

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXIV

1965 г.

Вып. 11

УДК 543.217 : 546.311 : 546.133

АНИОНГАЛОГЕНААТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

Б. Д. Степин, В. Е. Плющев и А. А. Факеев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1881
II. Общая характеристика анионгалогенаатов	1882
III. Изополигалогенааты	1888
IV. Гетерополигалогенааты с линейным анионом	1893
V. Гетерополигалогенааты с плоским квадратным анионом	1897
VI. Применение анионгалогенаатов	1900

I. ВВЕДЕНИЕ

Анионгалогенаатами мы называем комплексные соединения типа $M[\Gamma'_n\Gamma''_m\Gamma'''_k]$, где M — катион щелочного металла, аммония и таллия или однозарядные катионы органических оснований, а Γ_j' — различные галогены, составляющие комплексный однозарядный анион*. Как правило $n + m + k = 3; 5; 7$ или 9. Анионгалогенааты, содержащие четыре различных галогена неизвестны.

Обычно этот класс комплексных соединений называют полигалоидными соединениями (полигалогенидами), что не совсем точно, так как к числу последних можно отнести и некоторые многоядерные соединения, например, такие как $K_2[Mo_3Cl_4B_4] \cdot 2H_2O$; $Ta_6Br_{14} \cdot 7H_2O$ и др. Известны и катионгалогенааты (в настоящем обзоре они не рассматриваются), объединяющие небольшое количество комплексных соединений с общей формулой $[\Gamma'_n\Gamma''_m]M\Gamma'''_k$, где $M=Sb, Bi, Nb, Ta, Ti$ и некоторые другие элементы, Γ'''_k — фтор или хлор, а Γ'_n и Γ''_m — различные галогены.

Предложенная нами терминология не вполне нова. В свое время Цинтель¹ рекомендовал называть соединения щелочных металлов с элементами, занимающими ближайшие четыре места перед каждым благородным газом в больших периодах, «полианионными солями». Фиалков² также подразделял полигалогениды на катионные и анионные комплексные соединения, подчеркивая, что последние «имеют много общего с галогеносолями, образуемыми и другими неметаллическими и многовалентными элементами», а Гринберг³ считает более правильным называть, например, соединения типа $M[ICl_4]$ тетрахлороидатами.

Характерно для анионгалогенаатов то, что их комплексный анион целиком построен из галогенов, причем роль центрального атома выполняют чаще всего иод или бром. В анионах, содержащих различные галогены, более электроотрицательные (наиболее легкие) галогены всегда координируются около менее электроотрицательного (тяжелого) галогена, находящегося в центре комплексного аниона.

* В качестве катионов в отдельных случаях могут выступать двух- и трехзарядные ионы металлов.

Принято считать², что образование данным веществом комплексных соединений анионного или катионного типа зависит в значительной мере от способности этого вещества проявлять либо донорные, либо акцепторные свойства по отношению к галогенам. Так, трифтотриод брома в реакции с пентафтотриодом сурьмы является донором фтора и поэтому дает катионный комплекс $[\text{BrF}_2]^+$ в составе $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$; при взаимодействии же с фторидом калия трифтотриод брома выступает как акцептор фтора, образуя анионный комплекс $[\text{BrF}_4]^-$ в тетрафторобромате калия $\text{K}[\text{BrF}_4]$.

Анионгалогенааты, как предложили еще Уэллс и Уилер^{4, 5}, подразделяют по числу атомов галогенов в молекуле соединения на тригалогениды, пентагалогениды и т. д. Подобная формальная классификация вряд ли оправдана, так как в ней не находят отражения физико-химические и структурные особенности анионгалогенаатов. Мы считаем более правильным, в соответствии с предложением Вернера⁶, подразделить анионгалогенааты на две большие группы: изополигалогенааты (по терминологии Вернера — «чистые полигалогениды») и на гетерополигалогенааты (по терминологии Вернера — «смешанные полигалогениды»). В последней группе, с учетом стереохимических данных, целесообразно различать гетерополигалогенааты с линейным анионом и гетерополигалогенааты с плоским квадратным анионом.

Анионгалогенааты представляют не только чисто научный интерес; они начинают находить все большее применение как в технологии разделения близких по свойствам щелочных металлов, так и при получении особо чистых солей рубидия и цезия⁷⁻¹⁴.

II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНИОНГАЛОГЕНААТОВ

Анионгалогенааты — это класс комплексных соединений, устойчивость которых в твердом состоянии и в растворах в значительной мере определяется поляризационным взаимодействием ионов и молекул, а, следовательно, размерами и зарядом как внешнесферного катиона, так и центрального атома. Известно, например, что небольшие катионы (литий и натрий), создающие вокруг себя электрическое поле довольно значительной напряженности, координируют наиболее электроотрицательные лиганды комплексного аниона, тем самым разрушая последний. Поэтому все попытки выделить из растворов безводные анионгалогенааты лития и натрия не достигают цели и приводят к получению только простых галогенидов этих металлов. По той же причине почти неизвестны анионгалогенааты с двухзарядными*, а тем более трехзарядными катионами. Многозарядные ионы могут только в том случае входить в состав молекулы анионгалогенаата, если они способны образовывать большие комплексные катионы, например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и т. д., обладающие незначительной поляризационной способностью и поэтому мало влияющие на координацию лигандов в комплексном анионе. Так были синтезированы¹⁷ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}(\text{I})_2$ и соли тетрахлориодатной кислоты с двухвалентными бериллием, цинком, марганцем, кобальтом, никелем и щелочноземельными металлами, с общей формулой $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{ICl}_4$ ^{18, 19}. По этой причине литий и натрий, если и образуют анионгалогенааты, то всегда с молекулами растворителя, стабилизирующими комплексное соединение вследствие уменьшения энергии взаимодействия катиона с одним из лигандов.

Термическая устойчивость (см. табл. 1) анионгалогенаатов одного и того же щелочного металла определяется природой комплексных анионов. Наиболее термически устойчивы диiodиодааты и дигромиодааты

* За исключением^{15, 16} $\text{Ba}[\text{IF}_4]_2$ и $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$.

ТАБЛИЦА 1

Давление диссоциации анионгалогенаатов, *мм* рт. ст.

Соединение	Температура, °C					Ссылка на литературу
	25	50	100	150	200	
K[I(I ₂)]	—	—	115	450	—	20
(NH ₄) ₂ [I(I ₂)]	1,6·10 ⁻²	—	—	760(146°)	—	21,22
Rb[I(I ₂)]	—	—	2,97	38,9(160°)	172,4	20,23
Cs[I(I ₂)]	7,4·10 ⁻³	—	—	12	126	20,24
K[ICl ₄]	1,3	6,0	186,6	—	—	25,26
(NH ₄) ₂ [Cl ₄]	—	9,8	35,2	51,2	60,3	26
Rb[ICl ₄]	—	5,3	22,6	43,4	54,8	26
K[IBr ₂]	2,5	5,5	19(80°)	—	—	27,28
[K(H ₂ O) ₂] [IBr ₂]	11	31	232	—	—	28,29
(NH ₄) ₂ [IBr ₂]	—	6	45	387	—	20
Rb[IBr ₂]	—	—	33	248	760(186°)	20
Cs[IBr ₂]	—	—	—	39	203	20
[K(H ₂ O) ₂] [ICl ₂]	12	48	276	704(136°)	—	20,27
Rb[ICl ₂]	—	—	96,5	507	—	20
Cs[ICl ₂]	—	—	24(112°)	114	563	—
760(209°)	—	—	—	—	20	
K[I(BrCl)]	13,5	48	166(79°)	—	—	27
Cs[I(IBr ₂)]	4,8·10 ⁻³ (6°)	—	—	290(172°)	655	20,30
(NH ₄) ₂ [Br(Br ₂)]	7	32	—	—	—	20,31
Rb[Br(Br ₂)]	7(35°)	18	565	—	—	20,32
Cs[Br(Br ₂)]	—	—	132	760(148°)	—	20
(NH ₄) ₂ [BrCl ₂]	105	484	—	—	—	20
Rb[BrCl ₂]	27	60	760(93°)	—	—	20
Cs[BrCl ₂]	—	—	132	760(138°)	—	20
Rb[Br(BrCl)]	39	80	760(81°)	—	—	20
Cs[Br(BrCl)]	—	15(54°)	270	760(124°)	—	20

щелочных металлов. Термическая устойчивость анионгалогенаатов определяется также и размерами внешнесферного катиона (см. табл. 1), возрастаая с увеличением радиуса катиона; поэтому среди щелочных металлов наиболее устойчивы анионгалогенааты цезия. С позиций электростатической теории термическая устойчивость анионгалогенаатов тем больше, чем более слабым электрическим полем обладает катион, т. е. чем меньше его способность к контрольной поляризации, ослабляющей химические связи между атомами галогенов³. Это в какой-то степени объясняет почему сложные комплексные анионы, такие как $[\Pi(I_2)_4]^-$, $[\text{Br}(Br_2)_2]^-$, $[\text{I}(I_3\text{Cl})]^-$, $[\text{I}(I_5\text{Br})]^-$ и другие, неустойчивые в водных растворах галогенидов цезия, сравнительно легко образуют устойчивые хорошо кристаллизующиеся соединения с большими однозарядными, органическими катионами, например, тетраметиламмония, триметилфениламмония. Во всех случаях симметрично построенные комплексные ионы анионгалогенаатов, содержащие иод в качестве координирующего атома, наиболее устойчивы (см. табл. 1). Следует попутно заметить, что данные Эфраима²⁰ о термической устойчивости многих анионгалогенаатов несколько завышены вследствие несовершенства использованной методики эксперимента. Все анионгалогенааты щелочных металлов разлагаются при нагревании до достижения температур плавления, но в запаянном калилляре плавятся при строго определенных температурах.

В водных растворах анионгалогенааты подвергаются сложным превращениям^{33–35}. Сначала соединение диссоциирует: $\text{Rb}[\text{IBr}_2] \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + [\text{IBr}_2]^-$, затем комплексный анион распадается на исходные компоненты: $[\text{IBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{IBr} + \text{Br}^-$, после чего образовавшееся межгалогенное соединение подвергается гидролизу: $\text{IBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IOH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$; $5\text{IOH} \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. По увеличению степени гидролиза при 25° в 0,05 M водных растворах комплексные анионы можно расположить в следующий ряд: $[\text{ICl}]^- < [\text{IBr}_2]^- < [\text{I}(\text{BrCl})]^- < [\text{ICl}_2]^-$.

Достаточно концентрированные водные растворы иодсодержащих анионгалогенаатов показывают сильно кислую реакцию, хотя выделение элементарного иода не обнаруживается даже спектрофотометрически. Вероятно, в этом случае гидролиз межгалогенида останавливается на стадии образования иодноватистой кислоты, которая стабилизируется в определенных условиях путем присоединения нейтральной молекулы межгалогенида, например $\text{IOH} \cdot \text{IBr}$.

Процесс гидролиза ускоряется при увеличении рН, и в щелочных растворах протекает до конца с образованием соответствующего галогенида, иодата и иода (или иодида)². Гидролиз подавляется введением в раствор кислот, галогенов, иодатов и галогенидов щелочных металлов.

Следует иметь в виду, что в водных растворах некоторые анионгалогенааты претерпевают также и частичное диспропорционирование: $2\text{Cs}[\text{I}(\text{BrCl})] \rightleftharpoons \text{Cs}[\text{IBr}_2] + \text{Cs}[\text{ICl}_2]$.

Сольволитические реакции анионгалогенаатов изучены слабо и приведенными выше данными, по-существу, исчерпываются пока все наши знания в этой области.

Теория спектров поглощения анионгалогенаатов, разрабатываемая в настоящее время, учитывает использование при образовании связей *p*-орбит центральных атомов иода и брома^{28, 36–38}. Положение полос поглощения анионгалогенаатов мало зависит от внешнесферного катиона и растворителя и определяется в основном соответствующими энергетическими переходами, характерными для данной химической связи. На основании спектрофотометрических исследований^{39–48} различных растворов дииодиодаатов можно утверждать, что хромофорной группе $\text{I}^+ - \text{I}^-$ отвечают две полосы поглощения: при 290 и 360 $m\mu$. Хромофорную группу $\text{Br}^+ - \text{Br}^-$ в дигромбромиодаатах характеризуют полосы поглощения при 265 и 395 $m\mu$ ^{40, 42, 49}, а хромофорной группе $\text{I}^+ - \text{Br}^-$ в дигромиодаатах отвечают полосы поглощения^{40, 42} при 256 и 380 $m\mu$. Аналогично, для связи $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$ в дихлориодаатах, имеются полосы поглощения при 227 и 340 $m\mu$ ^{40, 42, 50–52}, а для связи $\text{Br}^+ - \text{Cl}^-$ в дихлорбромиодаатах — полосы поглощения при 254 и 385 $m\mu$ ⁴². По своим энергетическим переходам связь $\text{Br}^+ - \text{Cl}^-$, по-видимому, близка к связи $\text{I}^+ - \text{Br}^-$. Последовательное замещение лигандов (атомов иода) в дииодиодаатах на бром и хлор приводит к смещению полосы поглощения при 290 $m\mu$ в коротковолновую сторону.

В спектрах поглощения анионгалогенаатов, содержащих два различных лиганда, обычно наблюдаются полосы поглощения, отвечающие нескольким хромофорным группам. Так, например, водно-спиртовые растворы хлорбромиодаатов имеют полосы поглощения при 220, 255, 445 $m\mu$ ⁵³, в других растворителях полоса поглощения, характерная для хромофорной группы $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$, может смещаться до 237 $m\mu$ ⁴⁰, а в некоторых случаях происходит наложение полос поглощения хромофорных групп $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$ и $\text{I}^+ - \text{Br}^-$ с образованием инфлексии при 230–250 $m\mu$ ⁴². В трифтормукусной кислоте полоса поглощения хлорбромиодаата тетраметиламмония, например, расположена при 486 $m\mu$ ⁵⁴. В спектрах поглощения хлориодиодаатов мы также сталкиваемся с набором всех частот,

характеризующих как связь $I^+—I^-$, так и связь $I^+—Cl^-$ ^{40, 42, 51}. Несколько иной спектр поглощения наблюдается для хлорбромбромаатов и бромиодиодаатов, где доминирующее положение имеют возмущения в хромофорных группах $Br^+—Br^-$ и $I^+—I^-$; поэтому в спектрах этих соединений появляются только полосы поглощения при 265 и 400 мкм ^{42, 55} и 280 и 360 мкм соответственно^{40, 42}.

Анализ зависимости коэффициента молярного поглощения от природы растворителя показывает, что последний играет важную роль в соответствующих энергетических переходах возбужденного комплексного аниона. Так, у дииодиодаатов и дигромиодаатов щелочных металлов с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя увеличение коэффициента молярного поглощения для полос поглощения при 290 и 256 мкм отвечает прямолинейной зависимости. Примерно то же самое наблюдается и для полос поглощения при 360 и 380 мкм . Для дихлориодаатов и хлорбромиодаатов такой линейной зависимости не наблюдается; здесь отмечается другая закономерность: коэффициент молярного поглощения указанных комплексных соединений увеличивается (хотя и не пропорционально) с увеличением дипольного момента растворителя.

Изучение ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния^{56, 57} позволило вычислить силовые константы связей ионов $[Br(Br_2)]^-$, $[ICl_2]^-$, $[ICl_4]^-$, $[BrCl_2]^-$. Оказалось, что величины силовых констант взаимодействия между связями с углом в 180° указанных ионов, равные $0,26 \cdot 10^{-5}$ — $0,36 \cdot 10^5 \text{ дн/см}$, можно расположить в ряд, качественно соответствующий ряду термической устойчивости: менее устойчивым анионгалогенаатам отвечает меньшая величина силовой константы.

Для объяснения природы химических связей в анионгалогенаатах применяют в основном метод локализованных ковалентных связей (метод локализованных пар электронов) и метод молекулярных орбит (метод делокализации p -электронов атомов галогенов)^{4, 58, 59}. В некоторых случаях используют и более наглядную электростатическую теорию^{3, 60—65}. Так, например, возникновение связи между ионом I^- и молекулой иода можно объяснить поляризацией последней ионом I^- , возникновением диполя и дальнейшим ион-дипольным взаимодействием. Это взаимодействие приводит к увеличению межатомного расстояния в молекуле иода с 2,67 Å до 2,82—2,90 Å (см. табл. 28). Уменьшение электростатического взаимодействия между катионом и анионом $[I(I_2)]^-$, связанное с увеличением размеров катиона (замена ионных связей ковалентными), приводит к уменьшению величины r_1 и увеличению r_2 . В дииодиодаате тетрафениларсония, например, комплексный анион уже становится строго симметричным ($r_1=r_2=2,90 \text{ \AA}$) с наибольшим значением r_h (см. табл. 2). Электростатическое взаимодействие небольших катионов с ионом I^- настолько сильно, что комплексный анион не образуется. По этой же причине, как мы уже отмечали, дииодиодаат калия существует только в виде кристаллогидрата, при этом вода входит в состав катиона, образуя аквокатион⁶⁶.

С позиций метода молекулярных орбит^{36, 37, 66, 73, 77, 82—84}, химическая связь в анионгалогенаатах объясняется большой величиной интеграла взаимодействия перекрывающихся p -орбит, вытянутых в направлении связей. При этом молекулярные орбиты представляются линейной комбинацией самых дальних p -орбит атомов галогенов. Энергия делокализации, вычисленная для различных конфигураций данного числа атомов галогенов, оказалась наименьшей для действительно наблюдавшихся структур анионгалогенаатов. Большая величина интеграла взаимодействия, перпендикулярное расположение различных p -орбит одного атома

ТАБЛИЦА 2

Межатомные расстояния в изополигалогенатах

Соединение	Форма структурных частиц	Межатомные расстояния				Углы между связями, град.	Ссылки на литературу
		r_1	r_2	r_3	r_k		
$\text{NH}_4[\text{I}(\text{I}_2)]$		3,10	2,82	—	3,6	177	66,69
$\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$		3,03	2,83	—	3,70	176	21,28,70-72
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{I}(\text{I}_2)]$		2,90	2,90	—	—	176	73,74
$(\text{Br}^-)[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{Br}(\text{Br}_2)]$		2,54	2,53	—	—	171	4,75
Cs_2I_8		2,85	3,00 $r_4=2,80$	3,42	3,85	$\angle r_1r_2$ 177 $\angle r_2r_3$ 81 $\angle r_3r_4$ 175	76
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}] [\text{I}(\text{I}_2)_2]$		2,82	3,17	—	—	$\angle r_1r_2$ 175 $\angle r_2r_3$ 95	77,78
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] [\text{I}(\text{I}_2)_3]$		2,904	3,435	2,735	—	$\angle r_1r_1$ 180 $\angle r_1r_2$ 80,5 $\angle r_2r_3$ 176	4,79,80
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}] [\text{I}(\text{I}_2)_4]$		2,67	3,43 $r_4=3,18$	3,24 $r_5=2,90$	—	$\angle r_1r_2$ 168 $\angle r_2r_3$ 156 $\angle r_3r_4$ 178 $\angle r_2r_4$ 85 $\angle r_3r_4$ 89 $\angle r_4r_5$ 175 $\angle r_5r_3$ 87 $\angle r_3r_5$ 169	4,81

Условные обозначения: ○ — атом иода (брома); ● — катион; r_k — расстояние от катиона до ближайшего галогена.

ТАБЛИЦА 3

Межатомные расстояния в гетерополигалогенатах

Соединение	Форма структурных частиц	Межатомные расстояния			Углы между связями, град	Ссылки на литературу
		r_1	r_2	r_k		
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}] [\text{ICl}_2]$						4, 69, 86
$[(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{HClH}^+] [\text{ICl}_2]$						87
$\text{Cs}[\text{ICl}_2]$		2,34	2,34	—	180	28, 66, 88
$[\text{PCl}_4] \cdot [\text{ICl}_2]$		2,47	2,69	3,23		89
		—	—	—		
		2,36	2,36	—		
$(\text{NH}_4) [\text{I}(\text{BrCl})]$		2,50	2,38	3,35	178	90, 91
$\text{K}[\text{ICl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		2,53 $r_3=2,60$ 1,81—1,88	2,47 —	3,27 $r_4=2,42$ 2,84	89—90	65, 92, 93
$\text{K}[\text{BrF}_4]$						4,94—96

Условные обозначения см. табл. 2.

галогена по отношению к *p*-орбитам другого атома очень естественно объясняют тот факт, что все валентные углы в анионгалогенатах близки к 90°, либо к 180° (см. табл. 2, 3).

По ряду структур анионгалогенатов следует сделать некоторые замечания. Комплексное соединение Cs_2I_8^* или $2\text{CsI}_3 \cdot \text{I}_2$ ⁷⁶ состоит из двух асимметричных ионов $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$, слабо взаимодействующих с одной молекулой иода^{4, 70, 76}. Комплексный анион $[\text{I}(\text{I}_2)_2]^-$ или $[\text{I}_5]^-$ имеет плоскую V-образную форму (табл. 2), причем взаимодействие между центральным атомом иода и молекулами иода много сильнее⁷⁷, чем в ионе $[\text{I}_8]^{2-}$. В кристаллической решетке комплексного соединения $\text{M}[\text{I}(\text{I}_2)_3]$ каждый ион $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$ окружен четырьмя молекулами иода, а каждая молекула иода — двумя ионами $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$ (объемная ячейка)^{4, 79}.

В хлорбромидаате аммония катион координируется с 4 атомами хлора и 4 атомами брома, которые размещены при чередовании в углах сильно искаженного куба (см. табл. 3). Таким образом, структура этого комплексного соединения напоминает структуру хлорида цезия⁹⁰. Расчет структуры иона $[\text{I}(\text{BrCl})]^-$ методом молекулярных орбит показал, что линейная конфигурация этого комплексного аниона с центральным расположением атома иода наиболее энергетически выгодна⁹⁷.

Ион $[\text{ICl}_4]^-$ имеет слегка пирамидальную конфигурацию с атомом иода в вершине пирамиды (см. табл. 3). Атомы хлора лежат в плоскости, отстоящей от плоскости атома иода на 0,02—0,05 Å и занимают углы несколько искаженного квадрата^{82, 92, 93}. Между плоскостями таких квадратов находятся ионы калия, координирующиеся с 6 атомами хлора при среднем расстоянии 3,32 Å. По-видимому, размер катиона калия является предельным для образования достаточно устойчивой кристаллической решетки тетрахлоридааты калия. Таким образом, во всех рассмотренных анионгалогенатах углы между связями равны примерно 90 и 180°, а межатомные расстояния всегда больше, чем сумма ковалентных радиусов; особенно резко это выражено у изополиодаатов (см. табл. 2, 3).

Данные рентгеноструктурного анализа и изучение реакций изотопного обмена галогенов⁹⁸, показавших равнозначность всех связей в комплексном анионе, дают основание полагать, что в последнем центральным атомом является положительно заряженный атом брома, либо атом иода со смешенной по направлению к лигандам орбитой валентного электрона^{2, 37, 38, 99}. На это указывают и значения формальных зарядов галогенов, составляющих комплексный анион. Так, заряды атомов иода, брома и хлора в ионе $[\text{I}(\text{BrCl})]^-$ соответственно⁹⁷ равны +0,07; -0,045 и -0,62. Формальный заряд в ионе $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$ для двух крайних атомов иода равен -0,5, в то время как для центрального атома он почти равен нулю. В ионе $[\text{ICl}_2]^-$ формальный заряд каждого атома хлора^{4, 37} равен -0,55, а у иода +0,11. В ионе $[\text{ICl}_4]^-$ атом хлора имеет формальный заряд -0,52, а атом иода +1,07.

По ряду химических свойств большое сходство с галогенами обнаруживают циан (CN)₂ и родан (NCS)₂, которые, возможно, могут образовывать как самостоятельные комплексные соединения со щелочными металлами, аналогичные анионгалогенатам, например $\text{Rb}(\text{NCS})_3$, так и смешанные, с участием галогенов.

III. ИЗОПОЛИГАЛОГЕНАТЫ

Дифторфторааты щелочных металлов не синтезированы. Неоднократные попытки синтеза дифторфтораатов щелочных металлов^{100–107}, содержащих анион $[\text{F}(\text{F}_2)]^-$, путем воздействия фтора, не содержащего

* Диамагнетизм CsI_4 ⁸⁵ потребовал удвоения формулы, так как иначе это соединение, содержащее нечетное число электронов, должно быть парамагнитным.

фтористого водорода, на хлориды, бромиды и иодиды щелочных металлов при 15—250°, приводили, как правило, либо к получению соединений с переменным содержанием фтора, например, RbF_{1,96—1,98}, либо к выделению соединений типа M[ClF₄] и M[IF₆].

Дихлорхлорааты щелочных металлов также до сих пор еще не получены. Различные попытки выделить их из водных растворов оканчивались неудачей^{32, 108—115}, по-видимому, из-за низкой степени превращения (0,74%) ионов Cl⁻ в ионы [Cl(Cl₂)]⁻ в водных растворах соляной кислоты по реакции Cl_{2(газ)}+Cl⁻↔[Cl(Cl₂)]⁻.

По данным Циммермана и Стронга¹¹³, константа нестойкости иона [Cl(Cl₂)]⁻ равна 5,23. Образование комплексного аниона возможно и при диссоциации грихлорида иода по уравнению ICl₃↔I⁺+[Cl(Cl₂)]⁻. При разведении раствора ион [Cl(Cl₂)]⁻ распадается с выделением хлора¹¹⁵.

В твердом состоянии дихлорхлорааты были получены только с большими катионами, такими как тетраметил-, тетраэтиламмоний и некоторыми другими¹¹⁶.

Дибромброматааты представляют более устойчивый, чем дихлорхлорааты, класс соединений. Так, Рей¹¹⁷ выделил из концентрированного раствора брома в 1,5 N бромистоводородной кислоте при температуре ниже 0° дибромброматную кислоту H[Br(Br₂)] в виде желтых весьма неустойчивых кристаллов. На возможность образования химического соединения в системе HBr—Br₂—H₂O указала еще в 1903 г. Рихтер-Ржевская¹¹⁸. Темпера́тура образования комплексной кислоты при 25° составляет 1,29—2,03 ккал/моль^{49, 117, 119—121}. Поэтому отсутствие¹²² соединений типа HBr_n в системе HBr—Br₂ при температуре ниже —50° маловероятно.

Равновесие реакции Br⁻·aq + Br_{2(жидк)}↔[Br(Br₂)]⁻·aq изучали многие исследователи^{109, 123—133}. Было установлено, что константа равновесия, определенная либо методом распределения брома между четыреххлористым углеродом и водными растворами (0,1—0,5 молей в 1000 г H₂O)^{109, 123, 124, 130, 131}, либо по данным растворимости брома в водных 0,01—1,0 N растворах бромидов натрия и калия^{125—130, 132, 134, 135}, равна 16—20,7 моль⁻¹·л при 25—33°; наиболее точные данные¹²⁵ дают (при 25°) значение 16,0 моль⁻¹·л.

Дибромброматааты NH₄, Rb и Cs выделены в твердом состоянии; существование дибромброматаатов K и Na установлено лишь в водных растворах. Полученные разными авторами^{49, 120, 127, 134, 136, 137} для водных растворов дибромброматаатов Na и K значения констант нестойкости в интервале температур 0—25° колеблются в пределах 4,4·10⁻²—6,2·10⁻².

Изучая систему KBr—Br₂—H₂O при 0,25 и 85°, Харрис¹³⁸ и Церник¹³⁹ установили существование только кристаллогидрата KBr₆·1,5H₂O*, выделяющегося из растворов, содержащих большое количество брома, в виде длинных красных игл с т. пл. 25,85°. Аналогичное соединение Na не было получено. Обстоятельные исследования Харриса и Церника^{138, 139} ставят под сомнение более ранние^{20, 114, 130, 131, 140—142} сообщения о возможности получения при 0—85° дибромбромата и тетрабромбромата K в виде индивидуальных химических соединений. В водном же растворе допускается существование ряда полибромброматаатов K, в частности тетрабромбромата¹³⁵ с константой нестойкости 2,46·10⁻². При выделении из водных растворов полибромброматаатов происходит, видимо, разрушение аквокатиона с одновременным

* На основании диамагнетизма KBr₆·1,5H₂O для этого соединения была предложена формула 2KBr·5Br₂·3H₂O.

распадом молекулы; косвенным образом на это указывает то обстоятельство, что сухой КВг не реагирует с бромом¹⁴³.

Дибромбромааты NH₄, Rb и Cs обычно получаются добавлением в нагретые концентрированные водные растворы бромидов указанных металлов брома, взятого с небольшим (2—3%-ным) избытком против стехиометрического количества. После охлаждения раствора до 0° выделяются очень гигроскопичные оранжево-красные кристаллы^{5, 21, 108, 143—145}. Эти же комплексные соединения можно получить и сухим методом — либо нагреванием до образования расплава стехиометрических количеств бромидов щелочных металлов и брома^{31, 32, 143, 145}, либо действием на бромиды паров брома¹⁴³.

Дибромбромаат цезия — единственное соединение, обнаруженное при изучении¹⁴⁷ системы CsBr—Br₂—H₂O при 0 и 25°. Соединения, принятые ранее^{31, 146} за Cs[Br₄] и Cs[Br(Br₂)₂], не существуют, и выделенную в свое время твердую фазу надо рассматривать как смесь десятиводного гидрата брома и дибромбромаата цезия. На невозможность получения Cs[Br₄] указывали также Раэ и Кремер и Дункан^{145, 148}.

Эфир и абсолютный этанол разлагают дибромбромааты NH₄, Rb и Cs^{33, 149} с выделением в осадок соответствующих бромидов. Комплексные анионы, содержащие более трех атомов брома, существуют только в растворах, из которых могут быть выделены в виде соединений с большими органическими катионами. Например, известен октабромбромаат тетраметиламмония¹⁵⁰, конгруэнтно плавящийся при 56,7°.

Диодиодааты наиболее изучены среди всех анионгалогенаатов щелочных металлов. Диодиодаатная кислота была получена сначала как твердая пленка⁴⁶, а затем в виде красных кристаллов при охлаждении до —4° концентрированного раствора иода в 1,5 N водном растворе иодистоводородной кислоты¹¹⁷. Известно¹⁵¹ также соединение H[I(I₂)]·4C₆H₅CN.

Равновесие I[—]+I₂(тв) ⇌ [I(I₂)][—] в водных и неводных растворах изучали многие исследователи^{39, 152—162}. Константа нестабильности иона [I(I₂)][—], определенная при 25° по распределению иода между водной фазой и органическими растворителями (сероуглерод, четыреххлористый углерод, нитробензол и др.) для 0,03—1,0 N растворов KI, найдена^{59, 124, 152, 153, 157, 158, 163—165} равной 1,3·10⁻³—1,43·10⁻³. Теплота реакции I₂(тв)+I[—]·aq ⇌ [I(I₂)][—]·aq при 25° составляет 0,893 ккал/моль^{166—169}. Обнаружено¹⁵³, что теплота образования диодиодаатов щелочных металлов и NH₄ в водных растворах в интервале температур 10—20° возрастает с увеличением атомного веса катиона.

В водных растворах кроме диодиодаат-аниона установлено присутствие¹⁵⁵ также ионов [I₁₄]²⁻, [I₄]²⁻ и [I₆]²⁻ с константами нестабильности при 20—25°, равными 4,5; 1,2·10⁻² и 1,6·10⁻⁶ соответственно. Однако выделить из растворов комплексные соединения с двумя первыми анионами не удалось; третий же анион, по-видимому, является димером иона [I(I₂)][—], что предполагал еще Жоб^{49, 170}.

Изучение удельной электропроводности растворов иодидов щелочных металлов и иода в нитробензоле указало на возможность существования ди-, тетра-, гекса- и октаидиодаатов^{160, 161, 171}.

Диодиодаат Li был получен только в виде двойной соли с бензонитрилом Li[I(I₂)]·4C₆H₅CN, образующей¹⁵¹ темно-зеленые неустойчивые во влажном воздухе иглообразные кристаллы с т. пл. 92,5°. Известно аналогичное соединение диодиодаата Li и с o-толуолнитрилом¹⁵¹. По данным Даусона^{161, 171}, в нитробензоле, насыщенном иодом, возможно образование тетра-, гекса- и октаидиодаатов лития.

Диодиодаат Na в свободном виде получить не удалось. Из водных растворов, содержащих NaI и иод, кристаллизуется при 25° только двухводный иодид натрия с примесью иода^{172–175}. При понижении температуры кристаллизации до 10 – 12° выделяется продукт, которому Грейс¹⁷⁶ приписал состав четырехводного диодиодаата натрия. Изучение¹⁷⁷ растворимости в системе иодид натрия — иод — вода при 0° показало отсутствие твердых фаз, соответствующих диодиодаату Na ; полученные соединения представляют собой двойные соли $\text{NaI} \cdot \text{Na}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot \text{Na}[\text{I}(\text{I}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последние данные Бриггса, Гайгля и Итона¹⁷⁸, изучивших ту же систему при 0 и -15° , говорят в пользу существования довольно сложных малоустойчивых и сильно гидратированных твердых фаз типа $\text{Na}_4\text{I}_{14} \cdot (13\text{--}15)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{I}_{11} \cdot (17\text{--}19)\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{I}_8 \cdot (10\text{--}11)\text{H}_2\text{O}$ с т. разл. $16,4$; 2 и -7° соответственно. Первая из этих твердых фаз приближается по своему составу к четырехводному диодиодаату натрия.

С сильно полярными органическими растворителями, такими как нитрилы и нитросоединения ароматического ряда, диодиодаат Na образует достаточно устойчивые, хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения, содержащие две молекулы растворителя¹⁵¹.

Диодиодаат K выделяется в виде сильно гигроскопичных голубовато-черных (или темно-коричневых) кристаллов кубической или призматической формы при охлаждении до 0° концентрированного раствора KI , содержащего стехиометрическое количество иода^{179–183}.

Тщательное изучение системы иодид калия — иод — вода при 0 и 25° рядом исследователей^{155, 184–189} показало, что KI и иод в водном растворе могут вступать в химическое взаимодействие с образованием только двух инконгруэнтно плавящихся комплексных соединений $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Моногидрат диодиодаата калия имеет две модификации¹⁸⁹ с т. пл. $12,3$ и 30° , моногидрат гексаодиодаата калия плавится при 38° . Показано¹⁹⁰, что в $5,4\text{ N}$ водных растворах KI , насыщенных иодом, возможно образование небольших количеств комплексного соединения, близкого по составу к октаодиодаату калия.

В твердых фазах, выделяющихся в системе, содержащей иодид калия, иод и 40 – 60% -ный этанол (или метанол), при 25° диодиодаат калия не был обнаружен^{191, 192}.

Диодиодаат K легко образует различные продукты присоединения с органическими растворителями. Установлено^{171, 172, 176, 193, 194}, что в системе иодид калия — иод — бензол в твердую фазу при 6 – 25° выделяются $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_4] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$.

Образование устойчивых сольватированных полиодиодаатов калия в неполярном бензоле представляет большой интерес, если учесть что подобная сольватация характерна только для органических растворителей, обладающих большим дипольным моментом. Из бензонитрила¹⁵¹, содержащего иодид калия и иод, выделяются инконгруэнтно плавящиеся коричнево-зеленые кристаллы $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. При насыщении нитробензола, нитрометана и некоторых других нитросоединений иодом и иодидом калия образуется вязкая темно-коричневая жидкость с постоянным соотношением этих компонентов, отвечающим октаодиодаату калия, выделить который не удалось^{161, 195–198}.

Легкость образования диодиодаата K в водных и неводных растворах и трудность его получения в отсутствие растворителя* связаны с сольватацией катиона, с увеличением вследствие этого его объема и уменьшения поляризующего действия на комплексный анион^{199–201}.

* Существование безводного и несолватированного диодиодаата калия подтверждается сомнению^{199, 206, 207}.

В случае больших катионов прочные изополиоиды образуются в отсутствие растворителя^{173, 198, 202}. Так, в системе $(\text{CH}_3)_4\text{NI}-\text{I}_2$ доказано образование октаоидиодаата тетраметиламмония¹⁷³ с т. пл. 106,4°, кристаллизующегося из бензола в виде мелкокристаллического порошка зелено-бурового цвета, устойчивого на воздухе и не разлагающегося водой^{200, 203}.

Образование дииодиодаата K в системе иодид калия — иод в интервале температур 75—160° и концентрации иода от 47 до 100 мол.% не установлено^{204—206}.

Дииодиодаат NH_4 кристаллизуется¹⁸¹ из водных растворов в виде темно-голубых, медленно увлажняющихся на воздухе кристаллов с плотностью 3,749 г/см³. Изучение системы^{208, 209} иодид аммония — иод — вода при 0 и —15° указало на существование инконгруэнтно плавящихся безводного и трехводного дииодиодаатов и одноводного тетраоидиодаата с т. разл. 175,7 и 9,8° соответственно. В нитробензоле, насыщенном иодидом аммония и иодом, доказано¹⁷¹ существование октаоидиодаата, в то время как в среде бензола, толуола и бензонитрила при 6—25°, кроме несольватированного дииодиодаата NH_4 , других комплексных соединений не было обнаружено^{151, 210}.

Дииодиодаат Rb выделяется в виде красновато-коричневых ромбических кристаллов, хорошо растворимых в воде, абсолютном спирте и эфире^{5, 146, 211—214}. Растворимость²³ этого комплексного соединения в воде при 25 и 40° равна 77,5 и 84,1 вес. % соответственно.

Изучением системы^{173, 185, 213} иодид рубидия — иод — вода было доказано существование только одного безводного дииодиодаата рубидия, конгруэнтно растворимого в воде в интервале температур от 7,8 до 132°.

Из бензола, содержащего иодид рубидия и иод, выделены при 6° гекса- и октаоидиодааты, включающие четыре молекулы растворителя, из толуола — только дииодиодаат рубидия^{24, 172, 173, 176}. В отсутствие воды или органического растворителя взаимодействие иода и RbI при 60—238° не наблюдается^{205, 214}.

Дииодиодаат Cs выпадает из водных растворов в виде ромбических или игольчатых сине-черных кристаллов, которые после перекристаллизации из абсолютного спирта приобретают пластинчатую форму^{108, 185, 211}. При комнатной температуре²¹¹ дииодиодаат Cs устойчив: разложение с образованием свободного иода начинается при 115°. При 25° $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$ растворяется инконгруэнтно¹⁰⁸.

Изучение^{215, 216} системы иодид цезия — иод — вода при 25° показало, что из водных растворов могут быть выделены только два^{217, 218} изополиоиды: дииодиодаат и многоядерное соединение $\text{Cs}_2[\text{I}_8]$. Индивидуальность последнего была установлена не только по данным химического и рентгеноструктурного анализов^{76, 215}, но и по измерению скорости потери иода над гидроокисью натрия смесей иодида цезия с иодом²¹⁹.

При изучении^{176, 220} систем иодид цезия — иод — бензол (толуол) были получены при 6 и 25° $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Cs}_2[\text{I}_8]$ с теплотами диссоциации —17,50 и —15,8 ккал/моль соответственно. Кроме того, из бензола выделены^{176, 220} очень неустойчивые на воздухе сольваты состава $\text{Cs}[\text{I}_{9-10}] \cdot (1,5-2,0)\text{C}_6\text{H}_6$, на существование которых указывалось ранее^{171, 172}.

Представляются интересными данные²²¹ о получении в системе иодид цезия — иод, исследованной в интервале 60—303°, соединений $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Cs}_2[\text{I}_8]$.

Недавно Яматера²²² высказал предположение о существовании двойных дииодиодаатов рубидия и цезия: $2\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot \text{Rb}[\text{I}(\text{I}_2)]$, $3\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot 2\text{Rb}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot \text{Rb}[\text{I}(\text{I}_2)]$, выделить которые пока не удалось.

Известны^{30, 223, 224} диодиодаат, изоморфный с $\text{Rb}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$, и тетраодиодаат таллия. Диодиодаат Tl выделяется в виде черно-фиолетовых кристаллов из метилового спирта, содержащего TlI и иод в молекулярном отношении 1 : 1,18—1,30, при медленном испарении растворителя. В водных растворах $\text{Tl}[\text{I}(\text{I}_2)]$ существует таутомерное равновесие: $\text{Tl}[\text{I}(\text{I}_2)] \rightleftharpoons \text{TlI}_3$, резко сдвинутое вправо, вследствие частичного окисления таллия иодом и образования прочных комплексных ионов $[\text{TlI}_4]^-$ в присутствии большого избытка иода и галогенидов щелочных металлов. При этом, устойчивость тетраодтталлатов щелочных металлов возрастает от цезия к литию.

Выделенный Мироновым²²³ тетраодиодаат Cl представляет собой легкие, блестящие чешуйки цвета иода, разлагающиеся при нагревании до 60—100° на TlI и I_2 .

IV. ГЕТЕРОПОЛИГАЛОГЕНААТЫ С ЛИНЕЙНЫМ АНИОНОМ

Основным признаком, объединяющим рассматриваемые ниже соединения, является их стереохимическое подобие, основанное на линейности комплексного аниона, состоящего из трех атомов галогенов. В кристаллах такие вытянутые в длину комплексные анионы в присутствии катионов калия, рубидия и цезия располагаются параллельно некоторой плоскости, но по отношению друг к другу образуют прямой угол. Поэтому кристаллы гетерополигалогенаатов с линейным анионом характеризуются большим отрицательным двойным лучепреломлением. С позиций теории локализованных электронных пар²²⁵, взаимная ориентация химических связей в трехгалогенном линейном анионе может быть представлена на основе dsp^3 -гибридизации в виде тригональной бипирамиды с двумя лигандами-галогенами в ее вершинах и тремя неподеленными парами электронов плоскости среднего сечения.

Дихлориодааты. При растворении хлорида иода в концентрированной соляной кислоте была получена^{35, 45, 143, 226—231} темно-бурая жидкость с содержанием 80% $\text{H}[\text{ICl}_2]$. Константа нестойкости дихлориодаатной кислоты²³⁰ в хлорной кислоте при 25° равна $6 \cdot 10^{-3}$.

По последним данным²³² растворы хлорида иода в соляной кислоте различных концентраций содержат только комплексную гексахлориодаатную кислоту $\text{H}_5[\text{ICl}_6]$.

Из дихлориодаатов щелочных металлов до сих пор не получено соединение лития, а возможность получения дихлориодаата натрия ставится под сомнение^{35, 143, 148, 233}.

Дихлориодаат калия^{5, 37, 38, 183, 234} кристаллизуется в виде малоустойчивого моногидрата²³⁴, при высушивании которого над перхлоратом магния можно получить безводное соединение³⁷. Образование дихлориодаата калия установлено также в системе $\text{KCl}-\text{ICl}$ в нитробензоле^{235, 236} и при изучении удельной электропроводности в системе $\text{KCl}-\text{ICl}$ ^{235, 237, 238}. Термографическое исследование этого соединения показало, что разложение происходит при 108—110° с выкипанием образующегося хлорида иода². Высказано предположение²³⁹ о существовании соединения типа $\text{KCl} \cdot 2\text{ICl}$.

Кристаллы дихлориодаата NH_4 весьма гигроскопичны, постепенно теряют на воздухе хлорид иода и хорошо растворимы в воде. Степень гидролиза³⁵ дихлориодаата NH_4 в его 0,05 N водном растворе при 25° составляет 87%.

Дихлориодаат Rb кристаллизуется^{5, 20, 37, 143, 240} в виде ярко-желтых анизотропных шестигранных кристаллов, растворимость которых в воде²⁴¹ при 25° равна 54,93 вес. %.

Изучение²⁴¹ системы хлорид рубидия—хлорид иода—вода при 25° показало, что изотерма растворимости состоит из ветви кристаллизации RbCl, имеющей незначительную протяженность и занимающей большую часть изотермы ветви кристаллизации образующегося в системе конгруэнтно растворимого безводного дихлоридаата рубидия.

Установлено²⁴¹, что дихлоридаат Rb при нагревании устойчив до 136°, после чего разлагается с образованием RbCl и выделением ICl. Эндотермический эффект, связанный с термическим разложением Rb[ICl₂], соответствует 210°.

Дихлоридаат Cs, по данным Уэллса и Пенфильда¹⁰⁸, диморфен. Кристаллы гексагональной модификации в виде шестигранников выделяются при перекристаллизации Cs[ICl₂] из его водных растворов. Такая же структура обнаружена и у кристаллов дихлоридаата Cs, полученного при пропускании хлора в нагретый почти до кипения 20%-ный раствор CsCl, содержащий иод^{183, 240}.

Изучение^{37, 88} кристаллической структуры дихлоридаата Cs, выделенного из водных растворов, содержащих различное количество CsCl, не подтвердило наличия полиморфизма у этого соединения.

Обстоятельные исследования²⁴² растворимости дихлоридаатов Cs и Rb в соляной кислоте различной концентрации показали, что кривые растворимости при 0° имеют минимумы, отвечающие 12,5 M HCl, и концентрации соответственно 2,59 и 10,83 г на 100 мл раствора. При изучении растворимости хлоридов щелочных металлов в хлориде иода было найдено²⁴³, что золотисто-желтые остатки от упаривания фильтрата представляют собой дихлоридааты соответствующих металлов. Однако данные²⁴³ об устойчивости этих соединений сильно расходятся с данными других авторов.

Установлено²⁴⁴ образование в растворах дихлоростатаатов щелочных металлов M[AtCl₂].

Дибромиодааты. Дибромиодаатам щелочных металлов соответствует кислота H[IBr₂], водные растворы которой получили Кремер и Дункан^{35, 143} при растворении бромида иода в концентрированной бромисто-водородной кислоте в виде вязкой жидкости темно-красного цвета, содержащей всего 6% воды. Константа нестойкости дибромиодаатной кислоты^{245, 246} при 25° равна 2,7 · 10⁻³—3,3 · 10⁻³. Из всех дибромиодатов щелочных металлов не получен пока дибромидаат Li, а возможность синтеза дибромидаата Na находится под сомнением^{35, 148, 218}.

Дибромидаат K кристаллизуется^{5, 20, 27, 29} в виде моногидрата, образующего красные ромбические кристаллы, разлагающиеся на воздухе^{143, 148, 183, 218, 247}.

Образование дибромидаата K было установлено при физико-химическом исследовании систем: KI—Br₂—I₂ методом электропроводности²⁴⁸, KBr—IBr—C₆H₅NO₂ методом криоскопии и электропроводности²⁴⁹, а также KBr—IBr²⁵⁰.

Термографическое исследование дибромидаата K показало², что частичное разложение этого комплексного соединения начинается при 120° и выражено небольшим эндотермическим эффектом; полное разложение происходит при 160° с выкипанием образующегося бромида иода.

Дибромидаат K хорошо растворим в воде (при 18°—1200 г в 100 мл воды²⁷), разлагается в спирте и эфире с выделением в осадок бромида калия, взаимодействует как с аммиаком²⁵¹ и аминами (с образованием продуктов присоединения типа K[IBr₂] · 2NH₃), так и с озоном и хлором¹⁴⁸ по реакциям: K[IBr₂] + O₃ → KIO₃ + Br₂; K[IBr₂] + Cl₂ → K[ICl₂] + Br₂. Эти реакции подтверждают данные других исследований (см. раздел II).

о координирующей способности положительно заряженного центрально-го атома иода.

Дибромидаат NH_4 был получен в виде призм темно-красного цвета^{20, 148, 218, 247}. Это соединение, в отличие от аналогичного соединения калия, устойчиво в абсолютном этаноле, эфире и четыреххлористом углероде. Поэтому указанные растворители иногда^{143, 252} используются в качестве среды для синтеза дибромидаата аммония.

Дибромидааты Rb и Cs выделяются из растворов в виде красных ромбических и призматических кристаллов^{5, 21, 148, 151, 218, 253, 254}, обладающих очень низким двупреломлением (показатели преломления у $\text{Rb}[\text{Br}_2]$ равны²⁵⁵ 1,418). В условиях синтеза и в химических свойствах²⁵⁶ дибромидаатов Cs, Rb, NH_4 и K обнаруживается полная аналогия.

Изучение растворимости²⁵⁵ в системе бромид рубидия — бромид иода — вода при 25° показало, что бромиды иода и рубидия взаимодействуют с образованием только одного конгруэнтно растворимого безводного дибромидаата рубидия. Термографическое и термогравиметрическое исследования²⁵⁵ показали, что разложение дибромидаата рубидия с выделением бромида иода начинается при 60° и заканчивается при 238°. Эндотермический эффект, обусловленный таким разложением, соответствует 233°.

Устойчивость дихлор- и дибромидаатов щелочных металлов в четыреххлористом углероде не соответствует их термической устойчивости: в четыреххлористом углероде при 25° более стабильны дихлоридааты²⁷. Равновесная концентрация хлорида иода (моль/л) в четыреххлористом углероде для дихлоридаатов K, NH_4 , Rb и Cs равна $2,9 \cdot 10^{-3}$; $5,7 \cdot 10^{-2}$; $3,5 \cdot 10^{-4}$; $6,0 \cdot 10^{-5}$, а бромида иода при тех же условиях для дибромидаатов тех же металлов — $4,7 \cdot 10^{-2}$; $8,4 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,4 \cdot 10^{-4}$ соответственно²⁷.

Дихлорбромааты. Дихлорбромааты NH_4 , Rb и Cs кристаллизуются в виде ярко-желтых кристаллов призматической формы. Соединения могут быть получены при пропускании хлора в нагретый до 50—60° концентрированный водный раствор хлоридов аммония, рубидия и цезия, содержащий эквивалентное количество брома^{5, 20, 108, 240}. Синтез дихлорбромаата цезия возможен и «сухим методом»¹⁴³. Дихлорбромаат рубидия разлагается, не плавясь, при 110° с выделением хлорида брома. Ди-хлорбромаат цезия может быть перекристаллизован из водно-спиртовых растворов, но в абсолютном этаноле и эфире он полностью разлагается.

Предполагается²⁵⁷, что при растворении хлорида брома в соляной кислоте образуется комплексная кислота $\text{H}[\text{BrCl}_2]$ с константой нестабильности при $-1,5^\circ$, равной¹¹⁷ 0,058.

Хлориодиодааты. Эти соединения щелочных металлов и аммония являются производными хлориодиодаатной кислоты $\text{H}[\text{I}(\text{ICl})]$, не выделенной в свободном состоянии. Константа нестабильности этого комплексного соединения в 0,06—6,5 M HCl равна^{44, 51, 117, 258, 259} 0,6—0,81 при 25° и 0,543 при 3,8°. Константы нестабильности хлориодиодаатов Li, Na и K в водных 0,05—6,0 M растворах хлоридов этих металлов при 25° равны^{49, 51, 124, 260—263} соответственно 0,79; 0,44—0,77 и 0,43—0,67.

Следует заметить, что величины констант нестабильности^{258, 264, 265}, определенные различными авторами, довольно сильно расходятся; при этом обнаруживается зависимость константы не только от концентрации соляной кислоты и хлоридов металлов, но и от природы экстрагента, используемого для определения распределения иода между двумя фазами. Некоторые исследователи²⁴⁰ предполагают, что в указанных условиях наряду с ионами $[\text{I}(\text{ICl})]^-$ образуются также ионы $[\text{I}(\text{I}_2)_2]^-$ и $[\text{CI}_4]^-$.

Хлориодиодааты щелочных металлов и аммония существуют только в растворах; попытки получения их в свободном виде не увенчались

успехом^{5, 41, 108, 260, 265–267}. Изучение равновесия в системе хлорид калия—бром—вода при обычных температурах показало, что в твердую фазу выделяется только хлорид калия^{264, 265}.

По-видимому, поляризующее влияние даже такого крупного катиона, как цезий, является вполне достаточным для нарушения координации атомов хлора и иода вокруг центрального атома иода. Пока удалось выделить только хлориодидаат тетраэтиламмония¹¹⁶.

Бромиодидааты. Бромиодидааты щелочных металлов можно также рассматривать как производные комплексной кислоты $\text{H}[\text{I}(\text{IBr})]$, которую Рено¹¹⁷ удалось получить при -4° в виде оранжево-красных кристаллов (смешанных со льдом) из концентрированных растворов иода в 1,5 N водном растворе бромистоводородной кислоты. При обычных температурах эта кислота неустойчива^{41, 265}, константа нестабильности при 25° равна^{258, 268} 0,083. Считают^{259, 269}, что анион $[\text{I}(\text{IBr})]^-$ может быть продуктом диссоциации дигромиодаатов по реакции $2[\text{IBr}_2]^- \rightleftharpoons [\text{I}(\text{IBr})]^- + [\text{Br}(\text{Br}_2)]^-$.

Бромиодидааты Li, Na, K, NH_4 и Rb в твердом состоянии неизвестны, а существование бромиодидаата Li не установлено и в растворе. Константа нестабильности бромиодидаата Na в 0,9–8,3 N водных растворах KI при 25° равна^{126, 260, 264} 0,069–0,081. В системе бромид натрия—иод—бензол при 6° образование бромиодидаата Na не было установлено²⁴.

Константа нестабильности⁴⁹ бромиодидаата K в 0,02–8,3 N водных растворах KBr при 25° равна^{124, 260, 262–264} 0,065–0,078.

В системах бромид калия (или рубидия)—иод—бензол²⁴ при 6° и бромид калия—иод—четыреххлористый углерод²⁷ при 25° не было обнаружено образования каких-либо комплексных соединений.

Бромиодидаат Cs — единственное соединение щелочных металлов такого типа, выделенное в свободном состоянии в виде красновато-коричневых ромбических кристаллов, подвергающихся в воде и эфире сильному гидролизу и сольволизу^{10, 108, 270}.

Изучение^{24, 30} равновесия в системах бромид цезия—иод—бензол (толуол) при 6° доказало существование только одного несольватированного бромиодидаата цезия с давлением диссоциации при 6° 0,00486 мм рт. ст. По некоторым данным²⁶⁵, в растворе, содержащем бромид цезия и иод, возможно образование соединения типа $\text{CsBr} \cdot 12\text{I}_2$.

Хлорбромбромидааты. Показано^{55, 117, 134, 271}, что в растворах соляной кислоты, содержащих бром, образуется комплексная кислота $\text{H}[\text{Br}(\text{BrCl})]$ с константой нестабильности 0,708 при 30° ²⁵⁸.

Изучение равновесия при -1° в системе хлорид натрия (калия)—бром—вода указало на возможность существования в водных растворах хлорбромбромидаатов натрия и калия с константами нестабильности при $25–30^\circ$, равными 0,18–0,77 и 0,17–0,91 соответственно^{124, 134, 263}. В свободном состоянии получены только хлорбромбромидааты рубидия и цезия^{42, 108}.

Хлорбромидааты. Эта группа анионгалогенаатов наиболее интересна, так как их комплексный анион состоит из трех различных галогенов. Известна соответствующая этим соединениям 83%-ная кислота $\text{H}[\text{I}(\text{BrCl})]$, образующаяся при растворении бромида иода в концентрированной соляной кислоте¹⁴³. Константа нестабильности^{53, 230} комплексного аниона при 25° в 0,05–0,09 N HCl и в водно-спиртовой среде равна 0,022.

В виде индивидуальных химических соединений получены из водных растворов и описаны только хлорбромидааты аммония, рубидия и цезия.

Спектрофотометрическое исследование⁵³ взаимодействия KCl с бромидом иода в водно-спиртовых растворах показало, что в области концентраций компонентов 0,005—0,5 M образуется не хлорбромидаат K, а комплексные соединения $7\text{KCl} \cdot 3\text{IBr}$; $3\text{KCl} \cdot 2\text{IBr}$ и $2\text{KCl} \cdot 3\text{IBr}$.

Хлорбромидааты NH₄, Rb и Cs выделены в виде длинных гранатово-красных или красновато-оранжевых призм^{5, 90, 123, 272}, инконгруэнтно растворимых в воде. Это довольно устойчивые при хранении в закрытых сосудах соединения, на воздухе они постепенно теряют бромид иода и переходят в хлориды. Хлорбромидаат Rb при 231,5° разлагается на RbCl и бромид иода^{9, 272}.

В водно-спиртовых растворах, содержащих RbCl и бромид иода, при концентрациях 0,001—0,01 M возможно⁵³ образование соединений типа RbCl · 2IBr. Условная растворимость в воде хлорбромидаатов Rb и Cs равна 34,7 и 3,7% при 0° и 56,8 и 6,3% при 20° соответственно²⁷².

Хлорбромидааты Rb и Cs при перекристаллизации из водных растворов изменяют свой молекулярный состав, прибликаясь к дигромидаатам^{13, 108}. Такое поведение хлорбромидаатов вызвано их частичным диспропорционированием по реакции $2[\text{I}(\text{BrCl})]^- \rightleftharpoons [\text{IBr}_2]^- + [\text{Cl}_2]^-$ и меньшей растворимостью дигромидаатов.

Гексафториодааты. Гексафториодааты можно рассматривать как производные гексаиодаатов M[I(I₂)₃]⁻, в которых атомы иода замещены на атомы фтора. Они, по-видимому, имеют Г-образный анион, со структурой, подобной структуре иона [I(I₂)₃]⁻ (см. табл. 2).

Гексафториодаат Li неизвестен, а гексафториодаат Na получить фторированием иодида натрия не удалось^{104, 273}. Гексафториодаат калия^{14, 16, 273—266} в виде белого кристаллического вещества выделен с очень небольшим выходом при охлаждении насыщенного (97—98°) раствора бифторида, фторида или нитрата калия в пентафториде иода. Четыреххлористый углерод не действует на гексафториодаат калия, а диоксан незначительно разлагает его¹⁶. Соединение устойчиво до 150—200°, после чего наблюдается выделение IF₅ и фторида калия.

Синтез гексафториодаатов Rb и Cs ничем не отличается от синтеза гексафториодаата K, но при этом возможно выделение и других комплексных соединений²⁷³: $2\text{RbF} \cdot \text{IF}_5$ и $\text{Cs}[\text{IF}_4] \cdot \text{IF}_5$. Последнее соединение при 60° распадается на IF₅ и Cs[IF₄]. Гексафториодаат Rb можно также получить фторированием иодида рубидия при 100—300° в отсутствие фтористого водорода¹⁰⁴.

Другие гетерополигалогенааты. При фторировании элементарным фтором бромида Rb при температуре выше 200° Боде и Клеспер¹⁰⁴ получили гексафторбромаат рубидия. Существование гексафторбромаатов K и Na ими не было установлено. Гексафторхлорааты получить не удалось. При фторировании хлорида рубидия авторы¹⁰⁴ выделили соединение Rb₃[ClF₆]₂, которое более поздние исследователи¹⁰⁵ определили как двойную соль $2\text{RbF} \cdot \text{Rb}[\text{ClF}_4]$. Гексаодбромааты щелочных металлов в свободном состоянии не получены. Использование^{116, 120} тетраодбромида тетраметиламмония позволило выделить из растворов последнего в кипящем спирте, насыщенном иодом, темно-зеленые кристаллы [(CH₃)₄N]₂[BrI₆], плавящиеся при 109°.

V. ГЕТЕРОПОЛИГАЛОГЕНААТЫ С ПЛОСКИМ КВАДРАТНЫМ АНИОНОМ

Основным признаком, объединяющим описываемые ниже анионгалогенааты, является строение их пятигалогенного аниона (см. раздел II). Муни⁹² считал, что связи в таком анионе должны образовываться при комбинации sp^3d^2 -орбит и относиться к октаэдрическому типу. Два места в октаэдре вокруг атома иода (брома) оказываются при этом заня-

тыми не атомами, а двумя неподеленными парами электронов атома иода (или брома): один над плоскостью, например, иона $[ICl_4]^-$, а другой — под этой плоскостью²²⁵. Поэтому структуры анионгалогенаатов этой группы напоминают структуры октаэдрически построенных комплексных анионов $[TeBr_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PbCl_6]^{2-}$ и других. Действительно, межатомное расстояние I—Cl, равное 2,34 Å, укладывается в пределы межатомных расстояний Te(Sn, Pb, Se, Pt)—Cl, колеблющихся от 2,32 до 2,54 Å.

Тетрафториодааты K, Rb и Cs получены в виде белых порошков, разлагающихся во влажном воздухе. Устойчивость этих комплексных соединений сильно зависит от размеров катиона^{105, 273}. Установлено, что тетрафториодаат калия можно выделить из его раствора в IF_5 только при температурах ниже 70°, а тетрафториодаат рубидия — при 70°. Тетрафториодаат цезия образует соединение с IF_5 типа $Cs[IF_4] \cdot IF_5$, выделяющееся ниже 60°. При нагревании до 100° в вакууме $Cs[IF_4] \cdot IF_5$ разлагается с образованием тетрафториодаата цезия. Непосредственное выделение тетрафториодаата цезия из его растворов в IF_5 происходит при температуре выше 120°.

Тетрафториодаат калия медленно разлагается даже при комнатной температуре с потерей иода, поэтому химический анализ этого соединения дает несколько заниженное (на 2—3%) содержание иода и повышенное содержание фтора. Тетрафториодааты рубидия и цезия более устойчивы.

Тетрахлориодааты щелочных металлов и аммония представляют собой соли^{19, 31, 143, 146, 278, 279} тетрахлориодаатной кислоты $H[ICl_4] \cdot 4H_2O$. Это соединение, выделенное впервые в свободном виде Кальоти²⁸⁰, кристаллизуется в виде оранжево-желтых гигроскопичных пластинок, малоустойчивых на воздухе. Степень гидролиза $H[ICl_4] \cdot 4H_2O$ в ее 0,05 N водных растворах при 25° равна 13%³⁵. В 4—6 N соляной кислоте ~4,5% трихлорида иода, содержащегося в виде тетрахлориодаатной кислоты, диссоциирует на хлорид иода и хлор^{281, 282}.

Тетрахлориодаатная кислота — единственная среда анионгалогенаатных кислот, для которой известны соли со всеми щелочными металлами.

Тетрахлориодаат лития выделяется в виде тетрагидрата, образующего желтые гигроскопичные иглообразные кристаллы при пропускании хлора в суспензию иода в концентрированном водном растворе хлорида лития^{146, 247, 283}. На воздухе тетрахлориодаат лития быстро расплывается в желтую жидкость.

Тетрахлориодаат натрия^{247, 283} кристаллизуется в виде малоустойчивого на воздухе дигидрата, представляющего собой ромбические бледно-оранжевые кристаллы.

Тетрахлориодаат калия в виде моногидрата впервые получил Филхол^{278, 279}. Соединение образует золотисто-желтые кристаллы^{27, 143, 146, 283} моноклинной сингонии (параметры решетки⁹³: $a = 13,282$; $b = 14,351$; $c = 4,284$ Å; $\beta = 95,72^\circ$), изоморфные с $K[AuCl_4]$ ²⁵. Для получения безводного продукта моногидрат выдерживают в эксикаторе над P_2O_5 при 4°, либо высушивают при 40—50° в токе хлора до постоянного веса^{37, 38}.

Теплота диссоциации безводного тетрахлориодаата калия в интервале температур 67,5—85° равна 29,5 ккал/моль. Реакция диссоциации протекает обычно в две стадии: $K[ICl_4] = K[ICl_2] + Cl_2$; $K[ICl_2] = KCl + IC$ ^{26, 218, 247}, но при 15° возможно выделение трихлорида иода²⁵.

Для растворов тетрахлориодаатов щелочных металлов характерно окислительно-восстановительное равновесие: $[ICl_4]^- \rightleftharpoons [ICl_2]^- + Cl_2$, в силу которого их концентрированные водные растворы разрушают все метал-

лы, включая золото и платину, а также взаимодействуют с иодидами с выделением иода^{35, 284}: $[ICl_4]^- + 3I^- \rightarrow 2I_2 + 4Cl^-$.

Тетрахлоридаат NH_4 , кристаллизующийся с тремя молекулами воды, обладает аналогичными свойствами^{25, 143, 247, 278, 279}.

Спаку и Попеа²⁸⁵ установили, что взаимодействие тригидрата тетрахлоридаата аммония с комплексными аммиакатами приводит к получению очень устойчивых дихлоридаатов со сложным катионом.

Тетрахлоридааты Rb и Cs кристаллизуются в виде безводных оранжево-желтых моноклинных кристаллов^{26, 38, 143, 146, 148, 247, 286, 287}.

Растворимость тетрахлоридаата рубидия в воде при 0° составляет 7,2%²⁸³. При комнатной температуре тетрахлоридаат рубидия постепенно разлагается с выделением ICl_3 . Следует заметить, что, по мнению Муни⁹², тетрахлоридааты рубидия и калия не могут быть изоморфными. Изучение кинетики термического разложения тетрахлоридаата цезия показало, что первой стадией этого процесса в области $28-116^\circ$ является образование дихлоридаата цезия, распадающегося при $116-118^\circ$ на хлорид цезия и хлорид иода (при этом, скорость первой реакции значительно больше, чем второй). Тетрахлоридаат цезия в воде растворяется слабо^{146, 218}.

Тетрабромидааты щелочных металлов до сих пор в свободном соединении не получены и, по-видимому, в обычных условиях не устойчивы²¹⁸. В растворах же бромистоводородной кислоты обнаружено²³² существование комплексного аниона $[IBr_4]^-$ с константой нестойкости $5,0 \cdot 10^{-2}$.

Фтортрихлоридааты щелочных металлов и аммония с общей формулой $M[II(Cl_3F)]$ получили Бут, Свайнхарт и Моррис^{274, 288} в виде оранжево-желтых иглообразных кристаллов. Однако использованные этими авторами методы анализа и отсутствие прямого определения фтора не дают основания для утверждения о существовании указанных соединений при комнатной температуре в свободном виде.

Иодтрихлоридаат калия получили в виде рубиново-красных кристаллов при температуре ниже 45° Корног и Бауэр²³⁹ при изучении системы $KCl-ICl$. Образование такого комплексного соединения было подтверждено теми же авторами путем изучения растворимости хлорида калия в хлориде иода. Однако Фиалков подвергает сомнению возможность образования анионов $[I(ICl_3)]^-$ в указанной выше системе^{2, 238}. Следует отметить, что более 100 лет тому назад²⁸⁹ в твердом виде был получен иодтрихлоридаат тетраметиламмония.

Тетрафторбромидааты. Изучая реакции изотопного обмена F^{18} между NF и BrF_3 Роджерс и Кац²⁹⁰ обнаружили в жидкой фазе быстрый и полный обмен при 27° . Обмен фтора может быть объяснен наличием в системе равновесия $NF + BrF_3 = H^+ + [BrF_4]^-$. Образование комплексного аниона $[BrF_4]^-$ возможно и в результате диссоциации трифторида брома²⁹¹: $2BrF_3 \rightleftharpoons [BrF_2]^+ + [BrF_4]^-$. Растворимость фторидов щелочных металлов в трехфтористом броме при 25° возрастает от фторида лития (0,125%) до фторида цезия (18,8%)²⁹². Легко растворимые в трифториде брома фториды Na , K , Rb и Cs образуют с ним комплексные соединения, причем тетрафторбромидааты рубидия и цезия были получены таким путем лишь в виде растворов в трифториде брома¹⁵. Фторид лития в реакцию с BrF_3 не вступает, а хлорид реагирует с выделением элементарных хлора и брома: $6LiCl + 2BrF_3 = 6LiF + 3Cl_2 + Br_2$. Фторид и хлорид аммония взаимодействуют с BrF_3 со взрывом. Среди всех тетрафторбромидаатов щелочных металлов в достаточно чистом виде выделен только тетрафторбромидаат калия; тетрафторбромидааты других металлов обычно содержат примесь фторидов, для удаления которых пока не найдено.

ден достаточно эффективный метод. Устойчивость тетрафторбромаатов соответствует ряду: $K[BrF_4] > Na[BrF_4] > Rb[BrF_4] > Cs[BrF_4]$ ¹⁰⁵.

Тетрафторбромаат натрия был получен взаимодействием карбоната или фторида натрия с трифторидом брома²⁹³. Нагревание до 120° хлорида, бромида и иодида натрия с BrF_3 и последующее охлаждение раствора жидким воздухом с отсасыванием избытка BrF_3 приводит к получению твердых фаз переменного состава¹⁵, а фторирование бромида натрия дает в остатке только фторид натрия^{104, 273}.

Тетрафторбромаат натрия быстро разлагается при 80° и не реагирует (в отличие от BrF_3) с органическими растворителями.

Тетрафторбромаат калия в виде белого кристаллического порошка был получен при перекристаллизации из BrF_3 продукта взаимодействия с последним фторида, хлорида, нитрата, хлората, иодата или других солей калия^{15, 96, 293–296}.

Тетрафторбромаат калия при нагревании разрушающее действует на платину, превращая ее во фторид и гексафтороплатинат калия, а с бромидом и иодидом калия взаимодействует с бурным выделением брома или иода.

Тетрафторбромааты рубидия и цезия устойчивы только в присутствии избытка фторидов рубидия и цезия^{15, 200}. Получить эти комплексные соединения возможно при фторировании^{104, 105} бромидов рубидия или цезия при 200–250°.

Тетрафторхлорааты. Изучение ИК спектров смесей HF и ClF_3 показало, что в системе HF– ClF_3 при низких концентрациях компонентов образуется комплексное соединение $H[ClF_4]$. Термодинамическая стабильность $H[ClF_4]$ равна 3,92 ккал/моль²⁹⁷. Синтез^{104, 105} тетрафторхлораатов калия, рубидия и цезия состоит во фторировании хлоридов этих металлов при 160–210°. Тетрафторхлорааты — соединения белого цвета, с низкими температурами плавления (100–200°), энергично реагирующие с водой и иодидами щелочных металлов.

Другие тетрагетерогалогенааты не получены. Известен только тетраиодхлораат тетраметиламмония¹¹⁶, выделяющийся из спиртового раствора в виде голубовато-зеленых кристаллов при взаимодействии иода и хлорида тетраметиламмония. Известен также тетраиодбромаат тетраметиламмония $[(CH_3)_4N][BrI_4]$, который был синтезирован взаимодействием в спиртовом растворе при кипении бромида тетраметиламмония и иода. При охлаждении раствора выделены темно-зеленые кристаллы¹¹⁶ с т. пл. 124,5°. В водных растворах могут существовать тетраиодбромааты цезия и рубидия²⁵⁸.

Из других анионгалогенаатов, не имеющих отношения ни к одному из рассмотренных выше классов, следует упомянуть гептафторхлорат калия $K_2[ClF_7]$, полученный²⁹⁸ при действии концентрированной плавиковой кислоты на хлорат калия. Последние данные¹⁶, однако, отвергают возможность синтеза этого соединения.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНГАЛОГЕНАТОВ

Особые химические свойства анионгалогенаатов (легкость термического разложения, сравнительно небольшая растворимость и др.) были оценены уже первыми исследователями этого интересного класса соединений. Так, сначала Уэллс²⁹⁹, а затем Арчибалд³⁰⁰ предложили применять фракционированную кристаллизацию дихлорида рубидия и цезия для получения чистых хлоридов. Для получения $Cs[ICl_2]$ Уэллс растворял стехиометрические количества нитрата цезия и иода в соляной кислоте (1:1) при температуре, близкой к температуре кипения раствора. Выделенные при охлаждении кристаллы перекристаллизовы-

вались один-два раза из горячей кислоты (1 : 1), затем прокаливанием получали чистый хлорид цезия. Позднее Арчибальд⁷ разработал технологию получения чистых соединений рубидия и цезия, свободных от примесей Li, K, Na, Si, Fe и Al, основанную на применении фракционированной кристаллизации дихлоридаата и дигромбромида Rb и Cs. Впоследствии метод Арчибальда усовершенствовали Исиваси, Ямамото и Хара⁸, которые установили, что четырехкратная перекристаллизация дихлоридаата Rb приводит к получению спектрально чистого по калию препарата, даже если исходный раствор был насыщен по калию. Для использования этого метода сульфат или любую другую соль рубидия растворяют в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты, добавляют стехиометрическое количество хлорида иода и охлаждают до 0°. Осадок дихлоридаата рубидия отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной концентрированной соляной кислоты, растворяют в небольшом количестве такой же кислоты, содержащей хлорид иода, и перекристаллизовывают, добавляя каждый раз в соляную кислоту немного IC₁^{7,8}.

Для получения чистого хлорида цезия была использована фракционированная кристаллизация дихлоридаата цезия. За семь перекристаллизаций из 71%-ного хлорида цезия был получен 99,9%-ный продукт^{7,8}, в котором спектральные линии рубидия не были обнаружены. Фактор разделения рубидия и цезия⁸ при использовании фракционированной кристаллизации оказался равным 29,1.

Некоторые химические и физические свойства дииодидаатов были использованы при определении одних щелочных металлов в присутствии других²²². Обнаружена³⁰¹ также возможность применения дииодидаатов для целей экстракционного разделения щелочных металлов. Изучение²¹³ системы RbI—I₂—H₂O показало, что наиболее выгодно кристаллизацию дииодидаата рубидия производить от 0 до 5° и при концентрациях компонентов в растворе, определяемых участком изотермы кристаллизации этого комплексного соединения, прилегающим к эвтонической точке RbI+Rb[I(I₂)]. На этом основании был разработан метод очистки дииодидаата рубидия от примеси цезия^{212, 302, 303}. После четырех последовательных осаждений дииодидаата рубидия с выделением 40% иодида рубидия, содержащегося в растворе, был получен из фильтрата иодид рубидия с 0,02% цезия (содержание цезия в исходном иодиде рубидия составляло 1,5%). Коэффициент кристаллизации для этого процесса (константа Хлопина) при 25° был равным 23,4^{212, 302}.

Осаждение хлорбромидаата рубидия из водных растворов было предложено для получения особо чистого хлорида рубидия, свободного от примеси калия^{9, 11, 12, 270, 271}. Оказалось, что соосаждение калия с хлорбромидаатом рубидия происходит в очень слабой степени; за одно осаждение содержание калия снижается с 0,5—1,0% до 0,02% и меньше, а при осаждении из уксуснокислой среды кратность очистки достигает 300 (с 0,06 до 0,0002%); при этом кратность очистки от лития равна 15—55, а натрия 30—37^{9, 272}. В присутствии цезия происходит обогащение осадка последним вследствие меньшей растворимости и большей устойчивости хлорбромидаата цезия, чем хлорбромидаата рубидия.

В последнее время^{10, 270} осаждение бромиодаата цезия из водно-спиртовых растворов было предложено для получения бромида цезия особой чистоты с содержанием примесей лития и натрия ~0,002%, а калия и рубидия 0,005 и 0,02% соответственно.

Бромиды щелочных металлов можно разделить (с выделением бромида цезия), используя их различную способность к образованию устойчивых и легкорастворимых полибромидаатов¹⁴. Легкость перехода от од-

них анионгалогенатов к другим без введения в технологический процесс лишних реагентов и простота термического разложения позволили разработать комплексную технологическую схему¹³ очистки технического хлорида рубидия с одновременным получением и особо чистых солей цезия.

Возможности анионгалогенатов щелочных металлов, конечно, еще не исчерпаны, так как не исключено выявление их новых представителей в процессе поисковых синтезов и новых интересных свойств уже известных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Zintl, H. Kaiser, *Ztschr. anorg. u. allgem. chem.*, **211**, 113 (1933).
2. Я. А. Фиалков, *Межгалоидные соединения*, Академиздат УССР, Киев, 1958.
3. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, Госхимиздат, М. Л., 1951, стр. 268, 371.
4. E. H. Wiebenga, E. E. Hovinga, K. H. Boswijk, *Advances in inorganic chem. and radiochem.*, Acad. Press, N. Y., 1961, **3**, стр. 133.
5. H. L. Wells, H. L. Wheeler, S. L. Penfield, *Amer. J. Sci.*, (3), **43**, 475 (1892); *Ztschr. anorg. Chem.*, **1**, 442 (1892).
6. А. Вернер, *Новые воззрения в области неорганической химии*, ОНТИ, Химтетрет., Л., 1936.
7. E. H. Archibald, *The Preparation of Pure Inorganic Substances*, N. Y., 1932.
8. M. Ishibashi, T. Iamamoto, T. Nagata, *Bull. inst. chem. research, Kyoto univ.*, **37**, 153 (1959).
9. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, *Разделение близких по свойствам редких металлов*. Сб. докладов Госчертметиздат, М., 1962, стр. 206.
10. С. Б. Степина, Б. Д. Степин, Л. И. Лепешкова, В. Е. Плющев, Авт. свид. СССР 138927 (1961); Бюл. изобр., 1961, № 12.
11. В. Е. Плющев, Б. Д. Степин, Авт. свид. СССР 132627 (1960); Бюл. изобр., 1960, № 20.
12. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, Авт. свид. СССР 140051 (1961); Бюл. изобр., 1961, № 15.
13. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Л. И. Лепешкова, *Труды ИРЕА*, 1963, сб. 26.
14. V. A. Stenger, Канад. пат. 506280 (1954).
15. A. G. Sharpe, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2135.
16. H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, Там же, **1949**, 2206.
17. F. Ephraim, P. Mosimann, *Ber.*, **54**, 385 (1921).
18. R. F. Weinland, F. Schlegelmilch, *Ztschr. anorg. Chem.*, **30**, 134 (1902).
19. F. D. Chattaway, F. L. Garton, *J. Chem. Soc.*, **125**, 183 (1924).
20. F. Ephraim, *Ber.*, **50**, 1069 (1917).
21. G. L. Clark, W. Duane, *J. Opt. Soc. Amer.*, **7**, 455 (1923).
22. H. W. Foote, W. M. Bradley, M. Fleischer, *J. Phys. Chem.*, **37**, 21 (1933).
23. Б. Д. Степин, А. В. Бабков, Т. М. Сас, *Ж. неорган. химии*, **10**, № 7 (1965).
24. H. W. Foote, M. Fleischer, *J. Phys. Chem.*, **44**, 633 (1940).
25. V. Caglioti, G. Centola, *Gazz. chim. ital.*, **63**, 907 (1933).
26. D. Smyth, M. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4462 (1958).
27. H. W. Cremer, D. R. Duncan, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2243.
28. G. L. Clark, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **9**, 117 (1923); *Amer. J. Sci.*, **7**, 109 (1924).
29. G. H. Cheesman, J. H. Martin, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 586.
30. H. W. Foote, M. Fleischer, *J. Phys. Chem.*, **44**, 640 (1940).
31. F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, **107**, 105 (1915).
32. G. F. Huttig, O. Schliessmann, *Ztschr. anorg. Chem.*, **148**, 88 (1925).
33. A. Skrabal, S. R. Weberitsch, *Monatsh. Chem.*, **36**, 237 (1915).
34. A. Skrabal, *Ztschr. Electrochem.*, **17**, 665 (1911); *C. A.*, **6**, 12 (1912).
35. H. W. Cremer, D. R. Duncan, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2031.
36. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **19**, 446 (1951).
37. C. D. Cornwell, R. S. Yamasaki, Там же, **27**, 1060 (1957).
38. R. S. Yamasaki, C. D. Cornwell, Там же, **30**, 1265 (1959).
39. L. I. Katzin, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2049 (1954).
40. A. E. Popov, R. F. Swensen, Там же, **77**, 3722 (1955).
41. C. K. Tinkler, *J. Chem. Soc.*, **91**, 996 (1907).
42. F. L. Gilbert, R. R. Goldstein, T. M. Lowry, Там же, **1931**, 1091.
43. A. D. Autrey, R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1842 (1951).

44. C. Winther, Ztschr. phys. Chem., [B], 3, 299 (1929).
45. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 221 (1963).
46. A. Batley, Trans. Faraday Soc., 24, 438 (1928).
47. T. M. Lowry, R. R. S ass, J. Chem. Soc., 1926, 622.
48. D. Meyerstein, A. Treinin, Trans. Faraday Soc., 59, 1114 (1963).
49. P. Job, Ann. chim., 9, 113 (1928).
50. A. E. Gillam, R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. (London), A 132, 152 (1931).
51. D. L. Cason, H. M. Neuman, J. Am. Chem. Soc., 83, 1822 (1961).
52. R. E. Buckles, J. E. Mills, Там же, 76, 4845 (1954).
53. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев. Ж. неорг. химии, 7, 394 (1962).
54. R. E. Buckles, J. E. Mills, J. Am. Chem. Soc., 76, 6021 (1954).
55. N. Demassieux, V. Henry, C. r., 193, 591 (1931).
56. W. B. Person, G. R. Anderson, J. N. Fordemwalt, H. Stammreich, R. Forneris, J. Chem. Phys., 35, 908 (1961).
57. H. Stammreich, Spectrochim. Acta, 8, 41 (1956).
58. A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, Oxford, Clarendon Press, 1962, стр. 324.
59. P. J. Durrant, B. Durrant, Introduction to advanced Inorganic Chemistry, London, 1963, стр. 898.
60. A. E. Van Arkel, J. H. Boer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 47, 593 (1928).
61. M. Davies, E. Gwynne, J. Am. Chem. Soc., 74, 2748 (1952).
62. E. E. Havinga, Bijdtrage Tot de Kennis van de Structur van Polyhalogeniden, Univer., Groningen, 1957.
63. Я. А. Фиалков, Укр. хим. журн., 14, 96 (1948).
64. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, М.—Л., 1952, стр. 823.
65. R. C. L. Mooney, Phys. Rev., 64, 315 (1943).
66. J. C. Slater, Acta cryst., 12, 197 (1959).
67. R. C. L. Mooney, Ztschr. Krist., 90, 143 (1935).
68. R. C. L. Mooney, Phys. Rev., 53, 851 (1938).
69. R. C. L. Mooney, Ztschr. Krist., 100, 519 (1939).
70. H. A. Tasman, K. H. Boswijk, Acta cryst., 8, 59 (1955).
71. R. M. Bozorth, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 47, 1561 (1925).
72. G. L. Clark, W. Duane, Proc. Nat. Acad. Sci., 9, 126 (1923).
73. R. C. L. Mooney-Slater, Acta Cryst., 12, 187 (1959).
74. R. C. L. Mooney, Phys. Rev., 61, 739 (1942).
75. C. Romers, E. W. M. Keulemans, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., B61, 345 (1958).
76. E. E. Havinga, K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, Acta cryst., 7, 487 (1954).
77. R. J. Hatch, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., 73, 4321 (1951).
78. J. Broekema, E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, Acta cryst., 10, 596 (1957).
79. E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, Там же, 11, 733 (1958).
80. E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, Proc. Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap., B 58, 412 (1955); C. A., 50, 9818 (1956).
81. W. J. James, R. J. Hatch, D. French, R. E. Rundle, Acta cryst., 8, 814 (1955).
82. R. E. Rundle, Там же, 14, 585 (1961).
83. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
84. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
85. S. Hubbard, J. Phys. Chem., 46, 227 (1942).
86. R. C. L. Mooney, Phys. Rev., 53, 918 (1938).
87. C. Romming, Acta chem. scand., 12, 668 (1958).
88. R. W. G. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc., 42, 1100 (1920).
89. W. F. Zelezny, N. C. Baenziger, Там же, 74, 6151 (1952).
90. R. C. L. Mooney, Ztschr. Krist., 98, 324 (1937).
91. R. C. L. Mooney, Phys. Rev., 47, 807 (1935).
92. R. C. L. Mooney, Ztschr. Krist., 98, 377 (1937).
93. R. J. Elema, J. L. Boer, A. Vos, Acta cryst., 16, 243 (1963).
94. S. Siegel, Там же, 10, 380 (1957).
95. W. G. Sly, R. Marsh, Там же, 10, 378 (1957).
96. S. Siegel, Там же, 9, 493 (1956).
97. E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 78, 724 (1959).
98. Я. А. Фиалков, Ю. П. Назаренко, Укр. хим. журн., 19, 356 (1953).
99. J. H. Faull, S. Baekström, J. Am. Chem. Soc., 54, 620 (1932).
100. J. Meyer, W. Taube, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., 227, 336 (1936).
101. H. Bode, Naturwiss., 37, 477 (1950), см. сб. «Рубидий» под ред. Ф. М. Перельман, ИЛ, М., 1959, стр. 122.
102. H. Bode, E. Klesper, Ztschr., anorg. u. allgem. Chem., 267, 95 (1951), см. сб. «Рубидий» под ред. Ф. М. Перельман, ИЛ, М., 1959, стр. 123.
103. H. Bode, Пат. ФРГ 850605 (1952); C. A., 52, 7632 (1958).

104. H. Bode, E. Klesper, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **313**, 161 (1961).
105. L. B. Asprey, J. L. Margrave, M. E. Silverthorin, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2955 (1961).
106. P. Lebeau, *Ann. chim. phys.*, **9**, 241 (1906).
107. P. Lebeau, *C. r.*, **141**, 1018 (1906).
108. H. L. Wells, S. L. Penfield, *Amer. J. Sci.*, [3], **43**, 17 (1892); *Ztschr. anorg. Chem.*, **1**, 85 (1892).
109. M. S. Sherrill, E. F. Izard, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1665 (1928).
110. A. A. Jakowkin, *Ztschr. physik. Chem.*, **29**, 613 (1899).
111. A. A. Jakowkin, *Ber.*, **30**, 518 (1897).
112. J. W. Mellor, *J. Chem. Soc.*, **79**, 216 (1901).
113. G. Zimmerman, F. C. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2065 (1957).
114. M. Berthelot, *C. r.*, **91**, 191 (1881).
115. B. A. Плотников, В. Е. Рокотян, ЖРФХО, **47**, 723 (1915).
116. F. D. Chatteaway, G. Hoyle, *J. Chem. Soc.*, 123—124, 654 (1923).
117. S. K. Ray, *J. Indian. Chem. Soc.*, **9**, 359 (1932).
118. Н. П. Рихтер-Ржевская, ЖРФХО, **35**, 441 (1903).
119. M. Berthelot, *C. r.*, **94**, 1618 (1882).
120. R. O. Griffith, A. McKeown, A. G. Winn, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 101 (1932).
121. G. N. Lewis, M. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2348 (1916).
122. E. H. Bucher, B. J. Karsten, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*, **11**, 504 (1908/1909); *C. A.*, **4**, 878 (1910).
123. A. A. Jakowkin, *Ztschr. physik. Chem.*, **18**, 583 (1895); **20**, 19 (1896).
124. S. Bugarszky, Там же, **38**, 561 (1901); **48**, 63, (1904).
125. G. Jones, S. Baeckström, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1517 (1934).
126. J. M. Bell, M. L. Buckley, Там же, **34**, 10 (1912).
127. F. P. Worley, *J. Chem. Soc.*, **87**, 1107 (1905).
128. A. F. Joseph, J. N. Jinendradas, Там же, **99**, 274 (1911).
129. M. Wildermann, *Ztschr. Physik. Chem.*, **11**, 407 (1893).
130. F. Boericke, *Ztschr. Electrochem.*, **11**, 57 (1905).
131. G. N. Lewis, H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2544 (1917).
132. M. Roloff, *Ztschr. physik. Chem.*, **13**, 327 (1894).
133. A. F. Joseph, *J. Chem. Soc.*, **117**, 377 (1920).
134. S. K. Ray, *J. Indian. Chem. Soc.*, **10**, 213 (1933).
135. G. Jones, M. L. Hartmann, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **30**, 87 (1916); *C. A.*, **11**, 114 (1917).
136. G. Jones, M. L. Hartmann, Там же, **20**, 295 (1916).
137. C. K. Tinker, *J. Chem. Soc.*, **93**, 1611 (1908).
138. J. W. H. Harris, Там же, **1932**, 1694.
139. J. Zernike, M. A. Nawab, A. Aziz, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **70**, 784 (1951).
140. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей, Справочник, Академиздат, М., 1962.
141. M. Berthelot, *Ann. chim. phys.*, [5], **29**, 348 (1883).
142. M. Berthelot, *C. r.*, **90**, 841 (1880).
143. H. W. Cremer, D. K. Duncan, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1857.
144. H. W. B. Roozeboom, *Ber.*, **14**, 2398 (1881).
145. N. Rae, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1578.
146. H. L. Wells, H. L. Wheeler, S. L. Penfield, *Amer. J. Sci.*, [3], **44**, 42 (1892); *Ztschr. anorg. Chem.*, **2**, 255 (1892).
147. I. W. H. Harris, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2709.
148. H. W. Cremer, D. R. Duncan, Там же, **1933**, 181.
149. T. W. Richards, E. H. Archibald, *Proc. Amer. Acad.*, **38**, 443 (1903).
150. L. Farkas, O. Schächter, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2252 (1949).
151. J. H. Martin, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2640.
152. A. A. Jakowkin, *Ztschr. physik. Chem.*, **13**, 539 (1894).
153. И. П. Горелов, В. В. Серебренников, ЖФХ, **37**, 2322 (1963).
154. H. M. Dawson, *J. Chem. Soc.*, **79**, 238 (1901).
155. G. A. Linhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 158 (1918).
156. W. C. Bray, G. M. J. Mc Kay, Там же, 1207 (1910).
157. G. Jones, B. B. Kaplan, Там же, **50**, 1845 (1928).
158. L. I. Katzin, E. Gebert, Там же, **77**, 5814 (1955).
159. A. A. Noyes, J. Seidensticker, *Ztschr. physik. Chem.*, **27**, 357 (1898).
160. H. M. Dawson, *J. Chem. Soc.*, **93**, 1308 (1908).
161. H. M. Dawson, C. G. Jackson, Там же, **93**, 2063 (1908).
162. Е. Н. Ренгевич, Е. А. Шилов, Укр. хим. журн., **28**, 1080 (1962).

163. A. P. Laurie, Ztschr. physik. Chem., **64**, 615 (1908).
 164. E. W. Washburn, E. K. Strachan, J. Am. Chem. Soc., **35**, 681 (1913).
 165. A. P. Laurie, Ztschr. physik. Chem., **67**, 627 (1909).
 166. H. Wartenberg, G. Klinkott, Ztschr. anorg. Chem., **193**, 409 (1930).
 167. A. Bertram, W. A. Roth, Ztschr. physik. Chem., **A 178**, 227 (1937).
 168. O. Menge, Ztschr. anorg. Chem., **72**, 162 (1911).
 169. J. H. Stern, A. A. Passchier, J. Phys. Chem., **66**, 752 (1962).
 170. P. Job, C. r., **182**, 1621 (1926).
 171. H. M. Dawson, E. E. Goodson, J. Chem. Soc., **85**, 796 (1904).
 172. R. Abegg, A. Hamburger, Ztschr. anorg. Chem., **50**, 403 (1906).
 173. F. Olivari, Atti R. Accad. Lincei, [5], **17**, 717 (1908); C., 901 (1909).
 174. J. S. Carter, J. Chem. Soc., **133**, 2227 (1928).
 175. А. Н. Стрельников, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 1933, сер. 7, 715.
 176. N. S. Grace, J. Phys. Chem., **37**, 347 (1933).
 177. G. H. Cheesman, D. R. Duncan, I. W. Harris, J. Chem. Soc., **1940**, 837.
 178. T. R. Briggs, W. F. Geigle, J. L. Eaton, J. Phys. Chem., **45**, 595 (1941).
 179. G. S. Johnson, J. Chem. Soc., **31**, 249 (1877).
 180. G. S. Johnson, Там же, **33**, 183 (1878).
 181. G. S. Johnson, Там же, **33**, 397 (1878).
 182. S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem., **2**, 347 (1870).
 183. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауэра, ИЛ, М., 1956, стр. 158.
 184. W. C. Bray, G. M. Mc Kay, J. Am. Chem. Soc., **32**, 914 (1910).
 185. H. W. Foote, W. C. Chalker, Amer. Chem. J., **39**, 561 (1908).
 186. C. L. Parsons, C. F. Whittemore, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1933 (1911).
 187. N. S. Grace, J. Chem. Soc., **1931**, 594.
 188. J. Lanza, Anales soc. espan. fis. quim., **29**, 221 (1931); C. A., **25**, 3133 (1931).
 189. T. R. Briggs, K. D. G. Clack, K. H. Ballard, W. A. Sassaaman, J. Phys. Chem., **44**, 350 (1940).
 190. D. Peschanski, C. r., **230**, 85 (1950).
 191. D. A. McInnes, M. O. Dayhoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5219 (1953).
 192. C. L. Parsons, H. P. Corliss, Там же, **32**, 1367 (1910); C. A., **5**, 238 (1911).
 193. H. W. Foote, W. H. Bradley, J. Phys. Chem., **36**, 673 (1932).
 194. Я. А. Фиалков, А. Б. Полящук, Зап. Ин-та химии АН УССР, **7**, 95 (1940).
 195. H. M. Dawson, R. Gawler, J. Chem. Soc., **81**, 524 (1902).
 196. H. W. Dawson, Там же, **85**, 467 (1904).
 197. H. W. Dawson, M. S. Leslie, Там же, **99**, 1601 (1911).
 198. A. Geuther, Liebigs Ann., **240**, 66 (1887).
 199. С. Райхштейн, Л. Эвентов, И. Казарновский, ЖФХ, **4**, 674 (1933).
 200. Я. А. Фиалков, Н. В. Аксельруд, ЖХОХ, **13**, 753 (1943).
 201. М. Кыш, Ж. неорг. химии, **8**, 532 (1963).
 202. H. W. Foote, M. Fleischner, J. Phys. Chem., **57**, 122 (1953).
 203. D. Strömholm, J. prakt. Chem., **67**, 345 (1903).
 204. R. Klemann, R. Schulz, Monatsh. Chem., **33**, 1081 (1912); C. A., **7**, 737 (1913).
 205. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖХОХ, **6**, 624 (1936).
 206. T. R. Briggs, W. F. Geigle, J. Phys. Chem., **34**, 2250 (1930).
 207. W. D. Bancroft, G. A. Scherer, L. B. Gould, Там же, **35**, 764 (1931).
 208. T. R. Briggs, K. H. Ballard, F. R. Alrich, J. P. Wikswo, Там же, **44**, 325 (1940).
 209. T. R. Briggs, K. H. Ballard, Там же, **44**, 322 (1940).
 210. H. W. Foote, W. M. Bradley, Там же, **37**, 29 (1933).
 211. P. Sakellaridis, Bull. Soc. Chim. France, **1951**, 610. Сб. «Рубидий», под ред. Ф. М. Перельман, ИЛ, М., 1959, стр. 24.
 212. С. Б. Стёпина, В. Е. Плющев, Л. И. Лепешкова, Ж. неорг. химии, **8**, 48 (1963).
 213. T. R. Briggs, C. C. Conrad, C. C. Gregg, W. H. Reed, J. Phys. Chem., **45**, 614 (1941); Сб. «Рубидий» под ред. Ф. М. Перельмана, ИЛ, М., 1959, стр. 206.
 214. T. R. Briggs, E. S. Patterson, Там же, **36**, 2621 (1932).
 215. T. R. Briggs, J. A. Greenawald, J. W. Leonard, Там же, **34**, 1951 (1930).
 216. T. R. Briggs, S. S. Hubbard, Там же, **45**, 806 (1941).
 217. H. W. Foote, Amer. Chem. J., **29**, 203 (1903).
 218. W. N. Rae, J. Chem. Soc., **107**, 1286 (1915).
 219. W. N. Rae, J. Phys. Chem., **35**, 1800 (1931).
 220. A. W. Foote, W. M. Bradley, Там же, **37**, 21 (1933).

221. T. R. Briggs, Там же, **34**, 2260 (1930).
222. Н. Яматега, Сб. «Цезий», под ред. В. Е. Плющева, ИЛ, М., 1963, стр. 142.
223. Ф. Якульба, В. Е. Миронов, Химия таллия, Госхимиздат, Л., 1963.
224. A. Hazell, *Acta Cryst.*, **16**, 71 (1963).
225. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 115.
226. E. C. Sullivan, *Ztschr. physik. Chem.*, **28**, 523 (1899).
227. F. A. Philbrick, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2254.
228. P. Schützenberger, С. г., **84**, 389 (1877).
229. F. A. Philbrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1257 (1934).
230. J. H. Faull, Там же, **56**, 522 (1934).
231. C. S. Forbes, S. W. Glass, R. M. Fuoss, Там же, **47**, 2892 (1925).
232. E. Pungor, K. Burger, E. Schulek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 56 (1959).
233. V. Gutmann, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **264**, 169 (1951).
234. G. F. Allison, G. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1177.
235. Я. А. Фиалков, О. И. Шор, *ЖХХ*, **19**, 1787 (1949).
236. Я. А. Фиалков, К. А. Каганская, *ЖХХ*, **18**, 289 (1948).
237. J. Cognog, R. A. Karger, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1882 (1932).
238. Я. А. Фиалков, *ЖХХ*, **11**, 910 (1941).
239. J. Cognog, E. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2620 (1942).
240. A. I. Porov, R. E. Buckles, *Inorg. Synthesis*, **5**, 167 (1957).
241. В. И. Сафонова, Г. П. Кузнецова, Б. Д. Степин, Ж. неорг. химии, **10**, № 10 (1965).
242. R. Bender, R. A. Strehlov, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1995 (1948). Сб. «Цезий», под ред. В. Е. Плющева, ИЛ, М., 1963, стр. 137.
243. J. Cognog, H. W. Naggarin, R. A. Karges, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 429 (1938).
244. H. M. Neumann, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 349 (1957).
245. D. M. Yost, T. F. Anderson, F. Skoog, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 552 (1933).
246. E. H. Appelman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 308 (1960).
247. N. Rae, *J. Chem. Soc.*, **113**, 880 (1918).
248. В. А. Плотников, *ЖРФХО*, **57**, 135 (1925).
249. Я. А. Фиалков, О. И. Шор, *ЖХХ*, **19**, 1197 (1949).
250. Я. А. Фиалков, О. И. Шор, *ЖХХ*, **23**, 357 (1953).
251. H. M. Cremer, D. R. Duncan, *J. Chem. Soc.*, **132**, 2750 (1930).
252. C. L. Jackson, J. H. Derby, *Ámer. Chem. J.*, **24**, 15 (1900).
253. F. W. Gray, J. Dakers, *J. Phil. Mag.*, [7], **11**, 81 (1931).
254. C. H. Herty, H. V. Black, *Amer. Chem. J.*, **18**, 847 (1896).
255. Г. П. Кузнецова, Б. Д. Степин, Ж. неорг. химии, **10**, 473 (1965).
256. A. I. Porov, N. E. Skelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5309 (1954).
257. G. S. Forbes, R. M. Fuoss, Там же, **49**, 142 (1927).
258. P. Ray, P. Sarkar, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1449 (1922).
259. J. H. Faull, G. S. Forbes, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1809 (1933).
260. A. Kiss, A. Urmány, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **202**, 172 (1931).
261. H. M. Dawson, E. Spivey, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1838.
262. V. K. La Mer, M. H. Lewinson, *J. Phys. Chem.*, **38**, 171 (1934).
263. S. K. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **11**, 115 (1934).
264. J. S. Carter, C. R. Hoskins, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 580.
265. E. Olivari-Mandalà, A. Angenica, *Gazz. chim. ital.*, **50**, 273 (1920); С. А., **15**, 478 (1921).
266. J. S. Carter, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2861 (1925).
267. H. M. Dawson, J. S. Carter, *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc.*, **1**, 14 (1926); С. А., **20**, 3372 (1926).
268. L. Fang-Hsun, L. Kuan-Hua, *J. Chinese Chem. Soc.*, **4**, 126 (1936); С. А., **31**, 22 (1937).
269. G. S. Forbes, J. H. Faull, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1821 (1933).
270. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Б. Д. Степин, Л. И. Лепешкова, *ДАН*, **143**, 1364 (1962).
271. M. Berthelot, С. г., **100**, 761 (1885).
272. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, Ж. неорг. химии, **7**, 394 (1962).
273. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2373.
274. H. S. Booth, C. F. Swinehart, W. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, **36**, 2779 (1932).
275. A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3678.
276. E. E. Aynsley, R. Nichols, R. L. Robinson, Там же, **1953**, 623.
277. M. T. Rogers, J. L. Speirs, M. B. Panish, H. B. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 936 (1956).
278. E. Filhol, *J. Pharm.*, **25**, 431 (1839); *J. prakt. Chem.*, **18**, 457 (1839).
279. E. Filhol, *J. Pharm.*, **25**, 506 (1839); *J. prakt. Chem.*, **18**, 460 (1839).

280. V. Caglioti, Atti R. Accad. Lincei [6], **9**, 563 (1929); C. A., **23**, 4633 (1929).
281. Ф. Я. Кульба, ЖПХ, **23**, 339 (1950).
282. Ф. Я. Кульба, ЖХХ, **24**, 1700 (1954).
283. M. G. de Celis, E. Moles, Anal. Soc. espan. fis. quim., **30**, 540 (1932); C. A., **26**, 5508 (1932).
284. T. H. Read e, J. Chem. Soc., **1929**, 853.
285. P. Spacu, F. Popescu, Anal. Acad. Republ. populare Romane, III, **81**, 396 (1950).
286. M. G. de Celis, Anal. Soc. espan. fis. quim., **33**, 203 (1935); C. A. **29**, 6521 (1935).
287. H. Erdmann, Arch. Pharm., **232**, 30 (1894).
288. H. S. Booth, C. F. Swinehart, W. C. Morris, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2561 (1932).
289. C. Weltzien, Ann., **99**, 1 (1856).
290. M. T. Rogers, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1375 (1952).
291. A. A. Banks, H. J. Emeleus, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1949**, 2861.
292. J. Sheft, H. Human, J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5221 (1953).
293. H. J. Emeleus, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1950**, 164.
294. A. A. Woolf, H. J. Emeleus, Там же, **1950**, 1050.
295. A. A. Woolf, Chem. a. Ind., **1954**, 346.
296. J. Sheft, A. Martin, J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1557 (1956).
297. J. P. Remsler, D. F. Smith, J. Chem. Phys., **22**, 1834 (1954).
298. G. Beck, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., **235**, 77 (1935).
299. H. L. Wells, Amer. Chem. J., **26**, 265 (1901).
300. E. H. Archibald, J. Chem. Soc., **85**, 778 (1904).
301. М. Крыш, С. Подешва, Ж. неорг. химии, **8**, 499 (1963).
302. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Л. И. Лепешкова, ДАН, **148**, 601 (1963).
303. С. Б. Степина, Л. И. Лепешкова, В. Е. Плющев, Авт. свид. СССР 148388 (1961), Бюл. изобр., 1962, № 13.

ВНИИ химических реагентов и особо чистых
химических веществ (ИРЕА)