## Изотопная перегруппировка.

М.А. Рехтер, Б.А. Рехтер

На примерах ацетилацетонатов и этилендиаминтетраацетонатов (E<sub>n</sub> – ацетатов) большинства металлов таблицы Д.И. Менделеева изложены теоретические основы исследований соединений короткоживущих изотопов. Они не могут быть синтезированы, поэтому используют коллективный метод изучения вместе с соединениями долгоживущих изотопов – концевых звеньев в цепочке радиоактивных превращений (ЦРП). На основе их строения устанавливают и химические структуры промежуточных звеньев с короткоживущими изотопами.

При превращениях центральных ионов материнского и дочернего комплексов в результате α, β<sup>+</sup>, β<sup>-</sup> - распадов и электронного захвата (ЭЗ) не затрагиваются химические связи с гетероатомами лигандов, поэтому геометрические структуры обоих веществ одинаковы. В ЦПР из трёх и более веществ каждый дочерний ион первой пары становится материнским ионом следующий пары, и, таким образом, степень окисления и координационное число (КЧ) всех ионов разных элементов остаются постоянными, а конкретные значения предопределяет первый по счёту ион.

Превращения ацетилацетонатов и E<sub>n</sub> – ацетатов металлов и неметаллов происходят при замене иона одного элемента ионом другого элемента в центре первого синтезируемого вещества ЦРП с тетраэдрической или октаэдрической структурой.

Комплексы одинакового строения с короткоживущим изотопом и подробно изученным одноименным элементом таблицы Менделеева являются изотопными изомерами с одинаковыми свойствами и спектральными данными. Это позволяет узнать о свойствах и спектрах первого, не прибегая к непосредственному изучению.

Только  $\alpha$ ,  $\beta^*$ ,  $\beta^-$  - распад и ЭЗ иона металла материнского комплекса с полидентатным лигандом при низких температурах и в атмосфере инертного газа приводит к образованию аналогичного комплекса неметалла. О строении последнего с радоном и астатом судят по спектрам идентифицируемого  $E_n$  – ацетата конечного звена ЦРП с изотопом <sup>212</sup>Pb или <sup>211</sup>Pb.

Важнейшее следствие относится к получению комплексов ионов благородных газов с криптандами и краун-эфирами из аналогичных веществ с радиоактивными ионами щелочных металлов.

Природные ряды изотопов тория, уран-радия и уран-актиния установлены в первой половине ХХ века и с тех пор не подверглись пересмотру, изменениям или даже дополнениям. В последующие десятилетия начата и продолжается до сих пор подробное изучение соединений с каждым изотопом в отдельности. Фундаментальные работы выполнены с долгоживущими изотопами тория, урана, радия и немногих других. Оказалось, что здесь сплошные «белые пятна»: большинство изотопов короткоживущих с небольшими периодами полураспада (Т<sub>1/2</sub>). Время, затрачиваемое на синтез вещества с таким изотопом, составляет значительную часть периода полураспада или превышает его, что приводит к образованию смеси продуктов реакции, которую невозможно разделить на индивидуальные компоненты или продукты реакции разваливается до его выделения. Поэтому, до сих пор считают, что такие соединения не могут существовать. впервые сформулирован основной принцип изучения соединений с Нами короткоживущими изотопами в ЦРП из нескольких веществ, показано применение изотопной изомерии для описания их свойств и спектральных данных, превращение комплексов металлов в комплексы неметаллов и обратно.

В качестве модели для изучения превращения молекул взяты комплексы. Выбор объясняется наличием многосторонних комплексообразующих агентов (ацетилацетон,

этилендиаминотетрауксусная кислота, сокращённо ЕДТА), реагирующих с большинством металлов таблицы Менделеева с образованием ацетилацетонатов (acac) и E<sub>n</sub> – ацетатов, устойчивых благодаря ярко выраженному хелатному эффекту. Массспектры и рентгеноструктурный анализ (PCA) позволяют установить, изменяются ли степень окисления и КЧ центрального иона каждого комплекса, т.е. происходят ли изменения его геометрической структуры.

Превращение каждого материнского соединения в дочернее в результате α, β<sup>+</sup>, β<sup>-</sup> распадов и электронного захвата названо изотопной перегруппировкой. Она относится к радиохимическим реакциям, связанным с превращением атомных ядер, не зависит от степени окисления и КЧ центрального иона и химической природы лигандов.

Изотопная перегруппировка существует на основе статистически описываемого радиоактивного распада, независимо от его вида. Согласно М.Борну [1] законы статистики одновременно и законы физики. Поэтому статистически описываемый радиоактивный распад в целом или его каждая разновидность является законом природы. Как отмечено в этой же статье, математическим аппаратом статистики служит исчисление вероятностей. Вероятность – фундаментальное понятие физики. Исчисление вероятностей приводит к выводу, что при всех видах распадов одна часть дочерних молекул «выживает», другая часть разрушается. Вид распада влияет на их соотношение. Но ещё никем не доказана строгими количественными методами возможность 100%ного разрушения дочерних молекул. Это противоречит и статистике. Возьмём к примеру, ЦРП 3 ацетилацетонатов изотопов

<sup>212</sup>Pb - <sup>212</sup>Bi - <sup>208</sup>Tl - <sup>208</sup>Pb, состоящую из трёх изотопных перегруппировок:

<sup>212</sup>Pb  $\stackrel{\beta}{\longrightarrow}$  <sup>212</sup>Bi (1); <sup>212</sup>Bi  $\stackrel{\alpha}{\longrightarrow}$  <sup>208</sup>Tl (2); <sup>208</sup>Tl  $\stackrel{\beta}{\longrightarrow}$  <sup>208</sup>Pb (3).

Обозначим общее число дочерних молекул, теоретически образуемое в одну секунду по уравнению (1), через а. Тогда получаем:

где b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> – число «выживаемых», а c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> – число разрушаемых молекул. Молекулы b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> – основа существования изотопной перегруппировки. В статье прослеживаются только их последовательные превращения, и не затрагиваются механизмы  $\alpha$ ,  $\beta^+$ ,  $\beta^-$  распадов и ЭЗ молекул с1, с2, с3. Состав последних не однороден. Сюда входит часть дочерних молекул, которая разрушается в момент образования при  $\alpha$  – распаде центрального иона из-за выделения большой энергии радиоактивной отдачи, во много раз превосходящей энергии химической связи; вовлекаемых в фрагментацию или перегруппировку при  $\beta^+$ ,  $\beta^-$  - распадах; расходуемых на образование и последующую деструкцию многоэлектронных систем при электронном захвате. Число молекул с1, с2, с3 уменьшается при переходе от  $\alpha$  – распада к электронному захвату. Процессы образования молекул b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> и разрушения молекул c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> протекают одновременно. Чтобы увеличить долю первых, необходимы хотя бы меры частичной защиты лигондов в комплексах от поражения радиацией с помощью тетратиафульвалена (π – донор) и тетрацианохинодиметана (π – акцептор), их производных и аналогов, изложенные в отдельном сообщении.

Присмотримся внимательнее к короткоживущим изотопам упомянутых рядов. Каждый начинается долгоживущим торием и ураном и заканчивается стабильным свинцом, а все изотопы с периодами полураспада от 24,1 суток (торий – 234) до 3·10<sup>-7</sup> сек. (полоний – 212) заключены между ними. Такое же явление наблюдается и в фрагментах каждого ряда, названных цепочками радиоактивных превращений: в первых звеньях значения Т<sub>1</sub> варьируют от 24, 1 суток до 22,8 мин. (франций – 223), последние звенья содержат

стабильный или долгоживущий изотоп (исключения – свинец – 212 и 211), а в промежуточных они намного уступают этим цифрам. Это наблюдение позволило сформулировать основной принцип исследования соединений короткоживущих изотопов:

«Подобно тому, как в ядерной физике применяется метод коллективного ускорения заряженных частиц, так и для соединений с короткоживущими изотопами имеется коллективный метод их исследования вместе с соединениями стабильных и долгоживущих изотопов. Выбирают ЦРП из нескольких веществ, первое с периодом полураспада иона, достаточным для синтеза, последнее, содержащее стабильный или долгоживущий ион, идентифицируют по масс-спектру или PCA, а короткоживущие соединения расположены между ними. Сравнивая спектральные данные крайних звеньев, судят об образовании in Situ и дальнейших распадах промежуточных, в которых определяют степень окисления и координационное число каждого иона и тем самым и геометрическую структуру комплекса.»

Отобранные на этом принципе ЦРП комплексов с естественными изотопами приведены в табл.1. Упрощенный вариант изучения состоит в идентификации только последнего звена ЦРП. При этом уменьшаются радиационные эффекты, если она заканчивается комплексом с радиоактивным изотопом, а в случае с стабильным изотопом удаётся почти полностью исключать их воздействие на экспериментатора и оборудование для физико-химических методов анализа.

Прежде, чем приступить к описанию эксперимента с E<sub>n</sub> – ацетатами ЦРП 3, остановимся на явлении изотопной изомерии. В химии стабильных изотопов она известна давно. Термин и сама изомерия впервые рассматриваются на комплексах с радиоактивными изотопами. Изотопными изомерами называют комплексы одинаковой структуры с

разными изотопами одного и того же химического элемента. Они имеют одинаковые физические и химические свойства, спектральные данные, но отличаются молекулярными массами.

Химический элемент свинец состоит из четырёх стабильных изотопов <sup>208</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb и <sup>204</sup>Pb. Доля последнего невелика (2,5 %) и им можно пренебречь. Каждый изотоп участвует в химических реакциях самостоятельно, поэтому  $E_n$  – ацетат свинца представляет собой смесь  $E_n$  – ацетатов с брутто-формулами  $C_{10}H_{12}O_8N_2^{208}Pb$ ,  $C_{10}H_{12}O_8N_2^{207}Pb$ ,  $C_{10}H_{12}O_8N_2^{206}Pb$  октаэдрической структуры, с центральными ионами в степени окисления +2 и КЧ 6. Современные методы исследования физических и химических свойств молекул и спектральные методы, за исключением массспектрометрии, не улавливают разницу в молекулярных массах. Свойства каждого изомера и смеси изомеров одинаковы. На практике работают со смесью и используют название  $E_n$  – ацетат Pb. Его масс-спектр включает масс-спектры трёх изомеров. Однако, молекулярные ионы с m/z 492, 491, 490 одинаковы по строению и фрагментации на осколочные ионы. Различия в значениях m/z наблюдаются в ионах с изотопами свинца, остальные – с равными величинами m/z.  $E_n$  – ацетаты <sup>212</sup>Pb и <sup>208</sup>Pb из ЦРП – 3 сравнивают с частью масс-спектра  $E_n$  – ацетата Pb, начиная от m/z 492.

E<sub>n</sub> – ацетат Pb назван модельным соединением. Совпадение молекулярных ионов и одинаковых осколочных ионов по номинальным значениям m/z и интенсивностям свидетельствуют об идентичном строении исследуемого изотопного изомера и модельного соединения. E<sub>n</sub> – ацетат каждого изотопа ЦРП 3 и, в частности, <sup>212</sup>Pb, изомерен с E<sub>n</sub> – ацетатом Pb и поэтому наделяется свойствами и спектрами этого модельного соединения, очень подробно описанного в литературе. Следовательно, ещё

до съёмки масс-спектра E<sub>n</sub> – ацетата <sup>212</sup>Pb уже известна фрагментация молекулярного иона, а при проведении PCA и геометрическая структура.

Долго- и короткоживущие изотопы для изучения изотопной изомерии:

Ряд тория: <sup>228</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra; <sup>216</sup>Po, <sup>212</sup>Po; <sup>212</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb.

Ряд уран-радия: <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U; <sup>234</sup>Th, <sup>230</sup>Th; <sup>214</sup>Po, <sup>210</sup>Po; <sup>214</sup>Bi, <sup>210</sup>Bi; <sup>210</sup>Tl, <sup>206</sup>Tl.

Ряд уран-актиния: <sup>231</sup>Th, <sup>227</sup>Th; <sup>219</sup>At, <sup>215</sup>At; <sup>215</sup>Po, <sup>211</sup>Po; <sup>215</sup>Bi, <sup>211</sup>Bi; <sup>211</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb.

Эксперимент проводят следующим образом. Изотоп <sup>212</sup>Pb, не содержащий примесей <sup>212</sup>Bi, <sup>208</sup>Tl и <sup>208</sup>Pb, растворяют в тёплой азотной кислоте, раствор нейтрализуют едким натром и добавляют эквимольное количество натриевой соли ЕДТА. Осадок Е<sub>п</sub> – ацетата <sup>212</sup>Pb (100%) отделяют, делят на части и каждую помещают в ампулу, охлаждаемую жидким азотом и снабжённую газоотводной трубкой для непрерывного продувания азотом, чтобы вытеснить воздух и тем самым устранить изменение степени окисления ионов висмута и таллия при контакте с кислородом воздуха и в результате нагревания теплом радиоактивного распада. Сразу после окончания синтеза и завершения опыта снимают масс-спектры E<sub>n</sub> – ацетатов <sup>212</sup>Pb и <sup>208</sup>Pb. Окончание эксперимента устанавливают спектральным анализом отобранных проб. Оба E<sub>n</sub> – ацетата относятся к изотопным изомерам. Первый синтезируют точно в таких же условиях, что и модельное соединение, поэтому идентичность строения обоих веществ не вызывает сомнения. Строение второго должно быть строго доказано, ибо имеет место не непосредственное превращение двух изомеров, а через промежуточные Е<sub>п</sub> – ацетаты висмута и таллия, строение которых предстоит установить. Сравнение масс-спектров обоих веществ приводит к совпадению ионов М<sup>+</sup> и осколочных ионов по номинальным значениям m/z, но не по интенсивности ионов, что и следовало ожидать. Наиболее важный вывод следует из полной идентичности масс-спектров  $E_n$  – ацетата <sup>208</sup>Pb из ЦРП 3 и модельного соединения Pb: оба вещества, несмотря на различия в номинальных значениях m/z некоторых ионов, имеют одинаковую структуру на основе одних и тех же направлений фрагментации обоих молекулярных ионов. Таким образом, степень окисления <sup>208</sup>Pb равна +2, а KЧ 6 и для его  $E_n$  – ацетата характерна октаэдрическая структура. Совпадение степени окисления и KЧ в  $E_n$  – ацетатах <sup>212</sup>Pb и <sup>208</sup>Pb свидетельствует о такой же степени окисления и KЧ и в ионах висмута и таллия, и все комплексы одинаковы по строению.

Правило: степень окисления и КЧ иона материнского комплекса предопределяет степень окисления и КЧ дочернего комплекса:

Это же правило в иной форме – о сохранении дочерним комплексом максимально возможного числа лигандов материнского – призвано объяснить потери 1-2 лигандов в форме свободно-радикальных частиц.

Ацетилацетонат <sup>212</sup>Pb таким же путём превращается в ацетилацетонат <sup>208</sup>Pb:

$$[^{212}\mathsf{Pb}(\mathsf{acac})_2] \rightarrow [^{212}\mathsf{Bi}(\mathsf{acac})_2] \rightarrow [^{208}\mathsf{Tl}(\mathsf{acac})_2] \rightarrow [^{208}\mathsf{Pb}(\mathsf{acac})_2].$$

В E<sub>n</sub> – ацетатах ожидаемая степень окисления для висмута и таллия +3, а КЧ 6. Однако в E<sub>n</sub> – ацетатах реально наблюдаемая степень окисления +2 и такая же в ацетилацетонатах с КЧ 4. Эти комплексы недоступны методами синтеза, образуются только in Situ при исследовании ЦРП.

Образование подобных структур объясняется внутриядерным механизмом превращений: в центре октаэдра находится ион свинца, удерживаемый 6 химическими связями с гетероатомами. После вылета из ядра β<sup>-</sup> частицы на этом же месте возникает ион висмута. Замена одного иона другим не сопровождается разрывом химических

связей между гетероатомами и ионом свинца и образованием новых связей с ионами висмута. Замена одного иона другим не сопровождается разрывом химических связей между гетероатомами и ионом свинца и образованием новых связей с ионом висмута. Поэтому не изменяется и степень окисления и КЧ висмута и структура комплекса в целом. Такой же механизм замены ионов наблюдается и в остальных случаях в ЦРП E<sub>n</sub> – ацетатов, а также ацетилацетонатов в центре тетраэдра.

Радиоактивный распад центрального иона металла в материнском комплексе является единственным надёжным методом образования дочернего комплекса неметалла. В рядах тория и уран-актиния в результате α – распада ионов радия в E<sub>n</sub> – ацетатах (ЦРП 2,11) возникают in Situ короткоживущие ионы радона. Они в определённой мере стабилизируются за счёт уменьшения положительного заряда электронными парами гетероатомов полидентатного лиганда до состояния, отдалённо напоминающего свободные атомы радона. Увеличению продолжительности жизни ионов способствуют низкая температура и инертная атмосфера при проведении опытов. Всё это способствует удержанию ионов радона внутри E<sub>n</sub> – ацетатов до окончания распада в ионы полония.

Об образовании in Situ и дальнейших превращениях E<sub>n</sub> – ацетатов радона судят по совпадению фрагментации M<sup>+</sup>аналогичных соединений <sup>212</sup>Pb и <sup>211</sup>Pb и Pb в ЦРП (схема). Изучить превращения комплекса франция <sup>223</sup>Fr в комплекс астата <sup>219</sup>At пока не удаётся (ЦРП 13). Мировые запасы франция оцениваются в 30-50 г, следовые количества в урановых рудах извлекаются с большим трудом, а синтез в ядерном реакторе протекает с очень низким выходом. Из-за трудной доступности элемента до сих пор не найдены криптанды и краун-эфиры для получения его комплексов. Однако, существует реальная возможность доказать на других изотопах превращение иона <sup>221</sup>Fr<sup>+</sup> в ион астата <sup>217</sup>At<sup>+</sup> на

примере ЦРП 14, взятой из когда-то существовавшего, но теперь вымершего ряда нептуния. Для этого необходимо идентифицировать E<sub>n</sub> – ацетат висмута <sup>213</sup>Bi.

Распады радиоактивных катионов рубидия <sup>81</sup>Rb<sup>+</sup> и цезия <sup>129</sup>Cs, <sup>131</sup>Cs в ионы криптона <sup>81</sup>Kr<sup>+</sup> и ксенона <sup>129</sup>Xe, <sup>131</sup>Xe происходят в «дырке» 2.2.2 риптанда и пирокатехин-гексаэфира без изменения положений химических связей с гетероатомами (схема). Уникальные комплексы криптона и ксенона устойчивы только при низких температурах в атмосфере инертного газа, а для определения строения используют низкотемпературную ЯМР – спектроскопию.

В ЦРП искусственных изотопов наблюдаются те же явления, что и в ЦРП естественных изотопов. Изотопная перегруппировка охватывает большинство переходных и непереходных металлов.

Обратимся к группе лантаноидов. В ядерной физике, бомбардируя изотопы одних лантаноидов атомами кислорода, фтора и неона получают изотопы других лантаноидов, например

$$^{142}Nd + {}^{16}O \rightarrow 6 {}^{1}_{0}n + {}^{152}Er$$

 $^{141}$ Pr +  $^{19}$ F  $\rightarrow$  8  $^{1}_{0}$ n +  $^{152}$ Er

 $^{140}$ Ce +  $^{20}$ Ne  $\rightarrow$  8  $^{1}_{0}$ n +  $^{152}$ Er

$$^{144}$$
Sm +  $^{19}$ F  $\rightarrow$  8  $^{1}_{0}$ n +  $^{155}$ Lu

 $^{141}Pr + {}^{20}Ne \rightarrow 8 {}^{1}_{0}n + {}^{153}Tm$ 

<sup>142</sup>Nd + <sup>20</sup>Ne → 8 <sup>1</sup><sub>0</sub>n + <sup>154</sup>Yb и т.д.

Эти исследования могут быть дополнены исследованием комплексов 28 ЦРП лантаноидов. Сжигая в токе кислорода концевое соединение каждой ЦРП (таблица 2), можно выделить из золы чистый изотоп. Для превращения ионов одних изотопов в комплексах не нужны сложные установки с высокой энергией. Они протекают при низких температурах, в условиях, описанных для ЦРП 3. Как известно, наиболее характерны степень окисления +3 и КЧ 6, последнее варьирует в зависимости от числа молекул воды, удерживаемых некоторыми ионами во внутренней координационной сфере. В ЦРП лантаноидов прослежены превращения ионов всех элементов этой группы не только на примерах ацетилацетонатов, E<sub>n</sub> – ацетатов, но и дипивалоилметанатов (dpm).

Примечательные особенности: не найдены ЦРП с наиболее разрушительными α – распадами, а ионные радиусы варьируют незначительно, уменьшаясь постепенно от вещества к веществу в пределах «лантаноидного сжатия». Следовательно, геометрическая структура материнского комплекса практически полностью повторяется в дочернем комплексе. Группа лантаноидов наиболее проста для изучения изотопной перегруппировки.

Многообразие металлов в ЦРП, необычные их сочетания, как, например, Ga – Zn, Pd – Ag – Cd, Ba – La – Ce, Ca – Sc – Ti и другие объединяют многосторонние комплексообразующие агенты-ацетилацетон, ЕДТА (таблица 3). Вместе с тем имеется и множество комплексообразующих агентов, пригодных для отдельных ЦРП с металлами, сходными по химическим свойствам. Нередко встречаются и ЦРП, в которых периоды полураспада ионов промежуточных соединений достаточны для синтеза каждого вещества в индивидуальном виде (10, 11, 14, 19, 26 в табл.2 и 11, 18, 20 в табл.3). Однако трудная доступность многих изотопов и приведение анализа без разделения смеси на

индивидуальные компоненты делают коллективный метод исследования более предпочтительным.

Чаще, чем в ЦРП естественных изотопов происходят потери лигандов, когда высшая степень окисления центрального иона материнского комплекса совершенно не характерны для центрального иона дочернего комплекса:

[<sup>170</sup>Нf (acac)<sub>4</sub>] → асаċ + [<sup>170</sup>Lu (acac)<sub>3</sub>] → [<sup>170</sup>Yb (acac)<sub>3</sub>]; (Т½ приведены в табл.3)

 $[^{89}$ Zr (acac)<sub>4</sub>]  $\rightarrow$   $[^{89}$ Yb (acac)<sub>3</sub>] + acaċ; ( $\beta^+$ ; 9,4h; stabil)

 $[^{67}$ Ga (acac)<sub>3</sub>]  $\rightarrow [^{67}$ Zn (acac)<sub>2</sub>] + acaċ; ( $\beta^+$ ; 78,3h; stabil)

При низких температурах и в атмосфере инертного газа степень окисления и КЧ в разных ионах не изменяются, однако с повышением температуры при снятии масс-спектров или проведении РСА происходит реакция диспропорционирования – переход центрального иона дочернего комплекса в более высокую степень окисления с выделением металла в свободном виде:

$$2[^{-24}Na (acac)] \rightarrow 2[^{24}Mg (acac)] \rightarrow [^{24}Mg (acac)_2] + {}^{24}Mg (\beta^{-}; 14,96h; stabil).$$

Отметим различия между распадами изотопов и центральных ионов комплексов в ЦРП. Как показано выше, распад материнского комплекса определяет распад дочернего в ЦРП из трёх и более веществ, следствием чего являются одинаковые степень окисления и КЧ центральных ионов и геометрические структуры всех комплексов. Распады материнского и дочернего изотопов происходят независимо друг от друга. Основной принцип исследования соединений короткоживущих изотопов основан на выборе таких ЦРП, в которых периоды полураспада центральных ионов крайних звеньев намного больше периодов полураспада промежуточных звеньев. В то же время не каждый изотоп может быть включён в состав ЦРП.

В ядерной физике широко распространён более общий метод, в котором регистрируют, например, серию α-распадов, определяют их энергию и периоды полураспада изотопов. Работая даже с отдельным атомом, удалось надёжно идентифицировать химические элементы с Z = 110, 111, 112. Не описывая подробно метод, отметим, что периоды полураспада крайних и промежуточных изотопов изменяются в широких пределах:

<sup>269</sup>110 → <sup>265</sup>Hs → <sup>261</sup>Sg → <sup>257</sup>Rf (Т<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 393, 583, 72, 779 миллисекунд)

<sup>272</sup>111 → <sup>268</sup>Mt → <sup>264</sup>Bh → <sup>260</sup>Db → <sup>256</sup>Lz (Т<sub>½</sub> 2042; 72, 14, 52; 573; 66,3 миллисекунды)
<sup>277</sup>112 → <sup>273</sup>110 → <sup>269</sup>Hs → <sup>265</sup>Sg → <sup>261</sup>Rf → <sup>257</sup>No (Т<sub>½</sub> 400 миллисекунд; 170; 7,1; 24,1; 32,7 секунд).

Распространить такой метод и на превращения молекул означает резкое увеличение ЦРП, начинающихся с долгоживущих и короткоживущих изотопов и заканчивающихся последними. Этому, однако, препятствует необходимость синтеза первого вещества ЦРП, которое можно осуществить при наличии изотопа хотя бы в минимальных, но весовых количествах, и одновременное образование молекул b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> и разрушение молекул c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> (см. стр. 4).

В процессе разрушения лигандов в комплексе центральный ион превращается в атом изотопа, и оба претерпевают один и тот же α-распад. Пока не известен метод, позволяющий регистрировать и надёжно отличить α-распад иона от α-распада атома изотопа. С появлением такого метода принцип исследования соединений короткоживущих изотопов останется в арсенале физика, так, как только метод РСА позволяет воочию увидеть молекулу первого синтезируемого комплекса ЦРП и подтвердить сохранение всех химических связей в неизменном виде между центральным ионом и лигандами в процессе его радиоактивного распада и замены новым ионом.

Из изложенного следует аксиома: соединения короткоживущих изотопов, в том числе и комплексы, способны претерпевать такие же превращения в результате α, β<sup>+</sup>, β<sup>-</sup> - распадов и ЭЗ, что и сами изотопы в рядах тория и урана и ЦРП искусственных изотопов. Превращениям изотопов посвящено множество экспериментальных работ и нет сомнений в достоверности описанного и для молекул, изучаемых методом изотопной перегруппировки.

## Список литературы

[1] М.Борн «Статистика в физике» в кн. «Физика в жизни моего поколения» Изд. Ил. М.1963, с.58-76.

Институт биологической защиты растений АН РМ, 2060 Кишинёв.

/М.А.Рехтер/

/Б.А.Рехтер/

## ЦРП ацетилацетонатов и Е<sub>n</sub> – ацетатов ряда тория (1-4); уран-радия (5-8) и уран-

актиния (9-13).

Таблица 1.

	Цепочки		Наиболее	
NՉ	радиоактивных	Массовое число	характерные	Периоды полураспада
п/п	превращений (ЦРП)	каждого изотопа	виды	изотопов (Т½)
	центральных ионов		распадов	
1	Ac - Th	228, 228	β-	6,13h; 1,93a (α)
2	Ra - Rn – Po - Pb	224, 220, 216, 212	α; α; α	3,66d; 55,6s; 0,15s; stabil
3	Pb – Bi – Tl - Pb	212, 212, 208, 208	β <sup>-</sup> ; α; β <sup>-</sup>	10,64 h; 60,6m; 3,053m; stabil
4	Bi – Tl - Pb	212, 212, 208	α; β⁻	см. ЦРП З
5	Th – Pa - U	234, 234, 234	β⁻; β⁻	24,1d; 6,7h; 2,446·10⁵a
6	Pb – Bi – Tl - Pb	214, 214, 210, 210	β <sup>-</sup> ; α; β <sup>-</sup>	26,8m; 19,9m; 1,3m; 22,3a(β <sup>-</sup> )
7	Bi – Po - Pb	210, 210, 206	β⁻; α	5,013d; 138,38d; stabil
8	Po - Pb	210, 206	α	138,38d; stabil
9	Th – Pa	231, 231	β⁻	25,5h; 3,276·10 <sup>4</sup> a
10	Th – Ra - Rn – Po -	227, 223, 219, 215-	α; α; α; α	18,72d; 11,43d; 3,96s;
	Pb	211		1,78·10 <sup>-3</sup> s; 36,1m(β⁻)
11	Ra - Rn – Po - Pb	см. ЦРП 10		
12	Pb – Bi – Tl - Pb	211, 211, 207, 207	β <sup>-</sup> ; α; β <sup>-</sup>	36,1m; 2,17m; 4,77m; stabil
13	Fr – At – Bi – Po - Pb	223, 219, 215, 215,	α; α; β⁻; α	21,8m; 1·10 <sup>-4</sup> s; 2,17m; 25,2s;
		211		36,1m
14	Ac - Fr — At — Bi	225, 221	α; α; α	10d; 4,9m;
	Ряд нептуния	217, 213		32,3·10 <sup>-3</sup> s; 45,59m

ЦРП ацетилацетонатов и E<sub>n</sub> – ацетатов переходных и непереходных металлов.

Таблица 2.

№ п/ п	Цепочки радиоактивных превращений (ЦРП) центральных ионов	Массовое число каждого изотопа	Наиболее характерны е виды распадов	Периоды полураспада изотопов (Т½)
1	Ga - Zn	67	β+	78,3h; stabil
2	Ti - Sc	45	β+	3,08h; stabil
3	Sc – Ca	43	β+	3,89h; stabil
4	Co – Fe	55	β+	17,54h; stabil
5	Sc – Ti	48	β⁻	43,67h; stabil
6	Ga – Ge	72	β⁻	14,1h; stabil
7	Y – Zr	93	β⁻	10,1h; stabil
8	Lu – Hf	179	β⁻	4,6h; stabil
9	Ni – Cu – Zn	66	β⁻; β⁻	54,6h; 5,1m; stabil
10	Ca – Sc – Ti	47	β <sup>-</sup> ; β <sup>-</sup>	4,54d; 3,35d; stabil
11	Ba – La – Ce	140	β <sup>-</sup> ; β <sup>-</sup>	12,75d; 40,272h; stabil
12	Sr – Y – Zr	92	β⁻; β⁻	2,17h; 3,54h; stabil
13	Pd – Ag – Cd	112	β <sup>-</sup> ; β <sup>-</sup>	21,1h; 3,12h; stabil
14	Cr – V	51	Э3	27,7d; stabil
15	Ge – Ga	71	Э3	11,43d; stabil
16	lr – Os	187	Э3	10,54h; stabil
17	TI – Hg	201	ЭЗ	73,1h; stabil
18	Bi – Pb - Tl	203	β <sup>+</sup> ; Э3; Э3	11,76h; 51,9h; stabil
19	Bi – Pb - Tl	203	γ	11,76h; 6,2s; stabil
20	Hf – Lu - Yb	170	Э3; β⁺; Э3	16h; 2d; stabil
21	Ce – La - Ba	134	<b>Э3;</b> β⁺	75,9m; 6,7m; stabil
22	Ba – Cs - Xe	126	<b>Э3; β⁺; β⁺</b>	100m; 1,6m; stabil
23		128	Э3; β⁺; β⁺	2,43d; 3,8m; stabil
24		131	<b>Э3; β⁺; β⁺</b>	9,69d; 11,5d; stabil

## лантаноидов.

Таблица 3.

№ п/ п	Цепочки радиоактивных превращений (ЦРП) центральных ионов	Массовое число каждого изотопа	Наиболее характерные виды распадов	Периоды полураспада изотопов (Т½)
1	Nd – Pr - Ce	136	β <sup>+</sup> ; Э3; β <sup>+</sup>	50,7m; 13,1m; stabil
2		140	<b>Э3;</b> β⁺	3,37d; 3,4m; stabil
3	Sm – Pr – Nd	142	β <sup>+</sup> ; ЭЗ; β <sup>+</sup>	72,4m; 40,5s; stabil
4	Eu – Sm	146	β+	4,51d; 1,08·10 <sup>8</sup> a (α)
5	Tb – Gd	152	β <sup>+</sup> ; Э3	17,5h; 1,1·10 <sup>14</sup> a (α)
6		153	β <sup>+</sup> ; Э3	2,34d; 239,47d (Э3)
7	Ho – Dy – Tb – Gd	155	β+; β+; Э3; Э3	48m; 10h; 5,32d; stabil
8	Dy – Tb	157	ЭЗ	8,1h; 99a ( <del>3</del> 3)
9	Tm – Er – Ho	163	β <sup>+</sup> ; Э3; β <sup>+</sup>	1,81h; 75m; 4750a (α)
10		165	β <sup>+</sup> ; Э3; β <sup>+</sup>	30,06h; 10,3h; stabil
11	Yb – Tm – Er	166	∋3; β⁺; ∋3	56,7h; 7,7h; stabil
12	Lu - Yb – Tm – Er	167	β⁺; Э3; β⁺; Э3; Э3	51,5m; 17,7m; 9,25d; stabil
13	Lu - Yb	170	β <sup>+</sup> ; Э3	2d; stabil
14	Ce – Pr - Nd	143	β-; β-	33h; 13,57d; stabil
15	Pr - Nd	145	β⁻	5,98d; stabil
16	Nd – Pm - Sm	149	β <sup>-</sup> ; β <sup>-</sup>	1,73h; 53,1h; stabil
17	Pm - Sm	151	β <sup>-</sup>	28,4h; 93a (β⁻)
18	Sm - Eu	153	β⁻	46,27h; stabil
19	Sm – Eu - Gd	156	β <sup>-</sup> ; β <sup>-</sup>	9,4h; 15,2d; stabil
20	Eu - Gd	157	β⁻	15,18h; stabil
21	Gd - Tb	159	β <sup>-</sup>	18,48h; stabil
22	Tb - Dy	161	β	6,9d; stabil
23	Ho - Er	167	β <sup>-</sup>	3,1h; stabil
24	Er - Tm	169	β-	9,4d; stabil
25		171	β	7,52h; 1,92a (β <sup>-</sup> )
26	Er – Tm - Yb	172	β <sup>-</sup> ; β <sup>-</sup>	49h; 63,6h; stabil
27	Tm - Yb	173	β-	8,2h; stabil
28	Yb - Lu	175	β-	4,2d; stabil