

УДК 543.217 : 546.311 : 546.133

АНИОНГАЛОГЕНАТЫ 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^i — 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 полигалонидными соединениями (полигалогенидами), что не совсем точно, так как к числу последних можно отнести и некоторые многоядерные соединения, например, такие как $K_2[Mo_3Cl_4B_4] \cdot 2H_2O$; $Ta_8Br_{14} \cdot 7H_2O$ 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 Цинтль¹ 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 $M[ICl_4]$ тетрахлороиодиатами.

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, трифторид брома в реакции с пентафторидом 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 трифторид брома выступает как акцептор фтора, образуя анионный комплекс $[\text{BrF}_4]^-$ в тетрафторобромаате 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{I}(\text{I})_2]_3$ и соли тетрахлорида-атной кислоты с двухвалентными бериллием, цинком, марганцем, кобальтом, никелем и щелочноземельными металлами, с общей формулой $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{ICl}_4]_2$ ^{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 диодиодааты и дибромодидааты

* 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) [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) [ICl 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)] [IBr ₂] | 11 | 31 | 232 | — | — | 28,29 |
| (NH ₄) [IBr ₂] | — | 6 | 45 | 387 | — | 20 |
| Rb[IBr ₂] | — | — | 33 | 248 | 760(186°) | 20 |
| Cs[IBr ₂] | — | — | — | 39 | 203 | 20 |
| [K(H ₂ O)] [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(Br ₂)] | 4,8·10 ⁻³ (6°) | — | — | 290(172°) | 655 | 20,30 |
| (NH ₄) [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) [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), возрастая 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 контрполяризации, ослабляющей химические связи между атомами галогенов³. Это в какой-то степени объясняет почему сложные комплексные анионы, такие как $[I(I_2)_4]^-$, $[Br(Br_2)_2]^-$, $[I(I_3Cl)]^-$, $[I(I_5Br)]^-$ и другие, неустойчивые в водных растворах галогенидов цезия, сравнительно легко образуют устойчивые хорошо кристаллизующиеся соединения с большими однозарядными, органическими катионами, например, тетраметиламмония, триметилфенил-аммония. 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 капилляре плавятся при строго определенных температурах.

В водных растворах анионгалогенааты подвергаются сложным превращениям³³⁻³⁵. 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 М водных растворах комплексные анионы можно расположить в следующий ряд: $[\text{ICl}_4]^- < [\text{IBr}_2]^- < [\text{I}(\text{BrCl})]^- < [\text{ICl}_2]^-$.

Достаточно концентрированные водные растворы иодсодержащих анионгалогенаатов показывают сильно кислую реакцию, хотя выделение элементарного иода не обнаруживается даже спектрофотометрически. Видимо, 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 исследований³⁹⁻⁴⁸ различных растворов диодиодаатов можно утверждать, что хромофорной группе $\text{I}^+ - \text{I}^-$ отвечают две полосы поглощения: при 290 и 360 *mμ*. Хромофорную группу $\text{Br}^+ - \text{Br}^-$ в дибромбромаатах характеризуют полосы поглощения при 265 и 395 *mμ*^{40, 42, 49}, а хромофорной группе $\text{I}^+ - \text{Br}^-$ в дибромииодаатах отвечают полосы поглощения^{40, 42} при 256 и 380 *mμ*. Аналогично, для связи $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$ в дихлориодаатах, имеются полосы поглощения при 227 и 340 *mμ*^{40, 42, 50-52}, а для связи $\text{Br}^+ - \text{Cl}^-$ в дихлорбромаатах — полосы поглощения при 254 и 385 *mμ*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 диодиодаатах на бром и хлор приводит к смещению полосы поглощения при 290 *mμ* в коротковолновую сторону.

В спектрах поглощения анионгалогенаатов, содержащих два различных лиганда, обычно наблюдаются полосы поглощения, отвечающие нескольким хромофорным группам. Так, например, водно-спиртовые растворы хлорбромииодаатов имеют полосы поглощения при 220, 255, 445 *mμ*⁵³, в других растворителях полоса поглощения, характерная для хромофорной группы $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$, может смещаться до 237 *mμ*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 *mμ*⁴². В трифторуксусной кислоте полоса поглощения хлорбромииодаата тетраметиламмония, например, расположена при 486 *mμ*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 бромодиодаатов, где доминирующее положение имеют возмущения в хромоформных группах $Bg^+—Bg^-$ и $I^+—I^-$; поэтому в спектрах этих соединений появляются только полосы поглощения при 265 и 400 $m\mu$ ^{42, 55} и 280 и 360 $m\mu$ 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 диодиодаатов и дибромидиодаатов щелочных металлов с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя увеличение коэффициента молярного поглощения для полос поглощения при 290 и 256 $m\mu$ отвечает прямолинейной зависимости. Примерно то же самое наблюдается и для полос поглощения при 360 и 380 $m\mu$. Для дихлоридиодаатов и хлорбромидиодаатов 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.

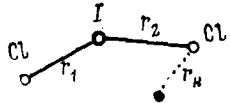

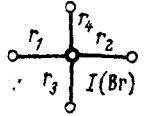
Изучение ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния ^{56, 57} позволило вычислить силовые константы связей ионов $[Bg(Bg_2)]^-$, $[ICl_2]^-$, $[ICl_4]^-$, $[BgCl_2]^-$. Оказалось, что величины силовых констант взаимодействия между связями с углом в 180° указанных ионов, равные $0,26 \cdot 10^{-5}—0,36 \cdot 10^{-5}$ $дн/см$, 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 диодиодаате тетрафениларсония, например, комплексный анион уже становится строго симметричным ($r_1=r_2=2,90$ Å) 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, диодиодаат калия существует только в виде кристаллогидрата, при этом вода входит в состав катиона, образуя аквокатион ⁶⁶.

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 наблюдаемых структур анионгалогенаатов. Большая величина интеграла взаимодействия, перпендикулярное расположение различных p -орбит одного атома

ТАБЛИЦА 3

Межатомные расстояния в гетерополигалогенидах

| Соединение | Форма структурных частиц | Межатомные расстояния | | | Углы между связями, град | Ссылки на литературу |
|---|--|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | | r_1 | r_2 | r_k | | |
| $[(CH_3)_4N][ICl_2]$ $[(C_4H_{10}N_2)HCNH^+][ICl_2]$ $Cs[ICl_2]$ $[PCl_4] \cdot [ICl_2]$ |  | 2,34 2,47 — 2,36 | 2,34 2,69 — 2,36 | — 3,23 — — | 180 | 4, 69, 86 87 28, 86, 88 89 |
| $(NH_4)[I(BrCl)]$ |  | 2,50 | 2,38 | 3,35 | 178 | 90, 91 |
| $K[ICl_4] \cdot H_2O$ $K[BrF_4]$ |  | 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 4,94—96 |

Условные обозначения см. табл. 2.

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

По ряду структур анионгалогенаатов 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 $[\text{I}_3]^{2-}$. 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 хлорбромидоате 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 тетрахлориодаата калия. Таким образом, во всех рассмотренных анионгалогенаатах углы между связями равны примерно 90 и 180°, а межатомные расстояния всегда больше, чем сумма ковалентных радиусов; особенно резко это выражено у изополииодаатов (см. табл. 2, 3).

Данные рентгеноструктурного анализа и изучение реакций изотопного обмена галогенов⁹⁸, показавших равноценность всех связей в комплексном анионе, дают основание полагать, что в последнем центральным атомом является положительно заряженный атом брома, либо атом иода со смещенной 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 $(\text{CN})_2$ и родан $(\text{NCS})_2$, которые, возможно, могут образовывать как самостоятельные комплексные соединения со щелочными металлами, аналогичные анионгалогенаатам, 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_8 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, $\text{RbF}_{1,96-1,98}$, либо к выделению соединений типа $\text{M}[\text{ClF}_4]$ и $\text{M}[\text{IF}_6]$.

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 $[\text{Cl}(\text{Cl}_2)]^-$ в водных растворах соляной кислоты по реакции $\text{Cl}_{2(\text{газ})} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Cl}(\text{Cl}_2)]^-$.

По данным Циммермана и Стронга¹¹³, константа нестойкости иона $[\text{Cl}(\text{Cl}_2)]^-$ равна 5,23. Образование комплексного аниона возможно и при диссоциации трихлорида иода по уравнению $\text{ICl}_3 \rightleftharpoons \text{I}^+ + [\text{Cl}(\text{Cl}_2)]^-$. При разведении раствора ион $[\text{Cl}(\text{Cl}_2)]^-$ распадается с выделением хлора¹¹⁵.

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

Дибромбромааты представляют более устойчивый, чем дихлорхлорааты, класс соединений. Так, Рей¹¹⁷ выделил из концентрированного раствора брома в 1,5 *N* бромистоводородной кислоте при температуре ниже 0° дибромбромаатную кислоту $\text{H}[\text{Br}(\text{Br}_2)]$ в виде желтых весьма неустойчивых кристаллов. На возможность образования химического соединения в системе $\text{HBr}-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ указала еще в 1903 г. Рихтер-Ржевская¹¹⁸. Теплота образования комплексной кислоты при 25° составляет 1,29—2,03 ккал/моль^{49, 117, 119-121}. Поэтому отсутствие¹²² соединений типа HBr_n в системе $\text{HBr}-\text{Br}_2$ при температуре ниже —50° маловероятно.

Равновесие реакции $\text{Br}^- \cdot \text{aq} + \text{Br}_{2(\text{жидк})} \rightleftharpoons [\text{Br}(\text{Br}_2)]^- \cdot \text{aq}$ 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 H_2O)^{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.

Дибромбромааты NH_4 , Rb и Cs выделены в твердом состоянии; существование дибромбромаатов K и Na установлено лишь в водных растворах. Полученные разными авторами^{49, 120, 127, 134, 136, 137} для водных растворов дибромбромаатов Na и K значения констант нестойкости в интервале температур 0—25° колеблются в пределах $4,4 \cdot 10^{-2}$ — $6,2 \cdot 10^{-2}$.

Изучая систему $\text{KBr}-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 0,25 и 85°, Харрис¹³⁸ и Цернике¹³⁹ установили существование только кристаллогидрата $\text{KBr}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}^*$, 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 Цернике^{138, 139} ставят под сомнение более ранние^{20, 114, 130, 131, 140-142} сообщения о возможности получения при 0—85° дибромбромаата и тетрабромбромаата K в виде индивидуальных химических соединений. В водном же растворе допускается существование ряда полибромбромаатов K , в частности тетрабромбромаата¹³⁵ с константой нестойкости $2,46 \cdot 10^{-2}$. При выделении из водных растворов полибромбромаатов происходит, видимо, разрушение аквокатиона с одновременным

* На основании диамагнетизма $\text{KBr}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ для этого соединения была предложена формула $2\text{KBr} \cdot 5\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

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

Дибромбромааты NH_4 , Rb и Cs обычно получают 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 $\text{CsBr} - \text{Br}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25° . Соединения, принятые ранее^{31, 146} за $\text{Cs}[\text{Br}_4]$ и $\text{Cs}[\text{Br}(\text{Br}_2)_2]$, не существуют, и выделяемую в свое время твердую фазу надо рассматривать как смесь десятиводного гидрата брома и дибромбромаата цезия. На невозможность получения $\text{Cs}[\text{Br}_4]$ указывали также Рае и Кремер и Дункан^{145, 148}.

Эфир и абсолютный этанол разлагают дибромбромааты NH_4 , 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 $56,7^\circ$.

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 $1,5\text{ N}$ водном растворе иодистоводородной кислоты¹¹⁷. Известно¹⁵¹ также соединение $\text{H}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Равновесие $\text{I}^- + \text{I}_{2(\text{тв})} \rightleftharpoons [\text{I}(\text{I}_2)]^-$ в водных и неводных растворах изучали многие исследователи^{39, 152—162}. Константа нестойкости иона $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$, определенная при 25° по распределению иода между водной фазой и органическими растворителями (сероуглерод, четыреххлористый углерод, нитробензол и др.) для $0,03—1,0\text{ N}$ растворов KI , найдена^{59, 124, 152, 153, 157, 158, 163—165} равной $1,3 \cdot 10^{-3}—1,43 \cdot 10^{-3}$. Теплота реакции $\text{I}_{2(\text{тв})} + \text{I}^- \cdot \text{aq} \rightleftharpoons [\text{I}(\text{I}_2)]^- \cdot \text{aq}$ при 25° составляет $0,893\text{ ккал/моль}$ ^{166—169}. Обнаружено¹⁵³, что теплота образования диодиодаатов щелочных металлов и NH_4 в водных растворах в интервале температур $10—20^\circ$ возрастает с увеличением атомного веса катиона.

В водных растворах кроме диодиодаат-аниона установлено присутствие¹⁵⁵ также ионов $[\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{I}_6]^{2-}$ и $[\text{I}_8]^{2-}$ с константами нестойкости при $20—25^\circ$, равными $4,5$; $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $1,6 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Однако выделить из растворов комплексные соединения с двумя первыми анионами не удалось; третий же анион, по-видимому, является димером иона $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$, 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 октаиодиодаатов^{160, 161, 171}.

Диодиодаат Li был получен только в виде двойной соли с бензонитрилом $\text{Li}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, образующей¹⁵¹ темно-зеленые неустойчивые во влажном воздухе иглообразные кристаллы с т. пл. $92,5^\circ$. Известно аналогичное соединение диодиодаата Li и с *o*-толуолнитрилом¹⁵¹. По данным Даусона^{161, 171}, в нитробензоле, насыщенном иодом, возможно образование тетра-, гекса- и октаиодиодаатов 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 иода¹⁷²⁻¹⁷⁵. 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 $\text{Na}_4\text{I}_{14} \cdot (13-15)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{I}_{11} \cdot (17-19)\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{I}_8 \cdot (10-11)\text{H}_2\text{O}$ 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 иода¹⁷⁹⁻¹⁸³.

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 гексаиодиодаата калия плавится при 38°. Показано¹⁹⁰, что в 5,4 N водных растворах KI, насыщенных иодом, возможно образование небольших количеств комплексного соединения, близкого по составу к октаиодиодаату 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 полииодидаатов 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 октаиодиодаату 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 анион¹⁹⁹⁻²⁰¹.

* Существование безводного и несольватированного диодиодаата калия подвергается сомнению^{199, 206, 207}.

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

Образование диодиодаата К в системе иодид калия — иод в интервале температур $75-160^\circ$ и концентрации иода от 47 до 100 мол. % не установлено²⁰⁴⁻²⁰⁶.

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

Диодиодаат 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.

Исследованием системы^{173, 185, 213} иодид рубидия — иод — вода было доказано существование только одного безводного диодиодаата 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 октаиодиодааты, включающие четыре молекулы растворителя, из толуола — только диодиодаат рубидия^{24, 172, 173, 176}. В отсутствие воды или органического растворителя взаимодействие иода и RbI при $60-238^\circ$ не наблюдается^{205, 214}.

Диодиодаат 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 диодиодаат 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} изополиодаата: диодиодаат 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 $-15,8 \text{ ккал/моль}$ 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 $60-303^\circ$, соединений $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Cs}_2[\text{I}_8]$.

Недавно Яматера²²² высказал предположение о существовании двойных диодиодаатов рубидия и цезия: $2\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2) \cdot \text{RbI}(\text{I}_2)]$, $3\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot 2\text{Rb}[\text{I}(\text{I}_2)]$ 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 тетраиодталлатов 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 дихлориодаата рубидия.

Установлено²⁴¹, что дихлориодаат 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°.

Дихлориодаат 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 дихлориодаата Cs, полученного при пропускании хлора в нагретый почти до кипения 20%-ный раствор CsCl, содержащий иод^{183, 240}.

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

Обстоятельные исследования²⁴² растворимости дихлориодаатов Cs и Rb в соляной кислоте различной концентрации показали, что кривые растворимости при 0° имеют минимумы, отвечающие 12,5 М 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 дихлориодааты соответствующих металлов. Однако данные²⁴³ об устойчивости этих соединений сильно расходятся с данными других авторов.

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

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

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

Образование дибромиодаата 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 дибромиодаата 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.

Дибромиодаат 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: $K[IBr_2] + O_3 \rightarrow KIO_3 + Br_2$; $K[IBr_2] + Cl_2 \rightarrow K[ICl_2] + Br_2$. Эти реакции подтверждают данные других исследований (см. раздел II)

о координирующей способности положительно заряженного центрального атома иода.

Дибромииодаат 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 углеороде. Поэтому указанные растворители иногда^{143, 252} используются в качестве среды для синтеза дибромииодаата аммония.

Дибромииодааты 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 $\text{Rb}[\text{IBr}_2]$ равны²⁵⁵ 1,418). В условиях синтеза и в химических свойствах²⁵⁶ дибромииодаатов 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 дибромииодаата рубидия. Термографическое и термогравиметрическое исследование²⁵⁵ показали, что разложение дибромииодаата рубидия с выделением бромида иода начинается при 60° и заканчивается при 238°. Эндотермический эффект, обусловленный таким разложением, соответствует 233°.

Устойчивость дихлор- и дибромииодаатов щелочных металлов в четыреххлористом углеороде не соответствует их термической устойчивости: в четыреххлористом углеороде при 25° более стабильны дихлориодааты²⁷. Равновесная концентрация хлорида иода (моль/л) в четыреххлористом углеороде для дихлориодаатов 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 дибромииодаатов 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. Дихлорбромаат 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 нестойкости 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 нестойкости 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 нестойкости 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 нестойкости^{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 $[\text{ClI}_4]^-$.

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, поляризирующее 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 хлориодиодаат тетраэтиламмония¹¹⁶.

Бромиодиодааты. Бромиодиодааты щелочных металлов можно также рассматривать как производные комплексной кислоты $\text{H}[\text{I}(\text{IBr})]$, которую Рею¹¹⁷ 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 нестойкости при 25° равна^{258, 268} 0,083. Считают^{259, 269}, что анион $[\text{I}(\text{IBr})]^-$ может быть продуктом диссоциации дибромиодаатов по реакции $2[\text{IBr}_2]^- \rightleftharpoons [\text{I}(\text{IBr})]^- + [\text{Br}(\text{Br}_2)]^-$.

Бромиодиодааты Li, Na, K, NH_4 и Rb в твердом состоянии неизвестны, а существование бромиодиодаата Li не установлено и в растворе. Константа нестойкости бромиодиодаата 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 бромиодиодаата Na не было установлено²⁴.

Константа нестойкости⁴⁹ бромиодиодаата 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—четырёххлористый углерод²⁷ при 25° не было обнаружено образования каких-либо комплексных соединений.

Бромиодиодаат 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 бромиодиодаата 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 $\text{CsBr} \cdot 12\text{I}_2$.

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

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

Хлорбромиодааты. 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 нестойкости^{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 хлорбромиодааты 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 М образуется не хлорбромидоат К, а комплексные соединения $7\text{KCl} \cdot 3\text{IBr}$; $3\text{KCl} \cdot 2\text{IBr}$ и $2\text{KCl} \cdot 3\text{IBr}$.

Хлорбромидоаты NH_4 , 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. Хлорбромидоат Rb при $231,5^\circ$ разлагается на RbCl и бромид иода^{9, 272}.

В водно-спиртовых растворах, содержащих RbCl и бромид иода, при концентрациях 0,001—0,01 М возможно⁵³ образование соединений типа $\text{RbCl} \cdot 2\text{IBr}$. Условная растворимость в воде хлорбромидоатов Rb и Cs равна 34,7 и 3,7% при 0° и 56,8 и 6,3% при 20° соответственно²⁷².

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

Гексафториодааты. Гексафториодааты можно рассматривать как производные гексаиодидаатов $\text{M}[\text{I}(\text{I}_2)_3]$, в которых атомы иода замещены на атомы фтора. Они, по-видимому, имеют Г-образный анион, со структурой, подобной структуре иона $[\text{I}(\text{I}_2)_3]^-$ (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 ($97—98^\circ$) раствора бифторида, фторида или нитрата калия в пентафториде иода. Четыреххлористый углерод не действует на гексафториодаат калия, а диоксан незначительно разлагает его¹⁶. Соединение устойчиво до $150—200^\circ$, после чего наблюдается выделение IF_5 и фторида калия.

Синтез гексафториодаатов Rb и Cs ничем не отличается от синтеза гексафториодаата К, 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 IF_5 и $\text{Cs}[\text{IF}_4]$. Гексафториодаат Rb можно также получить фторированием иодида рубидия при $100—300^\circ$ в отсутствие фтористого водорода¹⁰⁴.

Другие гетерополигалогенааты. При фторировании элементарным фтором бромида Rb при температуре выше 200° Боде и Клеспер¹⁰⁴ получили гексафторбромаат рубидия. Существование гексафторбромаатов К и Na ими не было установлено. Гексафторхлорааты получить не удалось. При фторировании хлорида рубидия авторы¹⁰⁴ выделили соединение $\text{Rb}_3[\text{ClF}_6]$, которое более поздние исследователи¹⁰⁵ определили как двойную соль $2\text{RbF} \cdot \text{Rb}[\text{ClF}_4]$. Гексаиодбромааты щелочных металлов в свободном состоянии не получены. Использование^{116, 120} тетраиодбромида тетраметиламмония позволило выделить из растворов последнего в кипящем спирте, насыщенном иодом, темно-зеленые кристаллы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \cdot [\text{BrI}_6]$, плавящиеся при 109° .

V. ГЕТЕРОПОЛИГАЛОГЕНАТЫ С ПЛОСКИМ КВАДРАТНЫМ АНИОНОМ

Основным признаком, объединяющим описываемые ниже анионгалогенааты, является строение их пятигалогенного аниона (см. раздел II). Мунн⁹² 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 $[\text{ICl}_4]^-$, а другой — под этой плоскостью²²⁵. Поэтому структуры анионгалогенаатов этой группы напоминают структуры октаэдрически построенных комплексных анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ и других. Действительно, межатомное расстояние $\text{I}-\text{Cl}$, равное 2,34 Å, укладывается в пределы межатомных расстояний $\text{Te}(\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Se}, \text{Pt})-\text{Cl}$, 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 $\text{Cs}[\text{IF}_4] \cdot \text{IF}_5$, выделяющееся ниже 60° . При нагревании до 100° в вакууме $\text{Cs}[\text{IF}_4] \cdot \text{IF}_5$ 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 $\text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это соединение, выделенное впервые в свободном виде Кальоти²⁸⁰, кристаллизуется в виде оранжево-желтых гигроскопичных пластинок, мало устойчивых на воздухе. Степень гидролиза $\text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 расплывает 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 $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ²⁵. Для получения безводного продукта моногидрат выдерживают в эксикаторе над P_2O_5 при 4° , либо высушивают при $40\text{—}50^\circ$ в токе хлора до постоянного веса^{37, 38}.

Теплота диссоциации безводного тетрахлориодаата калия в интервале температур $67,5\text{—}85^\circ$ равна 29,5 ккал/моль. Реакция диссоциации протекает обычно в две стадии: $\text{K}[\text{ICl}_4] = \text{K}[\text{ICl}_2] + \text{Cl}_2$; $\text{K}[\text{ICl}_2] = \text{KCl} + \text{ICl}$ ^{26, 218, 247}, но при 15° возможно выделение трихлорида иода²⁵.

Для растворов тетрахлориодаатов щелочных металлов характерно окислительно-восстановительное равновесие: $[\text{ICl}_4]^- \rightleftharpoons [\text{ICl}_2]^- + \text{Cl}_2$, 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}: $[\text{ICl}_4]^- + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{I}_2 + 4\text{Cl}^-$.

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

Слаку и Попеа²⁸⁵ установили, что взаимодействие тригидрата тетрахлориодаата аммония с комплексными аммиакатами приводит к получению очень устойчивых дихлориодаатов со сложным катионом.

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

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

Тетрабромиидааты щелочных металлов до сих пор в свободном состоянии не получены и, по-видимому, в обычных условиях не устойчивы²¹⁸. В растворах же бромистоводородной кислоты обнаружено²³² существование комплексного аниона $[\text{IBr}_4]^-$ с константой нестойкости $5,0 \cdot 10^{-2}$.

Фтортрихлориодааты щелочных металлов и аммония с общей формулой $\text{M}[\text{I}(\text{Cl}_3\text{F})]$ получили Бут, Свайнхарт и Моррис^{274, 288} в виде оранжево-желтых игольчатых кристаллов. Однако использованные этими авторами методы анализа и отсутствие прямого определения фтора не дают оснований для утверждения о существовании указанных соединений при комнатной температуре в свободном виде.

Иодтрихлориодаат калия получили в виде рубиново-красных кристаллов при температуре ниже 45° Корног и Бауэр²³⁹ при изучении системы $\text{KCl}-\text{ICl}$. Образование такого комплексного соединения было подтверждено теми же авторами путем изучения растворимости хлорида калия в хлориде иода. Однако Фиалков подвергает сомнению возможность образования анионов $[\text{I}(\text{ICl}_3)]^-$ в указанной выше системе^{2, 238}. Следует отметить, что более 100 лет тому назад²⁸⁹ в твердом виде был получен иодтрихлориодаат тетраметиламмония.

Тетрафторбромааты. Изучая реакции изотопного обмена F^{18} между HF 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 $\text{HF} + \text{BrF}_3 = \text{H}^+ + [\text{BrF}_4]^-$. Образование комплексного аниона $[\text{BrF}_4]^-$ возможно и в результате диссоциации трифторида брома²⁹¹: $2\text{BrF}_3 \rightleftharpoons [\text{BrF}_2]^+ + [\text{BrF}_4]^-$. Растворимость фторидов щелочных металлов в трехфтористом бrome 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 тетрафторбромааты 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: $6\text{LiCl} + 2\text{BrF}_3 = 6\text{LiF} + 3\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$. Фторид и хлорид аммония взаимодействуют с BrF_3 со взрывом. Среди всех тетрафторбромаатов щелочных металлов в достаточно чистом виде выделен только тетрафторбромаат калия; тетрафторбромааты других металлов обычно содержат примесь фторидов, для удаления которых пока не най-

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 брома ²⁹³. 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 состава ¹⁵, 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 ^{13, 96, 293–296}.

Тетрафторбромаат калия при нагревании разрушающе 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 $H[ClF_4]$. Теплота реакции $HF + ClF_3 = H[ClF_4]$ равна 3,92 ккал/моль ²⁹⁷. 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 тетраметиламмония ¹¹⁶, 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 кристаллы ¹¹⁶ с т. пл. 124,5°. В водных растворах могут существовать тетраиодбромааты цезия и рубидия ²⁵⁸.

Из других анионгалогенаатов, не имеющих отношения ни к одному из рассмотренных выше классов, следует упомянуть гептафторхлорат калия $K_2[ClF_7]$, полученный ²⁹⁸ при действии концентрированной плавиковой кислоты на хлорат калия. Последние данные ¹⁶, однако, отвергают возможность синтеза этого соединения.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНГАЛОГЕНААТОВ

Особые химические свойства анионгалогенаатов (легкость термического разложения, сравнительно небольшая растворимость и др.) были оценены уже первыми исследователями этого интересного класса соединений. Так, сначала Уэллс ²⁹⁹, а затем Арчибалд ³⁰⁰ предложили применять фракционированную кристаллизацию дихлориодаатов 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 дихлориодаатов и дибромбромаатов Rb и Cs. Впоследствии метод Арчибальда усовершенствовали Исибаси, Ямамото и Хара⁸, которые установили, что четырехкратная перекристаллизация дихлориодаата 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 дихлориодаата 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 $\text{ICl}^{7,8}$.

Для получения чистого хлорида цезия была использована фракционированная кристаллизация дихлориодаата 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 диiodиодаатов были использованы при определении одних щелочных металлов в присутствии других²²². Обнаружена³⁰¹ также возможность применения диiodиодаатов для целей экстракционного разделения щелочных металлов. Изучение²¹³ системы $\text{RbI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$ показало, что наиболее выгодно кристаллизацию диiodиодаата рубидия производить от 0 до 5° и при концентрациях компонентов в растворе, определяемых участком изотермы кристаллизации этого комплексного соединения, прилегающим к эвтонической точке $\text{RbI}+\text{RbI}(\text{I}_2)$. На этом основании был разработан метод очистки диiodиодаата рубидия от примеси цезия^{212, 302, 303}. После четырех последовательных осаджений диiodиодаата рубидия с выделением 40% иодида рубидия, содержащегося в растворе, был получен из фильтра 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 хлорбромидиодаата 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 хлорбромидиодаатом 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 хлорбромидиодаата цезия, чем хлорбромидиодаата рубидия.

В последнее время^{10, 270} осаждение бромидиодаата 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 полибромаатов¹⁴. Легкость перехода от од-

них анионгалогенаатов 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 анионгалогенаатов 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, *Межгалогидные 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. Havinga, K. H. Boswijk, *Advances in inorganic chem. a 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, Химтеорет., Л., 1936.
7. E. H. Archibald, *The Preparation of Pure Inorganic Substances*, N. Y., 1932.
8. M. Ishibashi, T. Iamamoto, T. Hara, *Bull. inst. chem. research, Kyoto univ.*, **37**, 153 (1959).
9. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, *Разделение близких по свойствам редких металлов. Сб. докладов Госчерцветметиздат, 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. Awtrey, 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. Sass, *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, Claredon 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, *Bijdrage Tot de Kennis van de Structur van Polyhalogeniden*, Univer., Gröningen, 1957.
63. Я. А. Фялков, *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. Hach, 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. Hach, 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. 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. Фялков, Ю. П. Назаренко, *Укр. хим. журн.*, **19**, 356 (1953).
99. J. H. Faull, S. Baeckström, *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, *Pat. FRG 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. В. А. Плотников, В. Е. Рокотян, *ЖРФХО*, **47**, 723 (1915).
116. F. D. Chattaway, 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. Tinkler, *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. Серебрянников, *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. McKay, 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. McKay, *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. Sassaman, *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. Фналков, А. Б. Полищук, *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. Фналков, Н. В. Аксельруд, *ЖОХ*, **13**, 753 (1943).
201. М. Кырш, *Ж. неорг. химии*, **8**, 532 (1963).
202. H. W. Foote, M. Fleischer, *J. Phys. Chem.*, **57**, 122 (1953).
203. D. Strömholm, *J. prakt. Chem.*, **67**, 345 (1903).
204. R. Kremann, R. Schoulz, *Monatsh. Chem.*, **33**, 1081 (1912); *C. A.*, **7**, 737 (1913).
205. Я. А. Фналков, А. А. Кузьменко, *ЖОХ*, **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. Wikswa, *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. Перельман, 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. H. Yamatera, Сб. «Цезий», под ред. В. Е. Плющева, ИЛ, М., 1963, стр. 142.
223. Ф. Я. Кульба, 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. Faul, 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. Cheesman, J. Chem. Soc., **1958**, 1177.
235. Я. А. Фялков, О. И. Шор, ЖОХ, **19**, 1787 (1949).
236. Я. А. Фялков, К. А. Каганская, ЖОХ, **18**, 289 (1948).
237. J. Cornog, R. A. Karger, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1882 (1932).
238. Я. А. Фялков, ЖОХ, **11**, 910 (1941).
239. J. Cornog, E. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2620 (1942).
240. А. И. Попов, 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. P. 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. Cornog, H. W. Harrabin, 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. Фялков, О. И. Шор, ЖОХ, **19**, 1197 (1949).
250. Я. А. Фялков, О. И. Шор, ЖОХ, **23**, 357 (1953).
251. H. M. Gremer, D. R. Duncan, J. Chem. Soc., **132**, 2750 (1930).
252. C. L. Jackson, J. H. Derby, Amer. Chem. J., **24**, 15 (1900).
253. F. W. Gray, J. Dakers, J. Phil. Mag., [7], **11**, 81 (1931).
254. C. H. Hertu, H. V. Black, Amer. Chem. J., **18**, 847 (1896).
255. Г. П. Кузнецова, Б. Д. Степин, Ж. неорг. химии, **10**, 473 (1965).
256. А. И. Попов, 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. Urmanzy, 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. Lewinsohn, 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-Mandala, A. Angenica, Gazz. chim. ital., **50**, 273 (1920); C. A., **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); C. A., **20**, 3372 (1926).
268. L. Fang-Hsun, L. Kuan-Hua J. Chinese Chem. Soc., **4**, 126 (1936); C. A., **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, ЖОХ, **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. Reade, J. Chem. Soc., **1929**, 853.
285. P. Spacu, F. Popea, 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. Hyman, 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. Pemsler, 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. Лелешкова, ДАН, **148**, 601 (1963).
303. С. Б. Степина, Л. И. Лелешкова, В. Е. Плющев, Авт. свид. СССР 148388 (1961), Бюл. изобр., 1962, № 13.

ВНИИ химических реактивов и особо чистых
химических веществ (ИРЕА)
