

УДК 546.231.1

СЕЛЕНИЦИАНАТЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ СВОЙСТВА

А. М. Голуб и В. В. Скопенко

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2098
II. Селенициан и его свойства	2098
III. Химико-аналитические особенности иона SeCN^-	2099
IV. Простейшие селеницианаты и их свойства	2100
V. Селеницианаты тяжелых металлов	2101
VI. Комплексные соединения на основе селеницианатов металлов	2103
VII. Комплексообразование с участием селеницианат-иона как лиганда и как центрального иона	2103
VIII. Селеницианатные комплексы в неводных растворах	2105
IX. Характеристика комплексообразующей способности иона SeCN^-	2107
X. Структура селеницианатов	2107

I. ВВЕДЕНИЕ

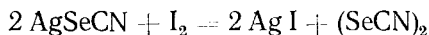
Селеницианаты находят практическое применение в качестве сенсibilizаторов при изготовлении фотографических эмульсий, при синтезе органических производных селена. Весьма перспективно использование селеницианатов для синтеза селенидов металлов, которые очень ценны для электроники. Можно предполагать возможное применение селенициантов в аналитической химии, особенно при различных титрованиях в неводных растворах, а также при разделении селена и теллура с целью получения их в состоянии высокой чистоты.

Исследование селеницианатов имеет также большое теоретическое значение в связи с более глубоким выяснением химической индивидуальности селена. Несмотря на это, обзорной литературы по селеницианатам нет. В справочнике ¹ приведены константы диссоциации лишь для селеницианатов серебра, ртути и кадмия. Даже в книге Вильямса ², посвященной циану и его соединениям с различными элементами, приведены лишь общие данные о некоторых селеницианатах металлов.

Настоящая работа является первой попыткой систематизировать опубликованный материал по селеницианатам.

II. СЕЛЕНИЦИАН И ЕГО СВОЙСТВА

Селенициан был синтезирован по методу, сходному с получением родана ³. При этом на селеницианат серебра действовали эфирным раствором иода ⁴:

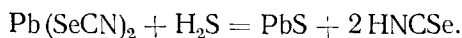


Селенициан представляет собой желтый порошок, растворимый в бензине, хлороформе, четыреххлористом углероде. При растворении в воде $(\text{SeCN})_2$ разлагается. В твердом состоянии он хорошо сохраняется в вакууме. Его структура может быть представлена в виде двух изомеров $\text{N} \equiv \text{C} - \text{Se} - \text{Se} - \text{C} \equiv \text{N}$ и $\text{Se} = \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} = \text{Se}$.

По аналогии с роданом, селеноциан может соединяться с металлами и давать соединения с некоторыми неметаллами. Например, известно его соединение с селеном $\text{Se}(\text{SeCN})$, представляющее собой неразветвленную цепь с тремя атомами двухвалентного селена в середине и CN-группами на концах. Для $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ определены расстояния между атомами $\text{Se}-\text{Se}$ (2,33 Å), $\text{Se}-\text{C}$ (1,83 Å) и $\text{C}-\text{N}$ (1,05 Å). Валентный угол $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ равен 101° .

При действии эфирным раствором селеноциана на спиртовой раствор селеноцианата цезия был получен триселеноцианат цезия $\text{Cs}(\text{SeCN})_3$, который может быть отнесен к соединениям полигалогенидного типа. Триселеноцианат цезия представляет собой красно-коричневые моноклинные призмы, устойчивые на воздухе. $\text{Cs}(\text{SeCN})_3$ растворим в спирте, водой разлагается⁶. При потенциометрическом титровании KNCSe раствором иода было показано образование соединений $\text{K}(\text{NCSe})\text{I}_2$, $\text{K}(\text{NCSe})_2\text{I}$, $\text{K}(\text{NCSe})$.

Селеноцианатную кислоту HNCSe получил Крукс⁷ при действии сероводорода на суспендированный в воде $\text{Pb}(\text{SeCN})_2$:



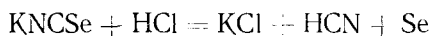
HNCSe известна лишь в растворе. Она растворяет железо и цинк с выделением водорода, вытесняет угольную кислоту из ее солей.

III. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИОНА SeCN^-

Количественный анализ растворов селеноцианатов можно осуществить в виде обычного аргентометрического титрования с дифенилкарбазоном⁸, а также методом потенциометрического титрования соответствующих растворов нитратом серебра⁹ или перхлоратом ртути¹⁰.

Для анализа малых количеств селеноцианатов хорошие результаты может дать метод аргентометрического определения селена¹¹. Для этого селеноцианат-ион действием азотной кислоты переводят в селенит. Далее к кислому раствору прибавляют избыток нитрата серебра и кристаллический сульфат гидразония. Часть серебра переходит в селенид серебра. Избыток нитрата серебра оттитровывают роданидом аммония.

Концентрацию селеноцианатов, растворимых и даже слабо растворимых в воде, удобно устанавливать по селену. При этом селеноцианаты разлагают соляной кислотой:

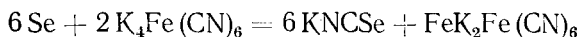


Выделившийся селен отфильтровывают, сушат при $100-110^\circ$, взвешивают. Этот метод дает хорошие результаты при анализе солей, в которых селеноцианат-ион связан не очень прочно. Кроме селеноцианатов щелочных и щелочноземельных металлов, рассмотренным только что методом можно воспользоваться при анализе солей кадмия, кобальта, никеля и даже свинца. Хуже разлагаются соляной кислотой селеноцианаты серебра, ртути, меди, платины. При этом часть селена выпадает, по-видимому, в виде селенида.

В последние годы разработаны высокочувствительные методы определения селена с применением органических реактивов¹²⁻¹⁴ (обзор этих методов приведен в работе¹⁵). Этими реактивами можно пользоваться и при анализе селеноцианатов.

IV. ПРОСТЕЙШИЕ СЕЛЕНОЦИАНАТЫ И ИХ СВОЙСТВА

Наиболее изученным соединением этого ряда является селеноцианат калия, впервые полученный при сплавлении селена с желтой кровяной солью¹⁶. Можно полагать, что эта реакция протекает подобно взаимодействию серы с желтой кровяной солью:



Белые кристаллы KNCSe получают при выщелачивании сплава. Так как селеноцианат-ион в присутствии воды легко разлагается, впоследствии при выщелачивании воду заменили абсолютным спиртом⁷.

Позднее предложили методы получения KNCSe посредством растворения селена в концентрированном водном растворе KCN^{4,17} или сплавления его с цианидом калия¹⁸ с последующим выщелачиванием водой¹⁹.

Очень чистый продукт был получен также при кипячении суспензии селена и цианида калия в абсолютном спирте²⁰. Однако вследствие взаимодействия селеноцианат-иона со спиртами и образования летучих дурнопахнущих алкилселенидов, последний метод также не может считаться удобным. Очень неприятный запах ощущается и при выщелачивании сплавов спиртом в случае получения селеноцианата калия спеканием селена с цианидом калия или желтой кровяной солью. Значительно удобнее поэтому для этих целей пользоваться ацетоном²¹. Вполне чистый препарат KNCSe был получен и при взаимодействии селена с цианидом калия в жидком аммиаке²².

В литературе имеется указание о получении селеноцианата натрия кипячением красного селена и цианида натрия в абсолютном спирте²⁰. С хорошим выходом селеноцианат натрия можно получить и сплавлением селена с цианидом натрия²¹. Для селеноцианатов натрия и калия определена плотность, которая соответственно равна 2,490 и 2,347 г/см³²⁰.

В литературе приводится упоминание также о селеноцианате цезия⁶, однако ничего не сказано о свойствах этой соли. Селеноцианат аммония впервые был получен Круксом при нейтрализации HNCSe аммиаком⁷. Позднее эта соль синтезировалась обменной реакцией между $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KNCSe в абсолютном спирте²³.

В ряду селеноцианатов щелочных металлов целесообразно рассмотреть также соль аммония, которую впервые получил Крукс⁷ нейтрализацией селеноцианатной кислоты аммиаком. Селеноцианат аммония получили также Камерон и Дэви²³ обменной реакцией между KNCSe и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в абсолютном спирте. Авторы отмечают крайне малую устойчивость этой соли.

Недавно опубликовано сообщение²⁴ о селеноцианате гидразония $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNCSe}$. В работе²⁴ отмечается склонность селеноцианата гидразония к изомеризации:



Равновесие этой реакции быстро достигается в присутствии ацетона и отвечает 35% превращения селеноцианата гидразония в семикарбазон.

Селеноцианаты щелочноземельных металлов впервые описал Крукс⁷. Поскольку полученные им соли подвергались лишь качественному анализу, к этим данным следует отнестись с некоторой осторожностью. Это особенно касается приведенных Круксом простейших формул солей. Все

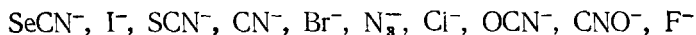
соли щелочноземельных металлов и магния были получены при действии селеноцианатной кислоты на соответствующие карбонаты с последующим упариванием растворов в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Что касается свойств рассматриваемой группы соединений, то в литературе имеются более или менее полные сведения о селеноцианате калия. Это — бесцветное вещество, кристаллизующееся в виде белых игольчатых кристаллов, которые распыляются на воздухе и легко разлагаются под действием паров кислот. При нагревании в заплавленном сосуде селеноцианат калия плавится без разложения; при нагревании на воздухе он разлагается при температуре 100°. В воде селеноцианат калия раствором очень хорошо с заметным понижением температуры раствора. Реакция водного раствора щелочная. При понижении pH раствора до 5 соль начинает разлагаться.

KNCSe по-разному ведет себя в присутствии посторонних ионов. Как показала Лодзинская²⁵, введение ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} не влияет на pH разложения селеноцианата. В присутствии этих катионов селеноцианат калия начинает разлагаться от введения соляной кислоты при pH 5,5—4,9. В присутствии же катионов Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} разложение наступает несколько раньше — при $\text{pH} > 6$. Катионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} вызывают разложение селеноцианат-иона еще скорее, а именно при $\text{pH} > 7$. Согласно Лодзинской, уже при концентрации катионов никеля, кобальта или меди 10^{-4} г-ион/л разложение SeCN^- наступает при концентрации ионов водорода в растворе 10^{-8} г-ион/л.

Для водных растворов селеноцианата калия изучена также электропроводность²⁶. По данным Биркенбаха²⁶, эквивалентная электропроводность водного раствора KNCSe при бесконечном разбавлении равна 119,5 (18°) и 138,2 (25°). Определение напряжения разложения KNCSe привело к значению 1,10 В^{6, 27}.

Исследование напряжения разложения, а также расчет сродства к электрону атомов или групп атомов позволили Биркенбаху сделать вывод о близости свойств селеноцианат-иона к галогенид-ионам. Согласно утверждению этого исследователя, селеноцианат-ион в ряду галогенид-и псевдогалогенид-ионов должен располагаться перед иодид-ионом:



V. СЕЛЕНОЦИАНАТЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Раньше других селеноцианатов тяжелых металлов были получены соли, плохо растворимые в воде. Метод их получения сводится в основном к действию раствора селеноцианата калия на соответствующие соли. Так, Круксом⁷ был получен селеноцианат серебра — белый, труднорастворимый в воде продукт. Позднее селеноцианат серебра выделили и другие авторы^{4, 20}, которые нашли, что плотность AgSeCN равна 4,602²⁰, а произведение растворимости составляет $4,0 \cdot 10^{-16}$ при 18—20°²⁷. Крукс⁷ заметил, что при добавлении селеноцианата калия к солям двухвалентной меди образуется коричневый осадок. Он предположил, что это селеноцианат меди. Однако получить это соединение в чистом виде не удалось. Долгое время неудачей заканчивались и попытки синтезировать селеноцианат одновалентной меди²⁸.

Соль CuSeCN была синтезирована нами из ацетонового раствора²⁹. При этом раствор KNCSe насыщался хлоридом одновалентной меди и далее при введении небольших количеств воды осаждался CuSeCN ²⁹. Полученная таким образом соль представляет собой белый порошок, плохо растворимый в воде, спирте и ацетоне. Потенциометрически при

20° было определено произведение растворимости CuSeCN , равное $1,82 \cdot 10^{-10}$ ²⁹.

Крукс⁷ указывает на получение $\text{Zn}(\text{SeCN})_2$ при растворении цинка или окиси цинка в селеноцианатной кислоте, однако не приводит данных анализа полученной им соли и ничего не говорит о ее свойствах.

Селеноцианат кадмия, по сравнению с солью цинка, получается несколько легче уже из водного раствора³⁰, что связано с более низкой его растворимостью. $\text{Cd}(\text{SeCN})_2$ получен при сливании растворов нитрата кадмия и селеноцианата калия, быстром фильтровании и высушивании полученного препарата³⁰. Эта соль получена также из неводных растворов; произведение растворимости $\text{Cd}(\text{SeCN})_2$ при 20° равно $1,93 \cdot 10^{-5}$ ³⁰. Соль плохо растворима не только в воде, но также в спирте и ацетоне, хорошо растворяется в присутствии избытка селеноцианат-ионид-ионов.

Очень сходен с солью кадмия селеноцианат ртути, синтезированный Камероном и Дэви при действии KNCSe на раствор ацетата ртути²³. Селеноцианат ртути получен также Розенгеймом и Притце³¹, которые в качестве исходных веществ применили HgCl_2 и KNCSe . $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ выделяется из воды в виде белой массы, плохо растворимой в воде и хорошо растворяющейся в присутствии селеноцианатов, иодидов и цианидов щелочных металлов.

Своей плохой растворимостью в воде селеноцианат двухвалентной ртути имеет большое сходство с иодидом и роданидом двухвалентной ртути. Селеноцианат же кадмия заметно отличается от иодида и роданида. Будучи, в отличие от роданида и иодида, плохо растворимым в воде, селеноцианат кадмия близко подходит к солям ртути. $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ по растворимости и термической прочности больше напоминает иодид, чем другие галогениды. Еще большая аналогия в этом отношении между солями одновалентной ртути. Селеноцианат одновалентной ртути получили также Камерон и Дэви при взаимодействии селеноцианата калия с нитратом одновалентной ртути²³. Соль $\text{Hg}_2(\text{SeCN})_2$ имеет оливково-зеленую окраску, как и HgI_2 .

Из элементов третьей группы периодической системы известен лишь селеноцианат таллия, который был получен при действии селеноцианата калия на водно-спиртовой раствор ацетата таллия²⁰. При этом выделяется желтоватый осадок TlSeCN , плохо растворимый в воде. Удельный вес TlSeCN равен 5,462²⁰. Подобно соли таллия был получен селеноцианат свинца^{7, 20, 32}. Спаку синтезировал соль $\text{Pb}(\text{OH})\text{SeCN}$ ³³.

$\text{Pb}(\text{SeCN})_2$ представляет собой мелкокристаллический порошок с плотностью 4,694²⁰, бледно-желтого цвета³². При хранении на солнечном свету она краснеет. При нагревании селеноцианат свинца разлагается несколько выше 100°, не достигая температуры плавления. В воде $\text{Pb}(\text{SeCN})_2$ растворим плохо. При 20° насыщенный водный раствор селеноцианата свинца имеет концентрацию 0,00239 М³². В ацетоне и спирте соль практически нерастворима. Рассчитано произведение растворимости $\text{Pb}(\text{SeCN})_2$ при 20°, равное $3,34 \cdot 10^{-7}$ (ионная сила раствора ≈ 4)³².

Значительно сложнее задача синтеза селеноцианатов металлов переходного ряда: железа, кобальта, никеля и т. п. Существование $\text{Co}(\text{NCSe})_2$ в растворе доказал Спаку³⁴, однако выделить это соединение в твердом состоянии ему не удалось.

Крукс⁷ пытался получить селеноцианат двухвалентного железа, действуя HNCSe на FeO . В этом случае было замечено лишь образование свободного селена. Безуспешными были также попытки получить селеноцианат железа при действии водных растворов селеноцианата калия на раствор соли двухвалентного железа.

VI. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНОЦИАНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Учитывая малую устойчивость иона SeCN^- , а также то, что многие катионы, будучи преобразованы из гидратов в аммиакаты, повышают свою устойчивость к воде, наибольшее число работ по синтезу комплексных селеноцианатов посвящено соединениям, содержащим в своем составе аммиак или различные органические амины.

Соединения такого типа изучили Спаку с сотрудниками. Им удалось получить соединения с пиридином (Py) ³⁴: $\text{MPy}_4(\text{NCSe})_2$ (для Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}), $\text{MPy}_2(\text{NCSe})_2$ (для Cd^{2+} и Zn^{2+}) и $\text{NiPy}_6(\text{NCSe})_2$. Соль $\text{CoPy}_4(\text{NCSe})_2$ при выдерживании в вакууме при 70° переходит в $\text{CoPy}_2(\text{NCSe})_2$.

Кроме пиридина, в качестве лиганда Спаку вводил уротропин (Urt) и получил соли $\text{MUrt}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCSe})_2$ ³⁴, где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} . Большое число соединений получено с этилендиаминном ^{36–38}. Селеноцианаты никеля, кобальта, меди, кадмия, марганца образуют также продукты внедрения с толуидином, бензидином, аммиаком ³³, фенилгидразином ³⁹. Совсем недавно из водного раствора получена соль $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NCSe})_2$ ⁴⁰.

Из других соединений, содержащих в своем составе амины, можно назвать комплексные соли $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCSe})_4], [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCSe})_4],$ где Et_4N — тетраэтиламмоний ⁴¹.

Сопоставляя селеноцианаты с соответствующими роданидами, Спаку указывает, что свойства их мало различаются. Соли, содержащие в своем составе амины с SeCN -группой, несколько менее растворимы, чем аналогичного типа соли с SCN -группой.

Некоторые молекулярные селеноцианаты выделены из жидкого аммиака при действии селена на цианиды металлов ²². Так, были получены селеноцианаты магния, алюминия, цинка. Селеноцианат цинка $\text{Zn}(\text{SeCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ плавится при нагревании в вакууме до 100° со слабым разложением. Селеноцианат магния $\text{Mg}(\text{NCSe})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ разлагается при нагревании до 135° , а $\text{Al}(\text{NCSe})_3 \cdot 5\text{NH}_3$ при нагревании в вакууме до 70° теряет 2—2,5 молекулы аммиака, а при температуре 75° полностью разлагается.

По аналогии с аминоккомплексами, по-видимому, можно синтезировать многие селеноцианаты, не получающиеся в обычных условиях, из кетоновых и эфирных растворов. Это особенно касается солей переходных металлов. Частично эта гипотеза нашла подтверждение в случае селеноцианатов кобальта и никеля с диоксаном, о которых будет идти речь ниже.

VII. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С УЧАСТИЕМ СЕЛЕНОЦИАНАТ-ИОНА КАК ЛИГАНДА И КАК ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА

При изучении системы $\text{Ag}^+ - \text{SeCN}^- - \text{H}_2\text{O}$ методом потенциометрии ^{28, 42} доказано существование комплексов $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^-$ с константой диссоциации, равной $1,3 \cdot 10^{-14}$. При большей концентрации KNCSe в водном растворе образуется $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{2-}$. В условиях применимости метода растворимости в водных растворах удается показать образование и $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{2-}$.

При насыщении водных растворов селеноцианата калия селеноцианатом серебра была выделена соль $\text{KAg}_2(\text{SeCN})_3$ ⁴³. Эта соль хорошо сох-

раняется на воздухе, плохо растворима в воде. Из водного раствора выделены бесцветные кристаллы $\text{KAg}(\text{SeCN})_2$, в форме правильных кубиков, кристаллы $\text{K}_3\text{Ag}(\text{SeCN})_4$ и бесцветные тонкоигольчатые кристаллы $\text{K}_2\text{Ag}(\text{SeCN})_3$. Последняя соль лучше синтезируется из спиртовых и ацетоновых растворов⁴³. Методом растворимости в водном растворе показано также образование смешанных комплексов $\text{Ag}(\text{SeCN})_2\text{SCN}^{2-}$ ⁴⁴, $\text{AgI}(\text{SeCN})_2^{2-}$ ⁴⁵. В кристаллическом виде получены соли: $\text{K}_2\text{Ag}(\text{SeCN})(\text{SCN})_2$, $\text{KAg}_2(\text{SeCN})_2(\text{SCN})$ ⁴⁴ и $\text{KAg}_2(\text{CNSe})\text{I}_2$ ⁴⁵. Потенциометрически обнаружены комплексы $\text{AgI}_3(\text{SeCN})^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{SeCN})_3 \cdot (\text{SCN})$ ³⁻⁴⁵.

Как по характеру комплексообразования, так и по прочности селеноцианатные комплексы серебра напоминают иодидные⁴⁶, а также роданидные комплексы⁴⁷. Однако прочность их выше, чем роданидных комплексов. Именно поэтому серебро сравнительно легко образует смешанные роданоселеноцианатные и галогеноселеноцианатные комплексы⁴⁵.

Подобно галогенидам и роданидам⁴⁸⁻⁵¹, были установлены также селеноцианатные комплексы серебра катионного типа⁵². При изучении растворимости AgSeCN в водных растворах AgNO_3 и AgClO_4 удалось показать образование комплексов Ag_2SeCN^+ , $\text{Ag}_3\text{SeCN}^{2+}$, $\text{Ag}_4\text{SeCN}^{3+}$ ⁵². Интересно отметить, что растворимость AgSeCN при соответствующих концентрациях AgNO_3 весьма близка к растворимости иодида серебра⁵¹. Однако, в отличие от селеноцианата, в иодидной системе⁴⁹⁻⁵¹ не был выявлен комплекс с координационным числом четыре. Из водного раствора получены в кристаллическом виде $[\text{Ag}_3\text{SeCN}](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Ag}_2\text{SeCN}](\text{ClO}_4)$. Эти соли устойчивы на воздухе, водой разлагаются с образованием AgSeCN ⁵².

Не исключена возможность образования селеноцианатных комплексов с центральным анионом и для некоторых других металлов. Так, можно предполагать существование подобных комплексов у ртути ($\text{Hg}_2\text{SeCN}^{3+}$) и даже у кадмия ($\text{Cd}_2\text{SeCN}^{3+}$).

Для кадмия полярографически установлено образование комплекса $\text{Cd}(\text{SeCN})_4^{2-}$ с константой диссоциации $2,5 \cdot 10^{-4}$ ²⁸. Исследование водных и водно-ацетоновых растворов потенциометрическим методом привело к доказательству существования не только $\text{Cd}(\text{SeCN})_4^{2-}$, но и других комплексов: $\text{Cd}(\text{SeCN})_6^{4-}$, $\text{Cd}(\text{SeCN})_5^{3-}$, $\text{Cd}(\text{SeCN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{SeCN})_2$, $\text{Cd}(\text{SeCN})^+$. Для этих комплексов рассчитаны константы диссоциаций³⁰.

Как и в случае галогенидов, ртуть по сравнению с кадмием образует более прочные селеноцианаты. Так, $\text{Hg}(\text{SeCN})_4^{2-}$ и $\text{Hg}(\text{SeCN})_3^-$ имеют константы диссоциации $2,8 \cdot 10^{-30}$ и $3,8 \cdot 10^{-27}$ соответственно²⁸.

Комплексы $\text{Hg}(\text{SeCN})\text{Cl}$, $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$, $\text{Hg}(\text{SeCN})_3^-$, $\text{Hg}(\text{SeCN})_4^{2-}$ были обнаружены при кондуктометрическом титровании водного раствора HgCl_2 раствором KNCSe ⁵³.

Некоторые селеноцианаты ртути получены в твердом состоянии³¹. Из водных растворов была получена соль $\text{Hg}(\text{SeCN})\text{Cl}$, а также трудно-растворимая в холодной воде и спирте соль $\text{KHg}(\text{SeCN})_3$. Последнюю соль до этого получили Камерон и Дэви²³. В виде больших янтарно-желтых пластинок получен тетраселеноцианатомеркурат калия, легко растворимый в воде и спирте. С использованием водного раствора этой соли были выделены труднорастворимые соединения $\text{MHg}(\text{SeCN})_4$ для $\text{M} = \text{Zn}$, Co , Pb , Cu ^{31, 53}. По данным Свинарского и Лодзинской⁵⁴, растворимость солей $\text{MHg}(\text{SeCN})_4$ в воде, ацетоне и водно-спиртовых растворах, уменьшается в ряду $\text{Cd} > \text{Co} > \text{Zn}$. Произведение растворимости $\text{CuHg}(\text{SeCN})_4$ в водном растворе равно $1,59 \cdot 10^{-10}$ ⁵⁵. Для кри-

сталлов $\text{CoHg}(\text{SeCN})_4$ определены параметры решетки и коэффициент термического расширения⁵⁶.

Установлено образование труднорастворимых $\text{M}[\text{Hg}(\text{SeCN})_3]_2$ для $\text{M}=\text{Zn}, \text{Pb}$ и Cu , а также синтезирована двойная соль $4\text{Co}[\text{Hg}(\text{SeCN})_3]_2 \cdot \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ⁵³.

Комплексные соли ртути смешанного типа $\text{KHg}(\text{SeCN})(\text{CN})_2$ и $\text{KHg}(\text{SeCN})\text{Hal}_2$ получили Камерон и Дэви²³. Они синтезированы действием галогенидов ртути на спиртовый раствор KNCSe .

Лишь недавно изучены селеноцианатные комплексы свинца. При исследовании водных растворов методом потенциометрии удалось показать образование $\text{Pb}(\text{SeCN})_6^{4-}$ ($K_6=1,41 \cdot 10^{-4}$ при 20°)⁵⁷. Этот комплекс был обнаружен также при изучении гетерогенной системы $\text{Pb}(\text{SeCN})_2\text{—KNCSe—H}_2\text{O}$ методом растворимости³². Из водно-ацетонного раствора KNCSe с концентрацией 7 М ацетона при насыщении его селеноцианатом свинца получена соль $\text{K}_4\text{Pb}(\text{SeCN})_6$, плохо растворимая в воде и в ацетоне³².

Плохо изучены селеноцианаты переходных металлов. Спектрофотометрически в водном растворе нам удалось показать существование CoNCSe^+ и рассчитать его константу диссоциации ($K=6,3 \cdot 10^{-2}$)⁵⁸. Аналогичным образом доказано существование и комплекса никеля $\text{NiNCSe}^{+59, 60}$.

Аблов и Самусь получили диоксиды трехвалентного кобальта, содержащие селеноцианатогруппу⁶¹. Из водно-спиртового раствора выделены тонкие пластиночки калийной и ромбические призмы аммонийных солей $\text{M}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$, где $\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4$. Раствор последней соли дает характерные осадки с катионами $\text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$. При добавлении соляной кислоты к растворам $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$ удалось получить труднорастворимую в воде кислоту $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$, а при действии щелочи — $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При действии спиртового раствора селеноцианата калия на H_2PtCl_6 образуется красно-коричневый осадок, из которого после перекристаллизации из спирта получены очень мелкие шестигранные пластинки $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SeCN})_6$ ^{62, 63}. Если же синтез вести из водного раствора, то выделяется двухводный кристаллогидрат гексаселеноцианатоплатината калия⁶⁴. При перекристаллизации его из спирта получается безводная соль. В виде черных ромбических кристаллов получен гексаселеноцианатоплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SeCN})_6$ ⁶⁵.

VIII. СЕЛЕНИЦИАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Как отмечалось выше, селеноцианаты очень чувствительны к кислотам и даже к воде. Это вызвано, по-видимому, малой прочностью связи Se—C , а также гидратацией селеноцианат-ионов.

Если учесть, что введение некоторых неводных растворителей способствует понижению гидратации ионов⁶⁶, то уже в смешанных растворах следовало ожидать повышения стабильности селеноцианатов многих металлов. Еще более заметно повышение устойчивости селеноцианат-иона и образуемых им комплексов в среде растворителей, не способных вступать в реакции сольволиза с различными солями. Поэтому в ацетоне и некоторых других растворителях лучше, чем в воде или спиртах, сохраняются даже селеноцианаты щелочных металлов. Именно поэтому в ацетоне удалось установить образование селеноцианатных комплексов одновалентной меди²⁹ посредством изучения системы $\text{CuCl—KNCSe—CH}_3\text{COCH}_3$ методом растворимости. При кристал-

лизации соответствующего раствора получена соль $\text{KCu}(\text{SeCN})\text{Cl}$ в виде бесцветных кристаллов. Водой и спиртом соль $\text{KCu}(\text{SeCN})\text{Cl}$ разлагается с выделением CuSeCN ²⁹. В ацетоне можно выявить и смешанные роданоселеноцианатные комплексы меди ⁴⁴.

Селеноцианат одновалентной меди хорошо растворяется в ацетоновом растворе KNCSe . Можно предположить, что в данном случае, подобно роданидам ⁶⁷, образуются комплексные соли $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SeCN})_3$ и $\text{K}_3\text{Cu}(\text{SeCN})_4$. Однако точно установить состав образующихся комплексов при растворении CuSeCN не удалось, так как в системе быстро наступает разложение.

Понижая гидратацию ионов, введение неводных растворителей при прочих равных условиях способствует и усложнению состава комплексов ⁶⁶. Последнее правило можно иллюстрировать на примере селеноцианатов серебра. Если в водном растворе образуется комплекс $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^{2-}$, то в растворе, содержащем 7 М ацетона, при тех же концентрациях NCSe^- -ионов, обнаруживается комплекс $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-42}$. Такое же явление наблюдается в водно-метанольных и водно-диоксановых растворах ^{68, 69}. При больших концентрациях метанола, а также в чистом метаноле образуются преимущественно комплексы $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-68}$.

Из спиртового раствора селеноцианата калия и хлорида одновалентного золота Кларке ⁹² получил мелкие кристаллы темно-красного цвета, которые быстро разлагались. Автор считает, что полученные кристаллы отвечают соли $\text{KAu}(\text{SeCN})_2$ (найденно Au 48,31% вместо 43,94% для $\text{KAu}(\text{SeCN})_2$ по расчету).

В метанольном растворе посредством измерения электропроводности было изучено взаимодействие между селеноцианатами калия и кадмия и обнаружен комплекс $\text{Cd}(\text{SeCN})_3^{30}$. Из ацетонового раствора были получены соли $\text{K}_3\text{Cd}(\text{SeCN})_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_4$, $\text{K}_4\text{Cd}(\text{SeCN})_6$, а также ряд галогенидоселеноцианатов кадмия ⁷⁰.

В ацетоновом растворе изучена растворимость селеноцианата свинца в зависимости от концентрации селеноцианата калия ³². При этом было показано образование комплекса $\text{Pb}(\text{SeCN})_3^-$. При испарении ацетонового раствора кристаллизуется соль $\text{KPb}(\text{SeCN})_3$ в виде мелких шелковистых игл желто-зеленого цвета. Соль эта хорошо растворяется в ацетоне, водой разлагается ³².

Нами изучены селеноцианатные комплексы кобальта, никеля в ацетоновом и метанольном растворах ⁵⁸⁻⁶⁰. Методами спектрофотометрии и электропроводности в этих растворах показано образование комплексов от MSeCN^+ до $\text{M}(\text{NCSe})_6^{4-}$, где $\text{M} = \text{Co}$ и Ni , и рассчитаны константы диссоциации этих комплексов.

Образование селеноцианатных комплексов никеля изучено также в диметилформамиде. Показано, что в этом растворителе образуются комплексы от NiNCSe^+ до $\text{Ni}((\text{NCSe})_4)^{2-}$. Сопоставляя константы диссоциации селеноцианатов никеля для изученных растворителей, можно заметить, что в ацетоне эти комплексы наиболее прочны ⁷¹.

Из ацетонового раствора синтезированы комплексные селеноцианаты никеля и кобальта ⁵⁸⁻⁶⁰. Данные по составу и прочности, а также по синтезу селеноцианатов кобальта и никеля, указывают на большое сходство их с роданидами ^{72, 73}.

Из диметилформамида выделены селеноцианаты марганца, кобальта и никеля состава $\text{M}(\text{DMF})_4(\text{NCSe})_2$ ⁴⁰.

IX. ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИОНА NCSe^-

Селеноцианат-ион в реакциях комплексообразования ведет себя как псевдогалогенид-лиганд. Чтобы определить место, занимаемое этим ионом в ряду его аналогов, рассмотрим некоторые селеноцианатные комплексы и сравним их с иодидными и роданидными.

Из констант диссоциации аналогичного состава комплексов серебра с различными лигандами легко заметить, что селеноцианат-ион по своей комплексообразующей способности очень близок к иодид-иону^{46, 47}. В то же время селеноцианатные комплексы серебра прочнее роданидных. По сравнению с последними селеноцианаты легче выделяются из растворов, находящихся в равновесии с осадком простой соли. Кроме того, селеноцианаты серебра легко образуются в виде двухядерных комплексов, чем напоминают иодидные комплексы. Таким образом, по комплексообразующей способности к ионам серебра селеноцианат-, иодид- и роданид-ионы могут быть расположены в ряд $\text{I}^- \gg \text{NCSe}^- > \text{NCS}^-$.

Аналогичный ряд устанавливается при сопоставлении констант диссоциации роданидных^{74, 75}, иодидных^{66, 76} и селеноцианатных^{36, 57}, комплексов свинца, ртути и кадмия.

Казалось бы упомянутый выше ряд комплексообразующей способности должен соблюдаться и в других случаях. Однако это не так. Для кобальта в водном растворе известны роданиды от CoNCS^+ до $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ ⁷⁷. Селеноцианат-ион с ионом кобальта образует лишь простейший комплекс, а иодидные комплексы кобальта в воде вообще не обнаружены. Следовательно, в этом случае ряд комплексообразующей способности I^- , NCSe^- , NCS^- имеет обратный порядок. Еще в большей степени это относится к соединениям никеля^{60, 78}.

Описаны в литературе и роданиды двухвалентной меди^{79, 80}. Что же касается селеноцианатов двухвалентной меди, то они, очевидно, вообще не образуются.

Х. СТРУКТУРА СЕЛЕНОЦИАНАТОВ

Известно, что группа NCS может быть связана с металлами через атом азота (изороданогруппа), через атом серы (роданогруппа) и через оба атома — азот и серу одновременно (мостиковая роданогруппа). Было установлено, например, что в роданидных комплексах никеля и кобальта преобладает ионный характер связей $\text{M}-\text{NCS}$ через азот, в роданидах же ртути, платины, серебра преобладает ковалентный характер связи через серу⁸¹⁻⁸³. Учитывая близость свойств роданидов и селеноцианатов, можно думать, что и для группы NCSe возможны три типа связи.

В спектре комбинационного рассеяния водных растворов KNCSe найдены две линии при 2074 см^{-1} (2051) и 575 см^{-1} , которые можно приписать колебаниям $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{Se}$ ^{84, 85}. На основании этих данных был сделан вывод об ионной структуре селеноцианата калия, а группе NCSe^- приписана структура $-\text{Se}-\text{C} \equiv \text{N}$. Такой же вывод получен и при изучении ИК спектров KNCSe ^{41, 86}.

Изучение ИК спектров соединений $\text{CoA}_2(\text{NCSe})_2$ и $\text{B}_2\text{Co}(\text{NCSe})_4$, где А — амин, а В — тетраалкиламмоний и тетраариларсоний, показало, что селеноцианато-группа связана с атомом Co через N^{41, 87, 88}.

На основании одинаковых магнитных моментов ($5,1 \mu_B$) для $\text{CoPy}_2(\text{NCS})_2$ и $\text{CoPy}_2(\text{NCSe})_2$ последнему приписана октаэдрическая

структура. В растворе же в полярных органических растворителях эти соединения имеют, по-видимому, тетраэдрическую конфигурацию³⁵

Установлен изоморфизм соединений $\text{CoHg}(\text{SeCN})_4$ и $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ ⁸⁹. Построение проекций Паттерсона подтвердило идентичность обеих структур. Следовательно, в $\text{CoHg}(\text{SeCN})_4$ группа NCSe является мостиком между Hg и Co (подобно связи SCN в $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ ⁹⁰), причем связь селеноцианатного лиганда со ртутью осуществляется через селен, а с кобальтом — через азот⁸⁹. Бидентатный характер NCSe^- в комплексе $\text{CoHg}(\text{SeCN})_4$ очевиден из данных ИК спектров^{41, 87}. Мостиковая структура осуществляется, по-видимому, и в селеноцианатах серебра⁴¹. В комплексах $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SeCN})_6$ и $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SeCN})_4$ связь селеноцианато-группы с центральным атомом осуществляется через селен⁸⁸.

Детальное изучение структуры селеноцианатов переходных металлов начато в ИОНХ АН СССР. Уже опубликованы данные по рентгеноструктурному изучению соединений $\text{MA}_4(\text{NCSe})_2$ ⁹¹ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; A — диметилформамид). Эти соединения парамагнитны; магнитные восприимчивости их равны $3,22 \mu\text{B}$ для соли кобальта. Рентгеноструктурным методом установлено, что в $\text{MA}_4(\text{NCSe})_2$ селеноцианатные группы входят во внутреннюю сферу комплекса $[\text{MA}_4(\text{NCSe})_2]$, имеющего октаэдрическую *транс*-конфигурацию⁹¹. Связь группы NCSe с центральным атомом осуществляется через азот, причем угол $\text{M}-\text{N}=\text{C}$ близок к 180°

$$\left[\text{A} = (\text{CH}_2)_2 - \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \right].$$

Сравнивая прочность селеноцианатных комплексов с их строением, можно отметить, что те соединения, в которых связь группы NCSe с центральным атомом осуществляется через селен, обладают большей прочностью по сравнению с соответствующими роданидами. Соединения же, в которых группа NCSe связана через азот, менее прочны, чем роданиды.

Из приведенного выше обзора литературы видно, что вплоть до 50-х годов, число металлов, образующих координационные соединения с ионами NCSe^- , было крайне мало. Неудачные попытки синтезировать селеноцианаты ряда металлов можно объяснить тем, что исследования велись в водных растворах. В воде удалось изучить селеноцианаты, лишь тех металлов, которые образуют с ионами NCSe^- прочные комплексы.

Значительно расширяет область существования селеноцианатных комплексов применение неводных растворителей. В неводных растворителях стало возможным полнее исследовать как соединения металлов, образующих прочные селеноцианаты, так и соли таких металлов как кабальт, никель и медь, для которых в воде не характерно образование селеноцианатных комплексов.

Сопоставление имеющихся в литературе данных о селеноцианатных комплексах показывает, что даже металлы с идентичной электронной оболочкой по-разному проявляют способность координировать селеноцианат-лиганды. За исключением подгруппы цинка, в других группах металлов нельзя проследить строгую последовательность устойчивости комплексов в зависимости от порядкового номера элемента. Так, в подгруппе Cu наиболее легко образует селеноцианатные комплексы Ag . В третьей группе элементов в 3-валентном состоянии легче других металлов должен образовывать селеноцианатные комплексы In . В силу высокого окислительного потенциала Tl^{3+} таллий, подобно свинцу, может образовывать селеноцианаты лишь в своем низшем валентном состоянии.

Если сопоставить металлы по периодам, то можно наблюдать следующее. В шестом периоде наиболее прочные селеноцианаты в водном раст-

воре образуют четырехвалентная платина и двухвалентная ртуть, в пятом периоде — серебро и кадмий, а в четвертом — кобальт. Следовательно, при переходе от шестого к четвертому периоду центр комплексобразования перемещается влево. Учитывая это, можно предполагать образование селеноцианатов железа, марганца и других металлов этого периода. Вполне вероятно, что в присутствии неводных растворителей удастся получить селеноцианаты не только Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , но даже галлия, олова и других металлов.

Расширение числа селеноцианатов позволит полнее охарактеризовать этот класс соединений и найти пути практического их применения*.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, 1959.
2. H. E. Williams, Cyanogen Compounds, 2 Ed. London, 1948.
3. E. Söderback, Lieb. Ann., **419**, 217 (1919).
4. L. Birckenbach, K. Kellermann, Ber., **58**, 786 (1925).
5. O. Aksnes, O. Foss, Acta chem. scand., **8**, 1787 (1954).
6. L. Birckenbach, K. Kellermann, Ber., **58**, 2377 (1925).
7. W. Crookes, Lieb. Ann., **78**, 177 (1851).
8. G. Spacu, C. G. Macarovici, Ztschr. analyt. Chem., **105**, 408 (1936).
9. R. Ripan, Там же, **94**, 331 (1933).
10. R. Ripan-Tilici, Там же, **105**, 410 (1936).
11. H. Hahn, U. Viehl, Там же, **149**, 40 (1956).
12. P. A. Parker, L. C. Harvey, Analyst, **86**, 54 (1961).
13. J. H. Watkinson, Analyt. Chem., **32**, 981 (1960).
14. W. J. Kellener, M. J. Johnson, Там же, **33**, 1429 (1961).
15. Д. И. Рябчиков, И. И. Назаренко, Усп. химии, **33**, 108 (1964).
16. J. J. Berzelius, Jahresber., **1**, 49 (1822).
17. O. Kypke, J. Neger, Lieb. Ann., **115**, 207 (1860).
18. W. Muthmann, E. Schröder, Ber., **33**, 1765 (1900).
19. A. Lodzinska, B. Racka, Roczn. chem., **35**, 1187 (1961).
20. K. Huttner, S. Knappe, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **190**, 27 (1930).
21. Неорганические синтезы. Сборник, ИЛ, 1951, II, 180.
22. F. W. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2319 (1926).
23. A. C. Cameron, E. W. Davy, Chem. News., **44**, 63 (1881).
24. R. Huls, M. Renson, Bull. Chim. Belges, **66**, 265 (1957).
25. A. Lodzinska, Roczn. chem., **34**, 825 (1960).
26. L. Birckenbach K., Huttner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **190**, 38 (1930).
27. L. Birckenbach, K. Huttner, Там же, **190**, 1 (1930).
28. В. Ф. Торопова, Ж. неорг. химии, **1**, 243 (1956).
29. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Там же, **5**, 1973 (1960).
30. А. М. Голуб, О. Е. Андрейченко, Там же, **7**, 549 (1962).
31. A. Rosenheim, M. Pritze, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **63**, 275 (1909).
32. А. М. Голуб, Ж. неорг. химии, **4**, 1577 (1959).
33. G. Spacu, C. G. Macarovici, Bull. Soc. Stiinte Cluj, **6**, 95 (1931).
34. G. Spacu, R. Ripan, Там же, **4**, 3 (1928).
35. S. M. Nelson, Proc. Chem. Soc., **1961**, 372.
36. G. Spacu, V. Armeanu, Bull. Soc. Stiinte Cluj, **5**, 294 (1930).
37. G. Spacu, C. G. Macarovici, Там же, **5**, 169 (1930).
38. G. Spacu, V. Armeanu, Там же, **6**, 64 (1931).
39. G. Spacu, C. G. Macarovici, **6**, 401 (1932).
40. В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, Ж. неорг. химии, **9**, 2675 (1964).
41. A. Turco, C. Pecile, M. Nicolini, J. Chem. Soc., **1962**, 3008.
42. А. М. Голуб, Г. Б. Померанц, Ж. неорг. химии, **4**, 769 (1959).
43. А. М. Голуб, Науч. докл. высшей школы. Хим. и хим. техн., **4**, 685 (1958).

* За время подготовки статьи к печати появились новые сообщения. Об ИК спектрах $\text{trans-[MA}_4(\text{NeSe})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn}$; A — молекула диметилформамида), а также соединений $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SeCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAg}(\text{SeCN})_2$ сказано в⁹². ИК спектры некоторых неорганических селеноцианатов и обзор по ним приведены в⁹³. Теоретический (полуэмпирический) анализ ИК спектров селеноцианатных комплексов дан в^{94, 95}.

44. A. Lodzinska, *Studia Soc. Scient. torunensis*, **B3**, № 4, 53 (1961).
45. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Г. Б. Померанц, *Ж. неорг. химии*, **10**, 344 (1965).
46. А. М. Голуб, *Укр. хим. ж.*, **19**, 467 (1953).
47. А. М. Голуб, *ЖОХ*, **26**, 1837 (1956).
48. К. Б. Яцимирский, *ДАН*, **77**, 819 (1951).
49. K. H. Lieser, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **292**, 114 (1957).
50. K. H. Lieser, Там же, **304**, 296 (1960).
51. K. Hellwig, Там же, **25**, 157 (1900).
52. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, *ДАН*, **138**, 601 (1961).
53. A. Swinarski, A. Lodzinska, M. Sacha, K. Bieniak, *Roczn. chem.* **33**, 899 (1959).
54. A. Swinarski, A. Lodzinska, Там же, **32**, 1053 (1958).
55. A. Lodzinska, H. Cichoska, Там же, **34**, 297 (1960).
56. Я. Н. Саука, А. Ю. Карклинь, *Кристаллография*, **6**, 775 (1961).
57. А. М. Голуб, Ю. Е. Косматый, *Ж. неорг. химии*, **4**, 1347 (1959).
58. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Там же, **7**, 1012 (1962).
59. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, *ДАН*, **141**, 851 (1961).
60. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, *Ж. неорг. химии*, **7**, 1265 (1962).
61. А. В. Аблов, Н. М. Самусь, *ДАН*, **133**, 1327 (1960).
62. J. W. Clarke, *Ber.*, **11**, 1325 (1878).
63. W. Peters, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **77**, 182 (1912).
64. A. Minozzi, *Atti Instit. Veneto*, **69**, 456 (1909, 1910); *Gmelin*, **68**, 212 (1940).
65. E. Billow, *Ztschr. Kryst.*, **50**, 494 (1912).
66. А. М. Голуб, Наукові записки Київського університету, збірник хімічного факультету, № 8, 13 (1957).
67. А. М. Голуб, *Ж. неорг. химии*, **1**, 2517 (1956).
68. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Там же, **6**, 140 (1961).
69. В. В. Скопенко, *Вісник Київського університету, серія астрономії, фізики, хімії*, **4**, вип. 1, 81 (1961).
70. О. Е. Андрейченко, *Укр. хим. ж.*, **30**, 1255 (1964).
71. В. В. Скопенко, А. И. Брусилонец, Там же, **30**, 24 (1964).
72. A. Rosenheim, R. Cohn, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **27**, 280 (1901).
73. В. В. Скопенко, Диссертация, Киев, 1962.
74. D. H. Hume, D. D. Ford, G. S. Cave, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5323 (1951).
75. А. М. Голуб, Л. И. Романенко, В. М. Самойленко, *Укр. хим. ж.*, **25**, 50 (1959).
76. А. М. Голуб, Там же, **19**, 210 (1953).
77. M. Lehne, *Bull. Soc. chim. France*, **1951**, 76.
78. S. Fronaues, *Acta chem. scand.*, **7**, 21 (1953).
79. Л. М. Кульберг, А. К. Горлинский, *ЖОХ*, **9**, 1707 (1939).
80. M. Oudinot, F. Gallais, *C. r.*, **236**, 373 (1953); *C. A.*, **49**, 13816 (1955).
81. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, *Усп. химии*, **22**, 3 (1953).
82. Э. К. Юхно, М. А. Порай-Кошиц, *Кристаллография*, **2**, 239 (1957).
83. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, *Изв. Сект. платины и др. благород. металлов*, **26**, 235 (1951).
84. W. Kondratjew, O. Setkina, *Phys. Ztschr. Sowjetunion*, **9**, 279 (1936).
85. P. Spacu, *Bull. Soc. chim. France*, (5), **3**, 2074 (1936).
86. H. W. Morgan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 367 (1961).
87. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, T. E. Haas, *Inorg. chem.*, **1**, 565 (1962).
88. C. Pecile, A. Tureo, G. Pizzolotto, *Ricerca Scient.*, **1**, 247 (1961).
89. E. Frasson, A. Turco, C. Panattoni, *Gazz. chim. ital.*, **91**, 750 (1961).
90. J. W. Jeffery, *Nature*, **159**, 610 (1947).
91. Г. В. Цинцадзе, М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцишкіна, *Ж. струк. химии*, **5**, 148 (1964).
92. Ю. Я. Харитонов, Г. В. Цинцадзе, *Ж. неорг. химии*, **10**, 35 (1965).
93. Ю. Я. Харитонов, В. В. Скопенко, Там же, **10**, 1803 (1965).
94. Ю. Я. Харитонов, Г. В. Цинцадзе, М. А. Порай-Кошиц, *ДАН*, **60**, 1351 (1965).
95. Ю. Я. Харитонов, Г. В. Цинцадзе, *Ж. неорг. химии*, **10**, 1191 (1965).

Киевский ордена Ленина
государственный университет
им. Т. Г. Шевченко