтакпию образования галогенида благородного газа XY_bX (где Y_b — атом благородного газа, X — галоген) можно связать с теплотой образования галогенидов других элементов нулевой группы или с теплотами образования изoeлектронных им интергалогенных соединений следующим уравнением:

$$\Delta H_{ab} = \Delta H_a + \Delta I_{ab}$$

где ΔH_{ab} — теплота образования Y_bX₂, ΔH_a — тепловой эффект реакции Y_a + X₂ = Y_aX₂, ΔI_{ab} — разность потенциалов ионизации центральных

атомов в Y_bX_2 и Y_aX_2 . Результаты расчета теплот образования галогенидов радона, произведенного с помощью этого уравнения, представлены в табл. 8 [55].

Уточненные значения теплот образования фторидов радона, рассчитанные аналогичным образом, но с использованием более точных значений теплот образования фторидов ксенона и потенциала ионизации радона, приводятся в обзоре [11]: $\Delta H_f^\circ(\text{RnF}_2)_r = -240$ Кдж/моль; $\Delta H_f^\circ(\text{RnF}_4)_r = -340$ Кдж/моль; $\Delta H_f^\circ(\text{RnF}_6)_r = -412$ Кдж/моль.

Октафторид радона, очевидно, должен быть гораздо менее устойчив, чем гексафторид [56], поскольку переход от элементов пятого к элементам шестого периода характеризуется резким падением устойчивости соединений высшей валентности, связанным с так называемым эффектом «инертной пары». Эта тенденция вполне отчетливо прослеживается для всех элементов шестого периода от таллия до полония [57].

Что касается кислородных соединений радона, то из рассмотренной выше тенденции к повышению устойчивости соединений с возрастанием порядкового номера благородного газа следует возможность существования окислов шести- и восьмивалентного радона, изоэлектронных известным формам астата AtO_3^- и AtO_4^- [58]. Возможно также существование двуокиси радона, которая должна быть более устойчива, чем нестабильная двуокись ксенона.

Таким образом, имеются предпосылки существования богатой и сложной химии радона; однако исследования в этой области осложняются целым рядом обстоятельств.

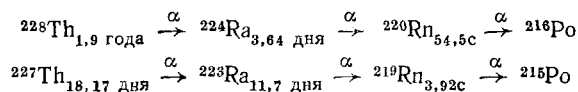
V. ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ХИМИИ РАДОНА

Трудности экспериментальных исследований в области химии радона связаны с неблагоприятными ядерно-физическими характеристиками известных изотопов этого элемента. Наиболее долгоживущий из его изотопов ^{222}Rn имеет период полураспада всего лишь 3,825 дня. Работа с достаточно большими количествами радона, которые могли бы позволить использование важнейших физико-химических методов, сопряжена с трудностями, обусловленными высокой активностью и разложением исследуемых соединений в результате саморадиолиза под воздействием излучаемых α -частиц. Химическая идентификация соединений при работе с субмикроскопическими количествами радона может быть основана только на сопоставлении свойств и поведения получаемых соединений радона и известных однопипных соединений соседей радона по периодической таблице. Однако следует учесть, что заполнение 4f-подоболочки у элементов VI периода может приводить к более резкому различию в свойствах соединений элементов шестого и пятого периодов по сравнению с соответствующими различиями для элементов вышележащих периодов. Так, следует ожидать большую «металличность» радона по сравнению с ксеноном [59—61], что в действительности подтверждается ионной формой дифторида радона в противоположность молекулярной форме соответствующего фторида ксенона [56, 60]. Как показали квантовомеханические расчеты, следует ожидать увеличения степени ионности фтористых соединений и при переходе от радона к элементу 118 [60].

Перечисленные выше трудности синтеза и идентификации соединений радона значительно осложняют исследования в области химии этого элемента. Так, например, Адлофф [62] в работе, посвященной радиохимии соединений благородных газов, писал, что «химия радона никогда не достигнет такого размаха, как химия ксенона из-за экспериментальных трудностей, связанных со специфическими свойствами этого элемента».

VI. СОЕДИНЕНИЯ РАДОНА

Как уже указывалось, наиболее приемлемым изотопом для получения и изучения свойств соединений радона является самый долгоживущий его изотоп ^{222}Rn . Для исследований в динамических условиях возможно также использование короткоживущих изотопов радона ^{219}Rn и ^{220}Rn , образующихся в соответствии со схемами



В настоящее время известны различные пути получения фторидов благородных газов, отличающиеся друг от друга либо использованием различных фторирующих агентов, либо методами инициирования реакций.

В качестве фторирующих агентов применяются элементарный фтор, фторгалогены, фториды кислорода [63] и азота [64], фторсодержащие органические вещества [65] и некоторые другие. Инициирование реакций достигается нагреванием реакционной смеси, УФ-облучением [66, 67], с помощью электрического [68—71] или микроволнового [72] разрядов, воздействием на реакционную смесь γ -лучей [73], пучков высокоэнергетических электронов [74, 75] и протонов [76].

Получение фторидов радона возможно, по-видимому, любым из приведенных методов. В первых опытах по получению фторида радона использовался наиболее распространенный из этих методов, основанный на взаимодействии благородного газа с фтором при повышенных температурах. Нагревание смеси микроколичеств (от 1 до 100 мкКи) радона с фтором при давлении $\sim 4 \cdot 10^4$ Па до 673 К в течение 30 минут приводило к образованию фторида радона [77]. Доказательством образования химического соединения являлось резкое понижение летучести радона (элементарный радон легко сублимируется при 195 К) при введении в реакционный сосуд фтора. Полученный фторид характеризовался крайне низкой летучестью и не сублимировался в вакууме 10^{-4} Па при температуре ниже 500—520 К. При фторировании смеси ксенона и радона десятикратным избытком фтора при 673 К и давлении $3,4 \cdot 10^5$ Па образующиеся ди- и тетрафторид ксенона легко сублимировались в вакууме при 323 К; при этом фторид радона полностью оставался в реакционном сосуде [52]. Однако, когда аналогичный эксперимент проводился при 100-кратном избытке фтора (573 К; $9,8 \cdot 10^6$ Па), значительная доля радона дистиллировалась при комнатной температуре вместе с образующимся в этих условиях гексафторидом ксенона [5]. Полученные во всех рассмотренных работах фториды радона не были идентифицированы. Авторы [77] сообщали лишь, что полученный ими фторид радона может быть количественно восстановлен водородом при 773 К. Микроколичества фторида радона не обнаруживали каких-либо признаков радиационного разложения [77].

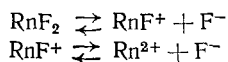
Сообщалось о химическом связывании радона при взаимодействии с ClF_3 , KfF_2 или фторидами ксенона [5] при комнатной температуре, а также в реакции с монофторидом кислорода при 173 К [78]. Реакции осуществлялись как в металлических, так и в кварцевых или фторопластовых сосудах, причем отмечалось, что соединения, образующиеся в фторопластовом сосуде, наиболее летучи; менее летучи продукты реакции в стеклянном и еще менее — в металлическом сосуде. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что поверхность реакционного сосуда играет важную роль в процессе синтеза фторида радона.

Достаточно большие количества радона реагируют с жидким фтором или твердым ClF_3 (но не с хлором) под влиянием собственной α -радиации с образованием нелетучего продукта. К сожалению, более подробное описание этих экспериментов отсутствует [5].

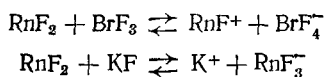
Окисление микрограммовых количеств радона жидкими BrF_3 , BrF_5 или ClF_3 также приводит к образованию нелетучих форм радона [61]. В реакционный сосуд, содержащий свежеприготовленный фторгалогенид, конденсировалось от 0,12 до 0,32 Ки радона при 73 К, смеси давали оттаять и затем нагревали до комнатной температуры в течение полутора часов. При этом радон оказывался сконцентрированным в нижней части реакционного сосуда, а отогнанный под вакуумом фторгалогенид оказывался неактивным. При разбавлении аликвотной части раствора, содержащего 15 мКи радона на моль BrF_3 , трифторидом брома изменение удельной активности строго соответствовало разбавлению. Растворы можно было центрифугировать, переливать из одного контейнера в другой без потери радона. Твердое вещество, полученное выпариванием растворов досуха, не было идентифицировано. Замечено лишь, что реакции его гидролиза протекают аналогично реакциям гидролиза дифторида ксенона. Авторы [61] высказали предположение, что радон в этих растворах находится в виде катионов Rn^{2+} .

Аналогичным образом были получены стабильные растворы окисленного радона в целом ряде неводных растворителей [79]: ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5 , IF_7 , эквимольной смеси брома и BrF_3 , растворов BrF_3 в HF и IF_5 , BrF_5 в HF и K_2NiF_6 в HF . Использование в качестве фторирующих агентов пентафторидов мышьяка, сурьмы, иода, а также фтористого водорода не приводило к образованию соединения радона. Это позволило автору работы [79] оценить свободную энергию образования фторида радона, которая должна лежать между наибольшим значением энергии восстановления в ряду фторидов, окисляющих радон ($E(\text{BrF}_3) = 167$ кДж/моль) и наименьшим значением в ряду фторидов, не способных его окислять ($E(\text{AsF}_5) = 256$ кДж/моль), что в пересчете к стандартному состоянию соответствует 121—214 кДж/моль.

Для определения заряда и химических свойств полученных окисленных форм радона проводилось изучение электромиграции соединения радона в различных растворах [79]. Результаты этих опытов оказались очень интересными. Так, в случае чистых растворов BrF_3 радон мигрировал исключительно к катоду, при этом он не разряжался на катоде, а накапливался в прикатодном пространстве. Фторид радона в таком растворе, по-видимому, ионизован следующим образом [80].



В случае раствора BrF_3 в HF небольшие количества радона обнаруживались в прианодном пространстве, а в случае раствора BrF_3 в IF_5 миграции совсем не наблюдалось. Однако насыщение этого раствора сильным электролитом (KF или CsF) приводило к появлению как катионных, так и анионных форм радона. Это свойство исследуемого соединения радона можно объяснить тем, что фторид радона, например RnF_2 , может вести себя подобно основанию Льюиса по отношению к BrF_3 , т. е. являться донором фторид-ионов, и подобно кислоте Льюиса по отношению к соединениям с резко выраженными донорными функциями (например, KF), т. е. являться акцептором фторид-ионов:



Подобные процессы характерны для фторидов многих элементов в растворах BF_3 , BrF_3 , BrF_5 , ClF_3 и других [81].

Авторы перечисленных выше исследований по химии радона считали, что продуктом взаимодействия радона со фтором и другими фторирующими агентами наиболее вероятно является его дифторид, хотя такое предположение не имело строгих доказательств. Попытки масс-спектрометрического анализа состава полученного фторида радона не привели к успеху: никаких пиков соединений радона, кроме пиков, соответствующ-

щих продуктам полного разложения — радону и фтору, зарегистрировано не было [79].

Как уже указывалось, одним из путей установления состава образующихся соединений радона является сопоставление их свойств со свойствами известных соединений ксенона. Именно этот путь и был избран авторами работы [82, 83] для идентификации химических форм радона, возникающих при его окислении сильными фторирующими агентами. С этой целью был поставлен ряд опытов по изучению процессов соосаждения полученного фторида радона с фторидами ксенона и их производными. В качестве макрокомпонентов были выбраны как молекулярные кристаллы самих фторидов ксенона (XeF_2 и XeF_4) и аддукты дифторида ксенона с пентафторидом иода ($\text{XeF}_2 \cdot 2\text{IF}_5$), так и ионные кристаллы фторксенониевой соли ($\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), а в качестве растворителей — пентафториды иода и брома. Фторид радона получался взаимодействием радона с элементарным фтором и пентафторидом брома, а также с ди- и тетрафторидом ксенона или с их растворами в пентафториде иода [82] и пентафториде брома [83]. Опыты по сокристаллизации показали, что независимо от выбора фторирующего агента образующиеся соединения радона способны включаться в решетки как молекулярных (XeF_2 ; $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{IF}_5$ [58]), так и ионных ($\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ [59]) соединений двухвалентного ксенона (но не четырехвалентного). Это свидетельствует о подобии соединения радона дифториду ксенона как в химическом, так и в структурном отношении.

Причиной образования только низшего фторида радона, по-видимому, является возникновение прочных комплексов типа RnF^+F_6^- на поверхности фторированного металла реакционного сосуда, что препятствует процессу дальнейшего фторирования. Известно, что образование комплексных фторидов в значительной мере увеличивает устойчивость фторида благородного газа. Так, в отличие от неустойчивого при комнатной температуре дифторида криптона, его аддукты с пентафторидом сурьмы $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ устойчивы до температуры 353 К, а аддукты $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ — до 323 К [84]. Энергия связи $\text{Kr} - \text{F}$ увеличивается от 48 кДж/моль в KrF_2 до 135 кДж/моль в $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ [85].

В случае соединений ксенона склонность к образованию подобных аддуктов выражена более сильно у дифторида, чем у тетрафторида. Аналогичное положение имеет место, по-видимому, и в случае соединений радона; при этом устойчивость двойных фторидов радона будет гораздо выше, чем устойчивость соответствующих соединений ксенона.

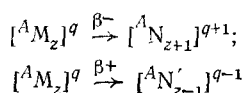
Двойные фториды радона $\text{RnF}^+\text{MF}_6^-$ и $\text{RnF}^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ образуются и при действии на него таких окислителей, как ClF_3SbF_6 , BrF_3SbF_6 , $\text{BrF}_3\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, $\text{IF}_4(\text{SbF}_6)_3$, BrF_2BiF_6 [86], O_2SbF_6 [87]. Более подробно эти реакции и их возможное практическое использование рассмотрены ниже.

Попытки получить соединения радона, отличные от фторидных, не увенчались успехом. Изучение взаимодействия радона с хлором при термическом и фотохимическом воздействии на смесь газов привело к отрицательному результату [88]. Не было получено сколько-нибудь убедительных доказательств образования соединения при взаимодействии радона с кислородом, озоном или монохлоридом иода [88], а также в результате аналогичных реакций, инициируемых с помощью УФ-облучения, электрического или микроволнового разрядов [88, 89]. Применение электрического или микроволнового разрядов приводило к фиксации радона на стенках реакционного кварцевого сосуда, по-видимому, в результате образования криптонатов, устойчивость которых очень велика. Так, при нагревании до 873 К удаляются дочерние продукты радона ^{214}Bi , ^{218}Po и ^{214}Pb ; радон же при этом остается прочно связанным. Авторы работы [88], однако, не исключают возможности химической стабилизации радона вследствие образования окисла или силиката.

VII. ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РАДОНА

Наряду с классическими методами синтеза соединений благородных газов широкое распространение получили радиационно-химические методы, а также методы, основанные на использовании химических последствий различных ядерных превращений (β^- , β^+ и α -распад, электронный захват, изомерный переход, реакции деления, глубокого расщепления). Использование некоторых из этих методов позволяет в ряде случаев не только получать известные соединения, но и предсказывать возможность синтеза новых соединений.

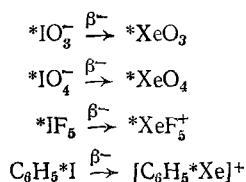
Наиболее широкое применение для синтеза соединений благородных газов нашли процессы β^- -распада галогенов, входящих в состав различных соединений. Химические превращения, происходящие при процессах β^- -распада атомов молекулярных систем, являются следствием протекания ядерных, атомных и молекулярных процессов. В результате нуклонных процессов (переход нейтрона в протон и протона в нейтрон) изменяются состав и заряд ядра, а, следовательно, и его природа. Эти процессы на атомном уровне можно представить с помощью схем:



где z — заряд ядра, A — массовое число, M — ядро материнского атома, N и N' — ядра дочерних атомов, q — зарядовое состояние материнского атома.

Если претерпевающий β -распад атом входит в состав устойчивой молекулярной системы, то, как было установлено [90], образующаяся в результате молекулярная система является также устойчивой (правило изоэлектронных триад).

В настоящее время с помощью методов, основанных на процессах β -распада, получен целый ряд неорганических и органических нейтральных и заряженных молекулярных форм ксенона [91—105], например



Следует отметить, что органические соединения благородных газов до сих пор не получены классическими химическими методами.

ТАБЛИЦА 9

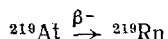
Основные физические характеристики * ядерных превращений, ведущих к образованию изотопов радона [107]

Материнский изотоп	$T_{1/2}$	Тип превращений	$10^{13} E$, Дж	Дочерний изотоп	$T_{1/2}$
${}^{213}Ra$	2,7 мин	α	11,0	${}^{209}Rn$	30 мин
${}^{212}Fr$	19,3 мин	α	—	${}^{212}Rn$	25 мин
${}^{219}Ra$	10^{-3} с	α (56%)	12,8	${}^{215}Rn$	10^{-6} с
${}^{220}Ra$	10^{-2} с	α	11,9	${}^{216}Rn$	10^{-4} с
${}^{221}Ra$	30 с	α	10,8	${}^{217}Rn$	10^{-3} с
${}^{222}Ra$	38 с	α	10,4	${}^{218}Rn$	$2 \cdot 10^{-3}$ с
${}^{223}Ra$	11,2 дня	α	9,2	${}^{219}Rn$	3,92 с
${}^{219}At$	0,9 мин	β (3%)	—	${}^{219}Rn$	3,92 с
${}^{224}Ra$	3,64 дня	α	9,1	${}^{220}Rn$	54,5 с
${}^{226}Ra$	1620 лет	α	7,6	${}^{222}Rn$	3,82 дня

* Здесь $T_{1/2}$ — период полураспада, E — энергия частиц.

К сожалению, в случае радона применение подобных методов ограничено малым выбором цепочек радиоактивных превращений, пригодных для синтеза и идентификации его соединений. Изотопы радона образуются при β^- -распаде астата, К-захвате изотопов франция и α -распаде изотопов радия. Основные характеристики этих ядерных превращений представлены в табл. 9.

Как видно из приведенных в табл. 9 данных, известен лишь один случай β^- -распада, приводящий к образованию изотопов радона:



Однако крайне малые доли переходов, приводящих к образованию ^{219}At ($6 \cdot 10^{-5}\%$), малая вероятность его распада путем эмиссии β^- -частиц (3%), очень малые периоды полураспада материнских изотопов астата (54 с) и дочерних изотопов радона (3,92 с) и сравнительно малая изученность химии астата сильно осложняют использование этого перехода для синтеза и изучения свойств соединений радона.

Более перспективным для целей ядерно-химического синтеза соединений радона, по-видимому, является использование электронного захвата (ЭЗ) в ядрах ^{212}Fr . В результате распада ядра путем захвата электрона с одной из внутренних оболочек атомы дочернего элемента вследствие каскада Оже-переходов приобретают высокий положительный заряд. Перераспределение этого заряда между структурными единицами сложной молекулы и последующее кулоновское взаимодействие одноименных зарядов приводит к разрушению молекулы на фрагменты. При последующей нейтрализации фрагментов электронами могут возникнуть ситуации, благоприятные для образования новых химических связей. Так например, в работе [106], используя эффект Мессбауэра, удалось обнаружить химически связанные состояния криптона, которые образуются при электронном захвате в ^{83}Rb , введенном в состав галогенидов рубидия.

Возможность использования процессов электронного захвата для синтеза соединений радона изучена в работе [107]. Авторы исследовали химические последствия распада $^{212}\text{Fr} \xrightarrow{\text{Э.З.}} ^{212}\text{Rn}$ в составе различных солей цезия. Франций-212 ($T_{1/2} = 19,3$ мин) получался облучением ториевой мишени протонами с $E = 1,1 \cdot 10^{-10}$ Дж. Для выделения франция из мишени использовалась экспрессная методика [108], основанная на соосаждении франция с кремневольфрамовой кислотой и последующем отделении франция методом распределительной хроматографии. Накопление радона осуществлялось в кристаллах солей цезия, содержащих франций, или в их растворах в 0,05 М трехокиси ксенона. Значения удержания радона в химически связанном состоянии представлены в табл. 10. Авторы [107] предположили, что по аналогии с соединениями ксенона формой стабилизации радона является его трехокись, однако попытки выделить ее соосаждением с ксенатом бария или с помощью хроматографических методов, используя в качестве носителя XeO_3 , не привели к желаемому результату.

Таким образом, вопрос о химической форме удерживаемого радона в настоящее время остается невыясненным и требует дальнейших исследований. Однако полученные величины удержания радона в химически

ТАБЛИЦА 10

Удержание ^{212}Rn в химически связанном состоянии при распаде ^{212}Fr в составе солей цезия [107]

Соль	Удержание, %	
	в растворах	в кристаллах
CsClO_4	13 ± 5	29 ± 5
CsIO_4	11 ± 2	25 ± 5
CsXeO_3F	12 ± 4	32 ± 12

связанном состоянии с несомненностью свидетельствуют об образовании кислородсодержащих соединений радона.

Процессы α -распада радия в составе различных солей, по-видимому, также могут быть пригодными для ядерно-химического синтеза соединений радона. Хотя процессы α -распада в гораздо меньшей степени используются для подобных целей по сравнению с процессами β -распада, в ряде случаев и они дают положительные результаты. Например, в работе [109] показано образование летучих соединений свинца в результате распада $^{216}\text{Po} \xrightarrow{\alpha} ^{212}\text{Pb}$ в присутствии газообразных углеводородов. Изучение последствий α -распада ^{238}U в составе комплексного соединения уранилбензоилацетоната показало, что удержание образующегося $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$ достигает значений от 20 до 50% в растворе ацетона и 80—90% в твердой фазе [110].

Энергия отдачи атомов радона, образующихся при α -распаде радия-226, составляет величину $\sim 1,4 \cdot 10^{-14}$ Дж, а длина свободного пробега ядер отдачи радона в решетке фторида радия 200—300 Å [62]. Локальные повышения температуры могут благоприятствовать рекомбинации атомов радона с атомами фтора с образованием дифторида радона и, может быть, даже высших фторидов. Автор [62] не исключает также возможности стабилизации радона, образующегося при α -распаде радия в составе RaCl_2 , в виде его дихлорида RnCl_2 .

Первой экспериментальной работой по использованию процессов α -распада для синтеза соединений радона является исследование [111], в котором изучены формы стабилизации радона, образующегося в результате α -распада ^{226}Ra в растворах сильных окислителей. Авторы [111] отметили различие в количествах экстрагируемого гексаном элементарного радона при накоплении его в 10^{-7} М растворе RaBr_2 в воде, а также в растворах, содержащих HNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 и других. Изучение химического состояния образовавшегося радона хроматографическими методами позволило предположить образование трехокиси радона в кислых растворах и, по аналогии с соединениями ксенона, HRnO_4^- в щелочной среде. Однако такие результаты получались только в том случае, когда радон находился в равновесии с материнским ^{226}Ra ; попытки окисления элементарного радона, предварительно отделенного от радия, не увенчались успехом [111].

При повторении этих опытов авторы работы [112] обнаружили, что весь «окисленный» радон может быть удален из раствора центрифугированием, т. е. уменьшение экстрагируемости радона связано не с образованием кислородсодержащих соединений последнего, а с возникновением радиоколлоидов ^{226}Ra .

С целью более полного выяснения возможности использования химических изменений при процессах α -распада ^{226}Ra для синтеза кислородсодержащих соединений радона изучалось накопление радона в растворах солей бария (радия) в HCl , HNO_3 , HNO_3 с добавкой XeO_3 (в качестве носителя на RnO_3), HClO_4 с добавкой XeO_3 , а также в кристаллах перксената бария (радия) [113]. Результаты исследования химического состояния радона показали, что весь радон, образующийся при α -распаде, находится в элементарном состоянии. Авторы [113] объясняют отсутствие кислородсодержащих соединений радона тем, что среднее зарядовое состояние ядра отдачи радона близко к нулю.

Для изучения возможности образования радоном химических соединений также целесообразно использование других видов ядерных превращений, в частности, ядерных реакций, вызываемых ускоренными элементарными частицами. Подобные методы успешно использовались для целей ядерно-химического синтеза соединений более легких благородных газов. Так, при облучении кристаллов пербромата натрия протонами с $E = 1,6 \cdot 10^{-10}$ Дж были получены высокие значения удержания криптона в химически связанном состоянии, по-видимому, в результате образования кислородсодержащих соединений [114].

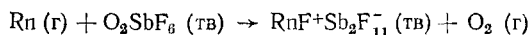
Авторы работы [107] провели очень интересное исследование химического поведения радона, образующегося при облучении кристаллов уранилсульфата высокоэнергетичными протонами (энергия протонов $1,6 \cdot 10^{-10}$ Дж). Для определения величин удержания радона в химически связанном состоянии использовалась методика [113], основанная на выдувании радона после добавления восстановителя (раствора KI) в раствор, из которого предварительно удалялся потоком газаносителя несвязанный радон. Выдуваемый последовательно радон собирался в ловушки с активированным углем при 195 К, затем проводился γ -спектрометрический анализ содержимого всех ловушек. Значения удержания определялись путем сравнения интенсивности линий в спектрах содержимого ловушек до и после введения восстановителя с учетом временных поправок. Для изотопов радона эти значения не превышали 5%; такие низкие значения удержания, а также сложность спектров излучения не позволили авторам [107] осуществить химическую идентификацию образующихся соединений радона.

VIII. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РАДОНА

Исследования в области химии радона имеют не только теоретическое, но и большое практическое значение. Это связано с необходимостью решения одной из важнейших проблем охраны окружающей среды — очистки воздуха от загрязнений радиоактивными изотопами благородных газов. Важность решения этой проблемы особенно остро ощущается в связи со все более широким использованием ядерных энергетических установок, а также с необходимостью очистки воздуха урановых шахт от загрязнений радоном.

Успешное развитие химии благородных газов и неорганических фторокислителей создали предпосылки для развития новых методов удаления радиоактивных изотопов благородных газов из воздуха. В основу этих методов положено химическое взаимодействие благородных газов с мощными фторирующими окислителями. Впервые на возможность использования подобных процессов указывал еще в 1963 г. Помрой [115]. Первое практически приемлемое решение этой проблемы было предложено американским исследователем Штейном [86]. Он показал, что радон количественно может быть удален из воздуха пропусканием над твердыми окислителями — комплексными солями состава ClF_2SbF_6 , BrF_2SbF_6 , $\text{IF}_4(\text{SbF}_6)_3$. В более поздних работах выбор возможных окислителей был заметно расширен. Эффективное удаление радона из воздуха достигается также при использовании в качестве окислителей BrF_4SbF_6 , O_2SbF_6 , N_2FSbF_6 , $\text{N}_2\text{F}_3\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ [116], XeFSbF_6 и некоторых фторгалогенидов [117].

Одним из наиболее приемлемых реагентов для удаления радона из воздуха являются диоксигенильные соли, в частности, O_2SbF_6 . Взаимодействие этой соли с радоном протекает с выделением кислорода согласно уравнению



Гексафторантимонат диоксигенила — достаточно сильный окислитель, способный окислить также ксенон. В опытах с пробами воздуха, искусственно загрязненного добавками ^{223}Rn и ^{133}Xe , Штейн [87] установил, что радон количественно адсорбируется в колонке, заполненной порошкообразной O_2SbF_6 (длина колонки 5 см, диаметр 6,3 мм) при объемной скорости потока газа $45 \text{ мл/мин} \cdot \text{см}^2$. Разбавление диоксигенильной соли пентафторидом сурьмы понижает ее окислительную способность ниже порога окисления ксенона, но она сохраняет способность окислять радон. Автор [87] высказывает мысль о возможном практическом использовании метода химического связывания радона для очистки радон-зараженной атмосферы урановых шахт, а также для определения малых количеств радона в воздухе. Однако при практическом использо-

вании такого рода окислителя следует учитывать высокую реакционную способность диоксигенильных солей по отношению к обычно присутствующим в воздухе примесям, таким как вода, окислы азота и углерода, органические вещества [118, 119, 120].

Подробно изучено также взаимодействие радона с дифторхлорониевой дифторбромониевой солями (ClF_2SbF_6 и BrF_2SbF_6) [121]. Оба окислителя, нанесенные на порошкообразный никель, являются эффективными поглотителями радона из потока газа в интервале температур 213—383 К и при скоростях потока газа вплоть до 50 л/ч. Эффективность извлечения радона, также как и в случае O_2SbF_6 , сильно зависит от присутствия в газе паров воды. Так, при осушении очищаемого газа действием P_2O_5 оказывается возможным очистить от загрязнения радона 50—60 л воздуха, при осушении ангидроном — около 15 л, а хлористым кальцием — не более 0,5 л на 1 мг окислителя.

Высокая эффективность извлечения радона позволяет использовать данный метод для концентрирования радона при определении сверхмалых его количеств, а также для очистки воздуха до остаточных концентраций изотопов радона не выше 10^{-15} Ки/л, т. е. до концентраций значительно ниже предельно допустимых.

Можно надеяться, что применение соединений радона не ограничится перечисленными выше случаями. Дальнейшее изучение возможностей практического использования соединений благородных газов, несомненно, имеет большие перспективы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartlett N. Proc. Chem. Soc., 1962, 218.
2. Сб.: Химия благородных газов. Ред. Пушленков М. Ф. М.: Атомиздат, 1965.
3. Нейдинг А. Б. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 969.
4. Дяткина М. Е. Ж. структ. хим., 1969, т. 10, с. 164.
5. Malm J. G., Appelman E. H. Atomic Energy Rev., 1969, v. 7, p. 3.
6. Holloway J. H. Noble Gas Chemistry. London: Methuen, 1968.
7. Jha N. K. R. I. C. Rev., 1971, v. 4, p. 147.
8. Bartlett N., Sladky F. In: Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 1. London: Pergamon Press, 1973, p. 213.
9. Sladky F. In: Main Group Elements. Group VII and Noble Gases. London, 1972. p. 1.
10. Прусаков В. Н., Соколов В. Б. Атомн. энерг., 1971, т. 31, с. 259.
11. Нейдинг А. Б., Соколов В. Б. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 12.
12. Curie M. Recherches sur les Substances Radioactives. Paris: Villars, 1904.
13. Owens W. Phil. Mag., 1899, v. 5, p. 360.
14. Dorn F. Abhandel Naturforsch. Ges. (Halle), 1900, B. 22, S. 155.
15. Giesel F. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1902, B. 35, S. 3608.
16. Debierne A. Phys. Z., 1906, B. 7, S. 14.
17. Rutherford E., Soddy F. Phil. Mag., 1902, v. 4, p. 580.
18. Ramsay W., Soddy F. Proc. Roy. Soc. (London), 1903, v. 72, p. 204.
19. Селинов И. П. Изотопы. Справочные таблицы в 3-х томах, т. 2. М.: Наука, 1970, с. 1066.
20. Пермяков В. М. Радиоактивные эманации. М.: Изд. АН СССР, 1963, с. 20.
21. Debierne A. Compt. rend., 1910, v. 150, p. 1740.
22. Gray P., Ramsay W. Proc. Roy. Soc., 1911, pt. A, v. 84, p. 536.
23. Rutherford E. Phil. Mag., 1909, v. 17, p. 723.
24. Gray R., Ramsay W. J. Chem. Soc., 1909, v. 95, p. 1073.
25. Paneth F., Rabinovich E. Ber., 1925, B. 58, S. 1138.
26. Harbutt J. Phys. Z., 1921, B. 22, S. 52.
27. Rudorf G. Z. Electrochem., 1909, B. 15, S. 748.
28. Wertenstein L. Proc. Roy. Soc., 1935, v. A150, p. 395.
29. Rona E. Z. Phys. Chem., 1917, B. 92, S. 213.
30. Runkine A. O. Phil. Mag., 1911, v. 6, p. 45.
31. Baerg A. P. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 1121.
32. Curie P., Debierne A. Compt. rend., 1901, v. 132, p. 770.
33. Валь А., Бонер Н. Использование радиоактивности при химических исследованиях. М.: ИЛ, 1954, с. 127.
34. Boyle R. M. Phil. Mag., 1911, v. 6, p. 840.
35. Hofman R. Phys. Z., 1905, B. 6, S. 340.
36. Kofler M. Monatsch., 1913, B. 34, S. 389.
37. Sekine T., Yamasaki A. Bul. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 1110.
38. Yanokura M., Nakahara H., Horiuchi K., Murakani J. Chem. Soc. Japan., Chem. Letters, 1978, v. 10, p. 1131.
39. Hofbauer C. Wiener Ber., 1914, B. 23, S. 2001.

40. Nussbaum E., Hursch J. B. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 81.
41. Paneth F. Handbuch der Physik, 1933, B. 22, S. 475.
42. Никитин Б. А. Избранные труды. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1956, с. 104.
43. Grimm H. G., Herfeld K. F. Z. Phys., 1923, B. 19, S. 141.
44. Villard P. Compt. rend., 1896, v. 123, p. 377.
45. Forcrand R. Ibid., 1923, v. 176, p. 355.
46. Forcrand R. Ibid., 1925, v. 181, p. 15.
47. Villard P. Ann. Chim., 1897, v. 11, p. 289.
48. Booezat A. Compt. rend., 1923, v. 176, p. 253.
49. Stakelberg M. Naturwiss., 1949, S. 327.
50. Stakelberg M. Elektrochim., 1954, v. 58, p. 25.
51. Powell H. M. J. Chem. Soc., 1948, p. 61.
52. Waters J. H., Gray H. B. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 825.
53. Fung B. M. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 596.
54. Pitzer R. S. Science, 1963, v. 139, p. 414.
55. Vasilevski I. J. Rev. Roum. Chim., 1967, v. 12, p. 835.
56. Liebman J. F. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1975, v. 11, p. 683.
57. Huney J. H. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. New York: Harper and Row, 1972, p. 620.
58. Халкин В. А., Норсеев Ю. В., Нефедов В. Д., Торопова М. А., Кузин В. И. Препринт 12-5109. Дубна: ОИЯИ, 1970.
59. Grosse A. V. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 509.
60. Pitzer K. S. Chem. Commun., 1975, 760.
61. Stein L. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5396.
62. Adloff J. P. Sonderdruck Radiochim. Acta, 1966, v. 6, p. 1.
63. Morrow S. J., Young A. K. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 759.
64. Cleaver C. S. Пат. США 3326638 (1967); С. А., 1967, v. 67, 55779.
65. Гаад Г. Л., Дадлей Ф. Б., Кэди Г. Г. В сб.: Соединения благородных газов. Ред. Пушленков М. Ф. М.: Атомиздат, 1965, с. 144.
66. Weeks J. L., Mathenson M. S. Inorg. Syn., 1966, v. 8, p. 260.
67. Weeks J. L., Chernick C. L., Mathenson M. S. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4612.
68. Hoppe R. Z. anorg. allgem. Chem., 1963, B. 324, S. 214.
69. Milligan D. E., Sears D. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 823.
70. Синельников С. М., Никитин И. В., Росоловский В. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 2806.
71. Kirschenbaum A. D. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 360.
72. Seery D. J., Britton D. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 4074.
73. Mackenzie D. R., Wiswall R. H. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1064.
74. Скурят В. Е., Тальрозе В. Л. ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1160.
75. Мак-Кензи Д. Р., Висвол Р. К. В сб.: Соединения благородных газов. Ред. Пушленков М. Ф. М.: Атомиздат, 1965, с. 111.
76. Mackenzie D. R. Rapport BNL, 1963, 6948.
77. Fields P. R., Stein L., Zirin M. H. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4164.
78. Morrow S. J. Пат. США 3377136 (1968); С. А., 1968, v. 68, 106519.
79. Stein L. Science, 1970, v. 168, p. 362.
80. Stein L. Chemistry, 1974, v. 47, 9, p. 15.
81. Николаев Н. С., Суховерков В. Ф., Шишков Ю. Д., Алечникова И. Ф. Химия галогидных соединений фтора. М.: Наука, 1968.
82. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Аврорин В. В., Дудкин Б. Н. Радиохимия, 1972, т. 14, с. 930.
83. Аврорин В. В., Нефедов В. Д., Торопова М. А. Там же, 1974, т. 16, с. 261.
84. Легасов В. А., Маринин А. С., Чайванов Б. Б. Препринт ИАЭ. М.: ИАЭ им. Курчатова, 1976, № 2618.
85. Прусаков В. Н., Соколов В. Б. Атомн. энергия, 1971, т. 31, с. 259.
86. Stein L. Science, 1972, v. 175, p. 1463.
87. Stein L. Nature, 1973, v. 243, № 5401, p. 30.
88. Филдс П. Р., Штейн Л., Цирин М. Г. В сб.: Соединения благородных газов. Ред. Пушленков М. Ф. М.: Атомиздат, 1965, с. 148.
89. Kading H., Riehl N. Naturwiss., 1933, B. 25, S. 479.
90. Нефедов В. Д., Синогова Е. Н., Торопова М. А. Радиохимия, 1976, т. 18, с. 4.
91. Мурин А. Н., Кириин И. С., Нефедов В. Д., Грачев С. А., Гусев Ю. К., Сайков Ю. П. ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 611.
92. Мурин А. Н., Кириин И. С., Нефедов В. Д., Грачев С. А., Гусев Ю. К. Радиохимия, 1965, т. 7, с. 631.
93. Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Кириин И. С., Леонов В. В., Зайцев В. М., Там же, 1965, т. 7, с. 629.
94. Кириин И. С., Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Гусев Ю. К., Селихов Г. Г. Там же, 1966, т. 8, с. 104.
95. Мурин А. Н., Кириин И. С., Нефедов В. Д., Грачев С. А., Гусев Ю. К., Иванников Н. В., Гусельников В. С. Там же, 1966, т. 8, с. 449.
96. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Левченко А. В., Мосевич А. Н. Там же, 1966, т. 8, с. 719.
97. Кириин И. С., Гусев Ю. К., Мосевич А. Н. Там же, 1965, т. 7, с. 736.
98. Кириин И. С., Грачев С. А., Леонов В. В. В сб.: Радиохимические методы определения микроэлементов. М.—Л.: Наука, 1965, с. 200.
99. Гусев Ю. К., Кириин И. С., Исупов В. К. Радиохимия, 1967, т. 9, с. 736.

100. Гусев Ю. К., Исупов В. К., Кирик И. С. Химия высок. энергий, 1967, т. 1, с. 606.
101. Торопова М. А., Нефедов В. Д., Левченко А. В., Сайков Ю. П. Радиохимия, 1968, т. 10, с. 611.
102. Торопова М. А., Нефедов В. Д., Левченко А. В., Матвеев О. Г. Там же, 1968, т. 10, с. 613.
103. Торопова М. А., Нефедов В. Д., Левченко А. В., Сайков Ю. П. Там же, 1968, т. 10, с. 616.
104. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Левченко А. В. Там же, 1967, т. 9, с. 138.
105. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Синотова Е. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1913.
106. Мурик А. Н., Черезов Н. К., Ютландов И. А. Препринт ОИЯИ. Дубна: ОИЯИ, 1968, № 12-4215.
107. Мурик А. Н., Нефедов В. Д., Аврорин В. В., Гаврилов В. В., Голос С. Д., Зайцев В. М., Тихонов В. И., Торопова М. А. Препринт ЛИЯФ, Л.: ЛИЯФ, 1978, № 400.
108. Мальцева Н. С., Шалаевский М. Р. Препринт ОИЯИ. Дубна: ОИЯИ, 1966, P-2877.
109. Kay J. G., Rowland F. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3165.
110. Haissinsky M., Cottin M. J. Chem. Phys., 1948, v. 45, p. 271.
111. Hozeltine M. W., Mozer H. C. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2497.
112. Flor R., Appelman E. H. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3584.
113. Гусев Ю. К., Кирик И. С. Радиохимия, 1971, т. 13, с. 916.
114. Гаврилов В. В., Тихонов В. И., Исупов В. К. Там же, 1978, т. 20, с. 627.
115. Помрой Дж. В сб.: Соединения благородных газов. Ред. Пушленков М. Ф. М.: Атомиздат, 1965, с. 157.
116. Stein L. VII Int. Symp. on Fluorine Chemistry. Santa-Gruz, Calif., 1973, sect. 1, № 1—30.
117. Stein L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1.
118. Артюхов А. А., Легасов В. А., Чайванов Б. Б. Атомн. энергия, 1975, т. 39, № 3, с. 202.
119. Stein L., Honkrst F. A. Inorg. Nucl. Chem., Suppl. to Inorg. and Nucl. Chem., 1976, p. 76.
120. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Аврорин В. В., Красикова Р. Н., Радиохимия, 1981, т. 23, с. 882.
121. Аврорин В. В., Нефедов В. Д., Торопова М. А. Там же, 1976, т. 18, с. 518.

Ленинградский государственный университет
