

УДК 546.151

НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
СОЕДИНЕНИЯХ ИОДА*М. Дратовски и Л. Пачесова*

## 1. Введение

Систематические исследования кислородсодержащих соединений иода проводятся на протяжении последних 150 лет. Тем не менее они изучены далеко не полностью. Эти соединения в значительной мере отличаются от соединений остальных галогенов по своему составу, природе связи, устойчивости и другим свойствам. По сравнению с хлором и бромом для иода характерно большее число соединений, что соответствует возрастающей устойчивости связи галоген — кислород.

В твердом состоянии известны следующие устойчивые соединения:  $I_2O_4$ ,  $I_4O_9$ ,  $I_2O_5$ ,  $HI_3O_8$ ,  $HI_3O_8$ ,  $IO_3$ ,  $HI_3O_8$ ,  $HI_3O_8$ ,  $HI_3O_8$ ,  $HI_3O_8$  и соли приведенных кислот. Кроме того, известны также некоторые полииодаты другого состава, чем тот, который соответствует трииодноватой кислоте  $HI_3O_8$ . Помимо окисла состава  $IO_3$ , существуют также соли, содержащие шестивалентный иод, которые по своему составу отвечают гипотетической кислоте  $H_2IO_4$  или  $H_2I_2O_7$ . В литературе описан ряд солей — производных двуиодной кислоты  $H_4I_2O_9$ , существование которой в свободном состоянии оспаривается, а также соли гипотетической мезоиодной кислоты  $H_3IO_5$ .

Сведения о кислородсодержащих соединениях пятивалентного иода, а также о низших окислах иода приведены в ряде известных сборников и монографий по неорганической химии. Менее изучены соединения шести- и семивалентного иода. В то время как ортоиодная  $H_5IO_6$  и метаиодная  $HI_4O_7$  кислоты и иоднокислые соли различного состава (производные кислот  $H_5IO_6$ ,  $H_3IO_5$ ,  $HI_4O_7$  и  $H_4I_2O_9$ ) являются давно известными соединениями, существование трииодной кислоты  $HI_3O_8$  — одного из продуктов термического разложения ортоиодной кислоты, было доказано лишь в последнее время. Недавно был выделен в качестве продукта термического разложения иодной кислоты в вакууме окисел состава  $IO_3$ . Интересные результаты были получены также при изучении термического разложения иоднокислых солей. Эти исследования привели к открытию солей вышеупомянутой трииодной кислоты и некоторых соединений шестивалентного иода. Последние соединения, содержащие иод в несбыточном валентном состоянии, также имеют характер солей. Подоб-

ного рода соединения полностью отсутствуют у более легких гомологов иода.

В результате исследований термического разложения иодной кислоты и иоднокислых солей, которые проводятся в последние годы, были получены весьма важные данные с химии соединений иода. Этому вопросу отведена значительная часть настоящего обзора.

## 2. Низшие окислы иода

Окисел эмпирического состава  $I_2O_4$  образуется в виде желтого порошка при нагревании иодноватой кислоты с концентрированной серной кислотой в ходе разложения первично образующегося сульфата  $(IO)_2SO_4$  водой<sup>1-3</sup>. Данный окисел мало растворим в воде и в органических растворителях. При повышенной температуре под действием воды он подвергается реакции диспропорционирования, в результате которой образуются иодноватая кислота и иод. При более высоких температурах  $I_2O_4$  разлагается с образованием иодноватого ангидрида и элементарного иода<sup>4</sup>.

Окисел  $I_2O_4$  часто рассматривают как соединение иода смешанной валентности (трех- и пятивалентного иода). Это вещество является диамагнитным<sup>5</sup> и поэтому его нельзя представить себе в виде мономера  $IO_2$ . Его следует рассматривать как димер  $I_2O_4$  или же как полимер  $(IO_2)_x$ . На основании анализа ИК спектров<sup>6,7</sup> можно заключить, что структура этого окисла в твердом состоянии состоит из цепи групп  $-O-I-O-$  —  $I-O-$ , с которой связана сетка анионов  $IO_3^-$ . Представление<sup>8</sup> о существовании в кристаллической решетке простых катионов иодида и отдельных молекул  $(IO) + (IO_2)^-$  оказалось неверным.

Группы иодида входят в состав некоторых других соединений иода, прежде всего солей (особенно сульфатов, селенатов и нитратов)<sup>9,10</sup>.

Окисел состава  $I_4O_9$  образуется под действием озона на иод (в газовой фазе при  $50^\circ$  или в растворе хлороформа, а также четыреххлористого углерода) в виде желтого продукта<sup>3,11-13</sup>. По аналогии с другими солями трехвалентного иода этот окисел обычно рассматривают<sup>14</sup> как иодноватокислый иод  $I(IO_3)_3$ .

## 3. Соединения пятивалентного иода

Иодноватая кислота  $HIO_3$  — наиболее устойчивая кислородсодержащая кислота иода. Наряду с иодноватокислыми солями и иодноватым ангидридом она известна уже с первой половины прошлого века (Дэйви, 1815 г.). С тех пор соединения пятивалентного иода являются предметом подробного изучения многих авторов.

В основу методов синтеза иодноватой кислоты положены реакции, в результате которых иод окисляют различными реагентами (например, азотной кислотой, хлором, путем электролиза и т. п.) или вытесняют иодноватую кислоту другими кислотами из ее солей. Иодноватокислые соли получают в результате реакций нейтрализации или же при окислении иода в щелочной среде. Иодноватый ангидрид  $I_2O_5$  можно приготовить путем непосредственного взаимодействия составляющих элементов при повышенной температуре или дегидратацией иодноватой кислоты (см. ниже).

Наряду с простыми иодноватокислыми солями известны другие производные иодноватой кислоты, а именно ряд двойных солей, а также соли, содержащие комплексный катион. В случае комплексных соединений, в которых иодноватокислые анионы выступают в качестве аддендов,

исследовались методы приготовления и свойства кислот  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{IO}_3)_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{IO}_3)_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{IO}_3)_2]$  и их солей<sup>15</sup>. Эти соединения были получены в результате реакции четыреххлористого олова (или гексахлоростанната калия) с иодноватой кислотой (или с иодноватокислыми солями щелочных металлов) в кислой среде, с последующей их кристаллизацией из раствора. Аналогичным образом были выделены и исследованы соединения четырехвалентных титана<sup>16</sup>, свинца<sup>17</sup>, марганца<sup>18</sup> и урана<sup>19</sup>. В случае ниобия и тантала описаны соединения, в которых координационное число иода равно 6. Эти соединения можно представить<sup>20</sup> формулами  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HIO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{HIO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Из соединений, содержащих комплексный катион, были изучены некоторые иодноватокислые соли гексааммоний кобальта (II), например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>21</sup>, гексааммоний кобальта (III), например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{IO}_3)_3 \cdot 3\text{HIO}_3$ , иодноватокислые соли гексааммоний платины (IV), тетрааммоний платины (II) и тетрааммоний палладия (II)<sup>22, 23</sup>. Доказательство существования некоторых простых иодноватокислых солей, их гидратов и в особенности ряда двойных соединений было получено при изучении многокомпонентных систем методом растворимости при различных температурах. Изученные системы приведены в табл. 1.

Иодноватая кислота известна в двух модификациях:  $\alpha$  и  $\beta$ . Обе модификации кристаллизуются в ромбической системе и отличаются лишь соотношением кристаллографических осей. Изучению структуры этого соединения посвящено несколько ранних работ<sup>50-52</sup>. Позднее интерес большинства авторов был направлен на исследование одной лишь  $\alpha$ -модификации<sup>53-58</sup>. Исследуемая структура представляет собой агрегаты молекул, взаимно связанных водородными мостиками, которые содержат группы  $\text{IO}_3$  в виде деформированных октаэдров. В элементарную ячейку входят 4 молекулы  $\text{HIO}_3$ . Наличие связей  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  было подтверждено также методом дифракции нейтронов<sup>59</sup>.

Изучению структуры иодатов, в первую очередь солей щелочных металлов, посвящено несколько работ<sup>51-53, 60-66</sup>. Эти вещества относят обычно к соединениям, для которых является характерной решетка перовскита, где иод имеет координационное число, равное 6. К числу соединений типа перовскита относятся иодноватокислые калий, рубидий, цезий и аммоний. Установлено, что с возрастающим атомным номером катиона увеличивается длина ребра решетки. Наличие кристаллической решетки типа перовскита было установлено для этих соединений также методом ЯМР<sup>67</sup>. Невыясненной осталась структура иодноватокислого натрия. Некоторые авторы полагают, что в этом случае имеет место структура анти-перовскитового типа<sup>53, 61, 65</sup>. Для ряда других иодатов, в частности иодноватокислых серебра, меди, кальция, бария, радия и алюминия, в литературе приведена только система, в которой они кристаллизуются<sup>51, 52, 60, 68-72</sup>. Более подробно изучена структура иодноватокислого церия (IV)<sup>73, 74</sup>. Соединения пентавалентного иода, структура которых исследовалась рентгенографическим путем, приведены в табл. 2.

Строение иодноватой кислоты, так же как и ее солей, изучали с применением ряда физических методов (главным образом методов спектральных и магнитных) как в твердом состоянии, так и в растворе. Характер спектров комбинационного рассеяния и ИК спектров согласуется с представлением, что в твердом состоянии и в сильно концентрированных растворах имеет место полимеризация молекул  $\text{HIO}_3$ <sup>75-90</sup>. Обычно предполагают наличие тримеров  $(\text{HIO}_3)_3$ , но в литературе<sup>91</sup> обсуждается также возможность существования полимеров типа  $\text{H}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$  и др. Степень полимеризации понижается, как правило, с уменьшающейся концентрацией кислоты в растворе. В разбавленных растворах существуют про-

ТАБЛИЦА 1

## Равновесные системы соединений пентавалентного иода

Равновесная система	Соединения, образующиеся в системе	Ссылки на литературу
1	2	3
$\text{HIO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}(\text{IO}_3)_2$ ; $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$	24
$\text{HIO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{HIO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	25
$\text{I}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$	$2\text{HIO}_3 \cdot 3\text{HF}$	26
$\text{I}_2\text{O}_5 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$		27
$\text{I}_2\text{O}_5 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; $\text{KH}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27
$\text{NaIO}_3 - \text{HIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$	28
$\text{NaIO}_3 - \text{I}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{I}_2\text{O}_5$ ; $\text{NaIO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	28
$\text{NaIO}_3 - \text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaIO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	29
	$2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaI} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (15; 10 $\text{H}_2\text{O}$ )	30
	$3\text{NaIO}_3 \cdot 4\text{NaI} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	31
	$2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (15; 10 $\text{H}_2\text{O}$ )	30
	$2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaBr} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (10 $\text{H}_2\text{O}$ )	30, 42
		32
	$2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaNO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34, 35
		36
	$\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $\text{NaIO}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{SO}_4$	37
		38
		39
		40
	$\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ ; $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$	28, 41
		32
		42
		31, 43
		44
		36
		32
		45
	$\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ ; $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot \text{HIO}_3$	28, 46
	$\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$	47
		47
	$\text{AgIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$	32
	$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4 $\text{H}_2\text{O}$ ); $\text{NaIO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 $\text{H}_2\text{O}$ )	48
	$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	44
	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	44
	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49

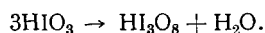
стые анионы  $\text{IO}_3^-$ . Фонтейн<sup>92</sup> предполагает также наличие молекул псевдокислоты  $\text{HO}-\text{IO}_2$ . Изучение спектров иодатов<sup>81, 83, 93-107</sup> позволяет прийти к выводу о симметричном строении анионов  $\text{IO}_3^-$  в форме пирамиды. Молекула иодноватого ангидрида  $\text{I}_2\text{O}_5$  также построена симметричным образом: две группы  $\text{IO}_2$  связаны посредством атома кислорода<sup>108</sup>. В соответствии с приведенными представлениями о строении молекулы иодноватой кислоты и аниона находятся также результаты измерения магнитной восприимчивости<sup>109-119</sup>. Исследования других свойств иодноватой кислоты и определение некоторых физических постоянных подчинялись, главным образом, стремлению доказать наличие полимеризации молекул в концентрированных растворах<sup>120-137</sup>.

ТАБЛИЦА 2

## Результаты рентгенографического исследования структуры соединений пятивалентного иода

Состав соединения	Кристаллографическая система	Параметры решетки, Å	Число молекул в элементарной ячейке	Межатомные расстояния	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
$\text{HIO}_3$	ромб.	$a = 5,520$ $b = 5,855$ $c = 7,715$	4	$\text{I}-\text{O}: 1,80-2,90$ $\text{O}-\text{O}: 2,78$ $\text{H}-\text{O}-\text{H}: 2,68$	50, 53, 54, 55 57, 58, 59
$3\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	монокл.	$a:b:c =$ $0,901:1:$ $:0,891$ $\beta = 112^\circ 53'$			154
$\text{LiIO}_3$	гексагон.	$a = 5,469$ $c = 5,155$ (4,05)	2	$\text{Li}-\text{O}=\text{I}-\text{O}=2,33$	61
$\text{NaIO}_3$	ромб.	$a = 5,75$ $b = 6,37$ $c = 8,10$	4	$\text{I}-\text{O} = 1,80; 2,84$ (2,05; 2,08; 3,18)	53, 65, 66
$\text{KIO}_3$			4		60, 63, 64, 67, 69
$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	монокл.				51, 52
$\text{KH}_2(\text{IO}_3)_3$	трикл.				51, 52
$\text{CsIO}_3$					53, 67
$\text{NH}_4\text{IO}_4$	куб. или ромб.?	$a = 6,41$ $b = 6,38$ $c = 9,25$			62, 65
$\text{AgIO}_3$	ромб.				60
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	монокл.				68
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	трикл.				68
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	монокл.				68
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	монокл.	$a = 7,18$ $b = 11,38$ $c = 7,32$ $\beta = ?$			69
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ромб.				51, 52
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	монокл.				70
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	трикл.				70
$\text{Al}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	тригон.				72
$\text{Ce}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	монокл.	$a = 9,57$ $b = 14,92$ $c = 8,00$ $\beta = 97^\circ 35'$	4		73, 74

Путем термического разложения некоторых гидратированных иодатов удалось выделить ряд более бедных водой гидратов или безводных солей и установить пределы их устойчивости<sup>105, 106, 138-150</sup>. В результате дегидратации иодноватой кислоты при повышенной температуре<sup>151, 152</sup> образуется трииодноватая кислота  $\text{HI}_3\text{O}_8$  согласно схеме:



Эту кислоту можно получить также путем перекристаллизации иодноватой кислоты из концентрированной азотной кислоты. Некоторые авторы<sup>153-156</sup> приписывают этому соединению формулу  $3\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При изучении ИК спектров в молекуле  $\text{HI}_3\text{O}_8$  были обнаружены кислородные мостики<sup>91, 157</sup>. Существование других переходных гидратов, как, например,

$2\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , не подтвердилось. Согласно некоторым данным дегидратация иодноватой кислоты протекает непосредственно с образованием иодноватого ангидрида<sup>158, 159</sup>. Были обнаружены<sup>160</sup> некоторые различия в протекании процессов дегидратации  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{HIO}_3$ .

При нагревании эквимольной смеси иодноватокислого калия (или рубидия) и иодноватого ангидрида в запаянной ампуле при  $170^\circ$ , а также путем дегидратации солей типа  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$  могут быть получены<sup>161</sup> соли трииодноватой кислоты  $\text{KI}_3\text{O}_8$  и  $\text{RbI}_3\text{O}_8$ . Однако образования трииодноватокислого калия при термическом разложении  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  не наблюдалось<sup>162</sup>. В этом случае образуется лишь смесь иодата и иодноватого ангидрида.

Строение кислых иодатов и связанная с этим вопросом проблема полимеризации иодноватой кислоты и иодатов остались пока не выясненными. Кислые иодаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}(\text{IO}_3)_2$  и  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$  можно получить кристаллизацией из водного раствора эквимольной смеси иодата и иодноватой кислоты. Согласно ранним представлениям, их можно рассматривать<sup>162-165</sup> как двойные соединения общей формулы  $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  или  $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ . Существование таких соединений находит подтверждение на диаграммах состояния многокомпонентных систем (см. табл. 1). Исходя из поведения иодноватой кислоты в растворе, ее димер часто считают двухосновной кислотой. В связи с этим в растворе предполагают<sup>77, 92, 122, 135, 166</sup> наличие аниона  $\text{I}_2\text{O}_6^{2-}$ . В других работах существование такого аниона отрицают<sup>167, 168</sup>. Путем термического разложения некоторых гидроиодатов были получены также полииодаты типа  $\text{K}_2\text{H}_2\text{I}_6\text{O}_{17}$  и  $\text{K}_2\text{I}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В этих соединениях методом ИК спектроскопии также было доказано<sup>157</sup> наличие мостиков  $\text{I}-\text{O}-\text{I}$ . В табл. 3 приведены соединения пентавалентного иода, строение которых изучали спектральными методами.

ТАБЛИЦА 3

Спектральные исследования соединений пентавалентного иода

Соединение	Спектральный метод *	Ссылки на литературу	Соединение	Спектральный метод *	Ссылки на литературу
$\text{I}_2\text{O}_5$	ИК	108, 157	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ИК	105, 106
$\text{HIO}_3$	ИК	86, 104, 157	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	КС	100
	КС	75-88, 92, 95	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	} ИК	105, 106
$\text{HI}_3\text{O}_8$	КС	91	$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$		105, 106
$\text{LiIO}_3$	ИК	105	$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$		105, 106
	КС	77, 81	$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$		104, 105, 106
$\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ИК	105, 157	$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$		104, 105, 106
	КС	98	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	} ИК	104, 105, 106
$\text{KIO}_3$	ИК	7, 105, 157	$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$		104
	КС	83, 84, 95	$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$		104
	рент. сп.	99	$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$		104
	погл.				
$\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$	КС	77	$\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$	} ИК	104
	ИК	104	$\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$		104
$\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3$ ( $\text{M}^{\text{I}}$ = щел. металл)	ИК	97, 104, 106	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$		7, 104
	КС	77, 94, 96, 103, 107	$\text{K}_2\text{Pb}(\text{IO}_3)_6$		104
	УФ	101, 102, 137	$\text{K}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$		104
$\text{AgIO}_3$	ИК	104, 105, 106			
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ИК	105, 106			
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ИК	105, 106			

\* УФ — спектры поглощения в ультрафиолетовой области; ИК — инфракрасные спектры; КС — спектры комбинационного рассеяния света.

К соединениям пентавалентного иода относится также оксидифтористый иод  $\text{IO}_2\text{F}$ . Это соединение можно получить<sup>169</sup> действием иодноватого ангидрида на фтористый иод (V) или действием фтора на иодноватый ангидрид в среде безводного фтористого водорода<sup>170</sup>.  $\text{IO}_2\text{F}$  проявляет стремление к образованию комплексных соединений, например комплексного арсената  $\text{IO}_2[\text{AsF}_6]$ .

#### 4. Окисел $\text{I}_2\text{O}_7$

Существование окисла  $\text{I}_2\text{O}_7$  в свободном состоянии нельзя считать твердо доказанным. В результате многочисленных попыток синтеза этого вещества были получены соединения, обладающие другим составом. По ошибке принимали за окисел  $\text{I}_2\text{O}_7$  — продукт реакции иода с кислородом или озоном под действием тихого разряда<sup>171</sup>, продукт реакции иода с хлорным ангидридом<sup>172, 173</sup> или даже продукт взаимодействия иода с иодноватой кислотой<sup>174</sup>. Иодный ангидрид не удалось получить также путем термического разложения иодной кислоты при различных температурах как на воздухе, так и в вакууме<sup>175</sup>. В результате дегидратации ортоиодной кислоты газообразным фтором<sup>176</sup> образуется лишь метаиодная кислота  $\text{HIO}_4$ , но не иодный ангидрид. Даже метаиодную кислоту не удалось полностью дегидратировать фтором в среде безводного фтористого водорода. В результате этой реакции образуется<sup>172</sup> оксидифтористый иод (VII)  $\text{IO}_3\text{F}$ . Наиболее успешной оказалась, по-видимому, попытка<sup>177</sup> дегидратировать иодную кислоту в 65%-ном олеуме. Состав полученного сильно реакционноспособного соединения (оранжевого цвета) мало отличается от элементарного состава окисла  $\text{I}_2\text{O}_7$ .

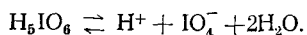
#### 5. Иодная кислота

В литературе известны четыре твердых гидрата иодного ангидрида:  $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_5\text{IO}_6$  — ортоиодная кислота),  $3\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$  — трииодная кислота),  $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$  — двуиодная кислота) и  $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HIO}_4$  — метаиодная кислота).

а. *Ортоиодная кислота*  $\text{H}_5\text{IO}_6$  известна уже примерно 130 лет, и методы ее приготовления и основные химические свойства приведены в известных монографиях. Эту кислоту можно приготовить путем электролиза<sup>178</sup> или вытеснением ее из иоднокислых солей действием сильных кислот (в частности с применением азотной<sup>179</sup> и хлорной<sup>180</sup> кислот). Ортоиодная кислота служит исходным соединением при получении всех более бедных водсй гидратов окисла  $\text{I}_2\text{O}_7$ . Для этой цели используют, как правило, термическое разложение ортоиодной кислоты при обычном давлении или в вакууме.

Иодную кислоту можно представить как ортокислоту  $\text{H}_5\text{IO}_6$  или как дигидрат метаиодной кислоты  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вторая формула была предложена на основании магнитных измерений<sup>181</sup>, согласно которым найденная на опыте магнитная восприимчивость иодной кислоты ( $\chi = -71,4 \cdot 10^{-6}$ ) близка к значению, вычисленному для дигидрата  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\chi = -77,7 \cdot 10^{-6}$ ) и несколько отличается от величины, вычисленной для ортокислоты  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ( $\chi = -55,7 \cdot 10^{-6}$ ). Авторы, которые изучали дегидратацию иодной кислоты в безводном пиридине<sup>182</sup>, также считают иодную кислоту дигидратом метаиодной кислоты. Однако структурные измерения указывают на то, что более правильно считать пентагидрат окисла  $\text{I}_2\text{O}_7$  ортокислотой. Из спектров комбинационного рассеяния иодной кислоты в твердом состоянии следует октаэдрическая симметрия группы  $\text{IO}_6$ . В спектре водного раствора иодной кислоты 4 линии совпадают с частотами метапер-

иодатового аниона  $\text{IO}_4^-$  и 3 линии отвечают недиссоциированным молекулам  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . Поэтому автор<sup>183</sup> полагает, что ортокислота в растворе подвергается дегидратации по следующей схеме:

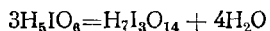


В спектрах поглощения иодной кислоты в ИК области также можно выделить<sup>184</sup> четкие полосы при 2900 и 2200  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие группам  $\text{OH}$ , и в области 1100—1300  $\text{см}^{-1}$  полосы, отвечающие группам  $\text{I—OH}$ , тогда как отсутствуют полосы при 3400  $\text{см}^{-1}$ , типичные для молекул воды.

Октаэдрическое строение аниона  $\text{IO}_6^{5-}$  следует также из найденной структуры ортоиодной кислоты<sup>185, 186</sup>. Это соединение кристаллизуется в моноклинной системе с несколько деформированными октаэдрами кислорода, расположенными вокруг центрального атома иода. Ввиду того, что выводы, основанные на непосредственном определении структуры спектральным и рентгенографическим методами, следует считать более достоверными, чем заключения, вытекающие из магнитных измерений и опытов по дегидратации, можно полагать, что для пентагидрата окисла  $\text{I}_2\text{O}_7$  является правильной формула  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , то есть это соединение следует считать ортокислотой.

Нагреванием при атмосферном давлении ортоиодная кислота теряет воду и переходит в трииодную и затем в метаиодную кислоты. При температуре выше 170° она подвергается более глубокому разложению на иодноватый ангидрид<sup>187</sup>. Термическое разложение этой кислоты в вакууме протекает несколько сложнее (см. ниже).

б. *Трииодная кислота*  $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$  образуется<sup>187</sup> в качестве первичного продукта дегидратации в результате термического разложения ортоиодной кислоты в температурном интервале 121—130°. Это соединение было открыто при попытке воспроизвести получение двуиодной кислоты по Партингтону и Балу<sup>188</sup>. Существование трииодной кислоты было доказано термогравиметрическим, тензиметрическим и рентгенографическим методами<sup>187</sup>. Понижение веса образца, наблюдаемое при термгравиметрическом изучении процесса дегидратации нескольких препаратов ортоиодной кислоты (приготовленных тремя различными методами), является всегда меньшим, чем соответствовало бы образованию двуиодной кислоты. Вместо ожидаемых 1,5 моля воды, соответствующих образованию двуиодной кислоты, найденное понижение веса при дегидратации составляет 1,33 моля воды на 1 моль исходной кислоты. Поэтому реакцию дегидратации можно представить уравнением:



Образование трииодной кислоты подтвердилось также при дегидратации, которую проводили в вакууме на спиральных кварцевых термовесах при 60°. Тензиметрические измерения, проведенные Гауптманом<sup>187</sup>, позволяють отвергнуть неправильные выводы Партингтона и Бала<sup>188</sup> о существовании двуиодной кислоты  $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ . Измерения последних авторов оказались недостаточно подробными, поскольку ими не приведены экспериментальные точки в области, важной для решения вопроса, принадлежит ли излом на тензиметрической кривой тому или другому составу ( $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$  или  $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ ).

в. *Двуиодная кислота*  $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ . Существование двуиодной кислоты в твердом состоянии отмечено лишь в двух работах. Первой из них является уже упомянутая работа Партингтона и Бала<sup>188</sup>, в которой были



проведены тензиметрические измерения. Как мы уже отмечали, результаты, полученные этими авторами, позднее опроверг Гауптман<sup>187</sup>.

Выделение двуиодной кислоты из водного раствора описали Рипанова и Дука<sup>189</sup>. Кислоту вытесняли из двуиоднокислого бария под действием серной кислоты или же из серебряной соли действием хлористого водорода. Выделение кислоты проводили кристаллизацией из полученного раствора. Авторы предполагают также образование двуиодной кислоты в растворе, в котором присутствуют ортоиодная и метаноиодная кислоты в отношении 1:1. Исходя из кондуктометрических измерений, авторы полагают, что эта кислота должна образоваться при введении двуокиси углерода в раствор ортоиодной кислоты. При этом двуиодная кислота должна выпадать из раствора, поскольку она примерно в 60 раз менее растворима, чем ортокислота. Однако Гауптману<sup>187</sup> не удалось воспроизвести эти крайне недостоверные данные.

г. *Метаноиодная кислота*  $\text{HIO}_4$  впервые была получена<sup>190</sup> путем дегидратации ортоиодной кислоты при пониженном давлении при  $100^\circ$ . Позже образование этой кислоты подтвердили также и другие авторы, которые исследовали термическое разложение ортокислоты на воздухе<sup>188, 191</sup> в температурном интервале  $140\text{--}170^\circ$  и в вакууме<sup>192</sup> при  $80^\circ$ . Кроме того, было показано, что продукт возгонки, образующийся в результате дегидратации ортокислоты при пониженном давлении, является метаноиодной кислотой. Доказательство было получено путем элементарного анализа и при сравнении рентгенограмм порошка продукта возгонки и метаноиодной кислоты<sup>191, 193</sup>.

Оба известных более бедных водой гидрата, то есть кислоты  $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$  и  $\text{HIO}_4$ , являются сильно гигроскопичными соединениями и поэтому под действием влаги воздуха мгновенно регидратируются в ортокислоту.

д. *Окисел*  $\text{IO}_3$ . При термическом разложении ортоиодной кислоты в вакууме в температурном интервале  $105\text{--}117^\circ$  имеют место два процесса: разложение и наряду с ним возгонка. На более холодных участках установки образуется налет, который, согласно ранним литературным данным, содержит только семивалентный иод и является, по всей вероятности, метаноиодной кислотой. На дне трубки разложения остается желтый продукт, содержащий формально шестивалентный иод. Состав этого продукта, следующий из результатов элементарного анализа, отвечает формуле  $\text{IO}_3$ . Характер рентгенограмм порошка также указывает на индивидуальное соединение  $\text{IO}_3$ . Линии рентгенограммы этого продукта сравнивали с данными для  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$  и  $\text{HI}_3\text{O}_8$ . Окисел  $\text{IO}_3$  образуется<sup>193</sup> также при термическом разложении более бедных водой гидратов иодного ангидрида ( $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$  и  $\text{HIO}_4$ ) в вакууме при  $115^\circ$ . Однако внешний вид продукта возгонки, который образуется в результате разложения этих соединений, отличается от вида продукта возгонки, полученного при разложении ортоиодной кислоты. Экспериментальные затруднения (главным образом значительная регидратация продукта возгонки под действием выделяющейся воды) не позволяют определить точный состав этого продукта и выяснить, образуется ли при разложении более бедных водой гидратов иодного ангидрида метаноиодная кислота или безводный окисел  $\text{I}_2\text{O}_7$ <sup>192</sup>.

## 6. Соли иодной кислоты

Иоднокислые соли были открыты<sup>194</sup> в 1833 г. при окислении смеси иода и раствора соды хлором. Окисление различных соединений иода хлором в щелочной среде является основным методом приготовления периодатов щелочных металлов. Из них иоднокислые соли других металлов получают путем обменного разложения в водной среде (осаждением). Почти все известные периодаты можно

распределить в зависимости от их состава на четыре группы: метапериодаты  $M^I IO_4$ , мезопериодаты  $M_3^I IO_5$  или  $M_2^I HIO_5$ , ортопериодаты  $M_2^I H_3 IO_6$ ,  $M_3^I H_2 IO_6$  и  $M_5^I IO_6$  и бипериодаты  $M_4^I I_2 O_9$ . В некоторых ранних работах<sup>175,195</sup> рассматриваются также иоднокислые соли иного состава, например  $M_3^I I_2 O_{11}$  и др. Вероятно, авторы выделили основные соли или даже смеси окислов металлов и соответствующих периодатов.

Исследования иоднокислых солей направлены главным образом на получение новых соединений и последующее изучение их строения и физических свойств. Ряд работ посвящен также исследованию их термического разложения.

Получению новых простых иоднокислых солей обычно сопутствовало подробное изучение тройной системы: окисел металла — иодный ангидрид — вода. Образование новых соединений в тройных системах устанавливали по кривой растворимости или при измерении рН и т. п. С помощью такого метода удалось значительно увеличить число известных простых и двойных периодатов лития<sup>196, 197</sup>, натрия<sup>198, 199</sup>, калия<sup>198, 200</sup>, бериллия<sup>201</sup>, магния<sup>202</sup>, кальция и бария<sup>203</sup>, свинца (II)<sup>204</sup>, меди (II)<sup>205</sup>, серебра<sup>206–208</sup>, кадмия<sup>209</sup>, железа (III)<sup>210</sup>, и обнаружить все иоднокислые соли соответствующих металлов, которые могут существовать в исследуемом диапазоне температур в присутствии водной среды. Изученные системы приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Равновесные системы соединений семивалентного иода

Равновесная система	Соединения, образующиеся в системе	Ссылка на литературу
$Li_2O-I_2O_7-H_2O$	$Li_5IO_6$ , $Li_3H_2IO_6$ , $Li_2H_3IO_6$ , $LiIO_4 \cdot H_2O$	196
$Li_2H_3IO_6-(NH_4)_2H_3IO_6-H_2O$	$NH_4LiHIO_5 \cdot 3 H_2O$	197
$NaIO_4-NaOH-H_2O$	$NaIO_4 \cdot 3 H_2O$ , $Na_2H_3IO_6$ , $Na_3H_2IO_6$	198
$Na_2H_3IO_6-(NH_4)_2H_3IO_6-H_2O$		199
$KIO_4-KOH-H_2O$	$K_4I_2O_9$ , $K_4I_2O_9 \cdot 9 H_2O$	198
$K_4I_2O_9 \cdot 9 H_2O-H_2O-(NH_4)_2H_3IO_6$	$KNH_4H_3IO_6$	200
$Be(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$	$Be_3(IO_6)_2 \cdot 12 H_2O$ ; $Be(IO_4)_2 \cdot 13 H_2O$	201
$Mg(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$	$Mg_2I_2O_9 \cdot 13 H_2O$ ; $Mg(IO_4)_2 \cdot 8 H_2O$	202
$Ca(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$	$Ca_3(IO_6)_2 \cdot 9 H_2O$ ; $Ca_2I_2O_9 \cdot 9 H_2O$ $Ca(IO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	203
$Ba(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$	$Ba_3(IO_6)_2 \cdot 2 H_2O$ ; $Ba_2I_2O_9 \cdot 6 H_2O$ $Ba(IO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	203
$Pb_3(IO_6)_2 \cdot H_2O-H_5IO_6-H_2O$	$Pb_2I_2O_9 \cdot 3 H_2O$	204
$Pb_3(IO_6)_2 \cdot H_2O-KOH-H_2O$	$Pb_4I_2O_{11} \cdot 5 H_2O$	204
$Cu(ClO_4)_2-NaIO_4-NaOH-H_2O$	$Cu_2HIO_6 \cdot 3 H_2O$ , $Cu_5(IO_6)_2 \cdot 5 H_2O$ $NaCu_2IO_6$	205
$Ag_2O-I_2O_7-H_2O$	$Ag_5IO_6$ , $Ag_3IO_6$ , $Ag_2HIO_5$ , $Ag_2H_3IO_6$ $AgIO_4$ , $AgIO_4 \cdot 2 H_2O$	206, 207 208
$Cd_3(IO_6)_2 \cdot 3,5 H_2O-H_5IO_6-H_2O$	$Cd(IO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ ; $Cd_2I_2O_9 \cdot 13 H_2O$	209
$Fe_2(SO_4)_3-KIO_4-H_2O$	$Fe_5(IO_6)_3$	210

Значительный интерес представляют те периодаты щелочных металлов и аммония, которые могут быть получены<sup>211</sup> из водных растворов (в первую очередь осаждением метанолом или кристаллизацией при 0°).

Это большей частью мезопериодаты, содержащие координационно пяти-валентный иод. Они малоустойчивы и легко переходят в соответствующие ортопериодаты с координационно шестивалентным иодом (табл. 5).

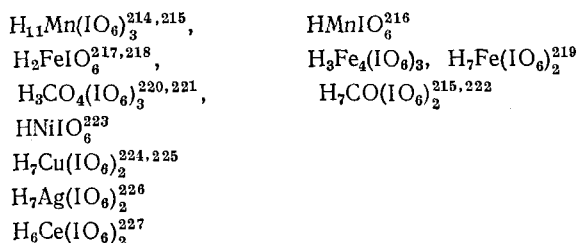
ТАБЛИЦА 5

## Метастабильные периодаты и их переход в стабильные соединения

Метастабильные	Стабильные
$\text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 8(4) \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_3\text{IO}_5 \cdot \text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{IO}_5 \cdot \text{Na}_2\text{HIO}_5 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HIO}_5$ $\text{KNH}_4\text{HIO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ $\text{Li}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{Li}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ $\text{KNH}_4\text{H}_3\text{IO}_6$

Однако некоторые ортопериодаты типа  $\text{M}_5\text{IO}_6$  (например,  $\text{Na}_5\text{IO}_6$ <sup>212, 213</sup>,  $\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$  и  $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ <sup>175, 203</sup>) можно приготовить лишь «сухим» путем, так как в контакте с водой они частично подвергаются гидролизу с образованием периодатов, содержащих меньшее количество металла по отношению к иоду.

В области получения новых периодатов особое место занимают исследования соединений, содержащих комплексный анион, в котором центральным атомом является атом металла более высокой валентности, а аддендами являются периодатные анионы. В качестве центральных атомов в этих соединениях встречаются  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{III}}$  и  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  (периодатные ионы стабилизируют малоустойчивую высшую степень окисления металла). В большинстве случаев были получены натриевые, калиевые и бариевые соли следующих гипотетических кислот:



Общий метод приготовления этих соединений<sup>228</sup> состоит в добавлении подходящего окислителя (например, гипохлорита или пероксодисульфата) к слабокислому раствору периодата щелочного металла и соответствующей соли металла, образующего центральный атом, и в последующем подщелачивании полученной смеси. Кристаллизацию комплексных солей можно в некоторых случаях вызвать добавлением спирта. Степень окисления центрального атома металла устанавливали методом титрования, применяя подходящий восстановитель, или измеряя магнитную восприимчивость. Эти соединения чаще всего окрашены и слегка растворимы в воде. Они более устойчивы в щелочной среде, но некоторые из них сохраняют стойкость и в кислой среде. Например, свободная кислота  $\text{H}_7\text{Co}(\text{IO}_6)_2$  является устойчивой в водном растворе и ее можно получить, пропуская раствор натриевой соли через подходящую катионообменную смолу.

В кислой среде более устойчивы другие комплексные соединения, имеющие характер гетерополиокислот. К этой группе соединений относят-

ТАБЛИЦА 6

## Результаты рентгенографического исследования структуры периодатов

Состав	Кристалло- графическая система	Параметры решетки, Å	Число молекул в элем. ячейке	Межатомные расстояния	Ссылки на лите- ратуру	Примечание
$\text{LiIO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	трикл.	$a = 6,13; \alpha = 93^\circ 28'$ $b = 9,43; \beta = 107^\circ 17'$ $c = 5,01; \gamma = 96^\circ 16'$	2		236	
$\text{Li}_2\text{H}_3\text{IO}_6$	гексагон.	$a = 5,31$ $c = 4,61$	1		236	
$\text{NaIO}_4$	тетрагон.	$a = 5,322$ $c = 11,93$	1		237	
$\text{KIO}_4$	тетрагон.	$a = 8,13$ $c = 12,63$			238	
$\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	трикл.	$a = 7,06; \alpha = 97^\circ 47'$ $b = 10,57; \beta = 121^\circ 30'$ $c = 7,56; \gamma = 81^\circ 55'$	1	$\text{I—I} = 2,7$	239, 240 241	$\left[ (\text{OH})\text{O}_3\text{I} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{IO}_3(\text{OH}) \right]^{4-}$
$\text{KNH}_4\text{H}_3\text{IO}_6$	монокл.	$a = 6,300; \beta = 76^\circ 14'$ $b = 15,19$ $c = 6,813$	4		242	
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$	гексагон.	$a = 6,88$ $c = 11,10$		$\text{I—O} = 1,93$	243, 244	октаэдры $\text{IO}_6^{5-}$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{IO}_4$	тетрагон.	$a = 8,77$ $c = 12,07$			245	
$\text{Al}(\text{IO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	куб.	$a = 15,42$	8		246	
$\text{Na}_3\text{KH}_3\text{Cu}(\text{IO}_6)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	монокл.	$a = 6,12$ $b = 14,84; \gamma = 97^\circ 38'$ $c = 25,18$	4	$\text{I—I} = 5,84$ $\text{Cu—I} = 2,92$	247	
$\text{AgIO}_4$	тетрагон.	$a = 5,37$ $c = 12,07$	4		245, 248	
$\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$	гексагон.	$a = 5,31$ $\alpha = 67^\circ 38'$	1		249, 250 251	
$\text{Ag}_2\text{HIO}_5$					252	
$\text{Na}_7\text{H}_4\text{Mn}(\text{IO}_6)_3$	ромб.	$a = 16,00$ $b = 19,57$ $c = 10,29$	4	$\text{I—Mn} = 2,97$ $\text{I—O} = 1,95$ $\text{Mn—O} = 1,90$	253, 254	

ся, в первую очередь, соединения иодной кислоты с пятиокисью ванадия<sup>229</sup>, ниобия и тантала<sup>20</sup>. В этих соединениях, содержащих комплексный анион, выступает в роли центрального атома иод, а аддендами являються кислород или кислородсодержащие анионы элементов пятой побочной подгруппы.

Помимо этих соединений хорошо известны иоднокислые соли с комплексным катионом, центральным атомом которого является атом металла с сильно выраженной комплексообразующей способностью, например,  $\text{Co}^{\text{III}}$ <sup>230-233</sup>,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ <sup>234, 235</sup>,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ <sup>23</sup>. В качестве аддендов выступают чаще всего молекулы  $\text{NH}_3$ , молекулы органических веществ, анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и др. Периодатные анионы, как правило, не входят в этих соединениях в координационную сферу.

Строение периодатов исследовалось рентгенографическим путем, особенно в случае периодатов щелочных металлов и серебра. Сводка опубликованных данных приведена в табл. 6<sup>236-254</sup>. Как видно, безводные иоднокислые соли относятся большей частью к тетрагональной системе. Они изоструктурны с шеелитом, и их анионы образуют тетраэдры, в то время как в структуре ортоиоднокислых солей анионы  $\text{IO}_6^{5-}$  упорядочены в форму октаэдра. Анионы дипериодатов составлены, как правило, также из двух октаэдров, у которых является общим одно ребро (то есть два кислородных атома).

С помощью спектральных методов было изучено также строение периодатов щелочных металлов и аммония. Измерение спектров в ИК области привело к некоторым неожиданным результатам. Оказалось, например, что строение некоторых соединений, которые раньше считали дипериодатами или ортопериодатами, отвечает мезопериодатам<sup>184, 211</sup>. Результаты этих измерений приведены в табл. 7. Несколько более систе-

ТАБЛИЦА 7

Состав периодатов, соответствующий результатам спектральных измерений

Периодаты	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
Мета-		$\text{NaIO}_4$	$\text{KIO}_4$	$\text{NH}_4\text{IO}_4$	$\text{RbIO}_4$	$\text{CsIO}_4$
Мезо-	$\text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_3\text{IO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_3\text{IO}_5 \cdot \text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{IO}_5 \cdot \text{Na}_2\text{HIO}_5 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HIO}_5$ $\text{LiNH}_4\text{HIO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{KNH}_4\text{HIO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Орто-		$\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_6\text{IO}_6 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{KNH}_4\text{H}_3\text{IO}_6$		

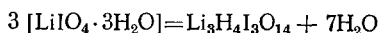
матически изучались ИК спектры периодатов серебра<sup>255</sup> и некоторых периодатов транзитных металлов<sup>215</sup>.

Строение периодатов определяли также на основании измерений магнитных свойств, в первую очередь магнитной восприимчивости<sup>256-259</sup>. Результаты этих измерений дали в ряде случаев возможность отличить комплексные соединения от простых.

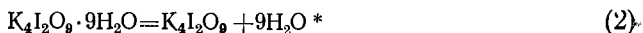
Тригидропериодаты аммония и серебра  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  обнаруживают при низких температурах аномальные значения диэлектрической постоянной. Это явление можно объяснить переходом в антиферроэлектрическую фазу при низких температурах<sup>244, 260-265</sup>.

## 7. Поведение иоднокислых солей при повышенной температуре

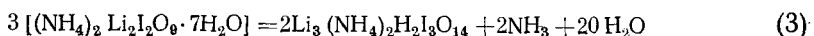
Термическое разложение периодатов различного состава сопровождается выделением воды, кислорода и иода (в некоторых случаях происходит выделение лишь одного или двух этих компонентов). В зависимости от состава исходных иоднокислых солей продуктами их термического разложения являются: частично дегидратированные периодаты, например<sup>197</sup>:



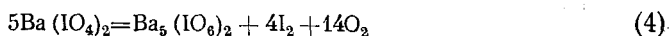
или полностью дегидратированные периодаты<sup>200</sup>:



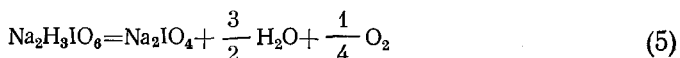
периодаты другого состава, например<sup>197</sup>:



или<sup>269</sup>:



соединения шестивалентного иода, например,<sup>270</sup>:



иодсватокислые соли<sup>199</sup>:

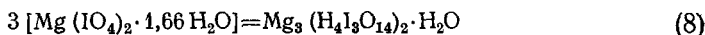


иодистые соли<sup>199</sup>:



При термическом разложении периодатов тяжелых металлов могут образоваться также окислы соответствующего металла<sup>271</sup> или металл в элементарном состоянии<sup>266, 268</sup>.

В то время как продукты, образующиеся в результате термического разложения периодатов согласно уравнениям (2), (4), (6) и (7), — это известные вещества и их образование в ходе приведенных реакций установлено давно, продукты, получающиеся в результате реакций (1), (3) и (5) были идентифицированы лишь в последние годы. Согласно уравнению (1), а также (3) при термическом разложении периодатов образуются иоднокислые соли, которые можно на основе их состава отнести к солям трииодной кислоты  $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ , полученной Гауптманом<sup>187</sup>. К этим полипериодам можно отнести также вещество, возникающее при частичной дегидратации иоднокислого магния<sup>202</sup>:



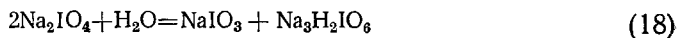
Поскольку до сих пор не было установлено строение трииодной кислоты и ее солей, невозможно объяснить факт, почему трииоднокислые соли образуются именно в результате разложения периодатов металлов с малым ионным радиусом ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Недавно наблюдали при термическом разложении иоднокислых солей образование соединений, содержащих шестивалентный иод. Эти вещества образуются при температурах вблизи 200° согласно уравнениям:

\* Нельзя считать однозначным решение вопроса, протекает ли дегидратация иоднокислого серебра  $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (которое чаще считают ортопериодатом  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ) по аналогичной реакции или с более глубоким разложением, сопровождающимся выделением кислорода<sup>266—268</sup>.

		Ссылки на ли- терату- ру
$\text{Li}_2\text{H}_3\text{IO}_6 = \text{Li}_2\text{IO}_4 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{O}_2$	(9)	272
$\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 = \text{Na}_2\text{IO}_4 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{O}_2$	(10)	270
$\text{Be}_3(\text{IO}_5)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_3\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(11)	273
$\text{Mg}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O} = 2[\text{MgIO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}] + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(12)	202
$\text{Ca}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(13)	274
$\text{Ba}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(14)	269
$2\text{Al}(\text{IO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{I}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 22 \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	(15)	275
$\text{Pb}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbIO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(16)	271
$2\text{Cd}_2\text{I}_2\text{O}_9 = 4\text{CdIO}_4 + \text{O}_2$	(17)	209

Продукты этих реакций, содержащие шестивалентный иод,— это вещества белого или желтого цвета. Большинство из них устойчиво в широком диапазоне температур (см. табл. 8). На воздухе в отсутствие влаги эти соединения устойчивы, но они реагируют с водой, образуя смесь иодноватокислых и иоднокислых солей. Например, соединение  $\text{Na}_2\text{IO}_4$  в воде диспропорционирует с образованием растворимого иодата и нерастворимого периодата <sup>270</sup> согласно уравнению (18):



#### 8. Доказательства химической индивидуальности соединений шестивалентного иода <sup>202, 209, 296–275</sup>

Хотя продукты термического разложения периодатов отвечают по своему составу соединениям, содержащим шестивалентный иод, можно было бы полагать, что они являются эквимольными смесями иодноватокислых и иоднокислых солей или иодноватокислых солей и перекисей. Последнюю возможность следует исключить, поскольку химическим методом было проверено отсутствие перекисей в этих продуктах и, кроме того, было установлено, что эти продукты реагируют с водой с образованием иодноватокислых и иоднокислых солей. Так как перекись не способна при любых обстоятельствах окислять иодат в периодат, то вещества, содержащие формально шестивалентный иод, не могут быть смесями иодатов и перекисей. Вопрос о том, представляют ли собой продукты термического разложения периодатов смесь иодатов и периодатов или они являются химическими индивидуумами, был успешно разрешен при использовании измерений магнитной восприимчивости. Важные результаты были получены также рентгенографическим методом.

На основе рентгенографических данных соединения шестивалентного иода, полученные путем термического разложения периодатов, можно разделить примерно на три группы:

ТАБЛИЦА 8

Термическая устойчивость соединений шестивалентного иода

Соединение	Температура образования, °C	Температура разложения, °C
$\text{Li}_2\text{IO}_4$	180	450
$\text{Na}_2\text{IO}_4$	180	370
$\text{Be}_3\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	150	170
$\text{CaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	180	370
$\text{BaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	220	380
$\text{MgIO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	220	380
$\text{PbIO}_4$	220	400
$\text{Al}_2(\text{I}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	90 *	

\* В вакууме при постоянной температуре.

ТАБЛИЦА 9

Значения магнитной восприимчивости и магнитные моменты соединений шестивалентного иода

Соединения	$\chi \cdot 10^6$	$\mu$ в. М.
$\text{Li}_2\text{IO}_4$	+0,24	0,50
$\text{Na}_2\text{IO}_4$	+0,64	0,71
$\text{Be}_3\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	+4,25	1,63
$\text{CaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+4,31	1,65
$\text{BaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+5,21	2,12
$\text{MgIO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	+0,94	0,60
$\text{PbIO}_4$	+2,33	1,54
$\text{Al}_2(\text{I}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,17	0,51

1. Соединения, не обнаруживающие рентгенографическую интерференцию:  $\text{Be}_3\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BaIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В случае этих соединений не удалось устранить их «рентгенографическую аморфность» и вызвать кристаллизацию даже путем длительного нагревания при температуре их образования.

2. Соединения, обнаруживающие рентгенографические интерференции, аналогичные интерференциям соответствующих иодноватокислых солей:  $\text{Na}_2\text{IO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{IO}_4$  ведут себя аналогично  $\text{NaIO}_3$  и, соответственно,  $\text{LiIO}_3$ . Эти вещества, вероятно, также аморфны в рентгенографическом смысле, но под действием влаги воздуха они частично разлагаются в иодноватокислую и иоднокислую соли.

3. Соединения, обнаруживающие небольшое число маловыразительных линий, отличающихся от линий периодатов и иодатов соответствующего металла:  $\text{MgIO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{PbIO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{I}_2\text{O}_7)_3$ ,  $\text{CdIO}_4$ . В случае этих соединений их кристаллическая решетка, вероятно, не вполне построена.

Лишь продукт термического разложения ортопериодата и мезопериодата серебра ( $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{HIO}_5$ ) состава  $\text{Ag}_2\text{IO}_4$  обнаруживает рентгенографические интерференции, совпадающие с линиями смеси  $\text{Ag}_3\text{IO}_5 \cdot \text{AgIO}_3$ . Поэтому очевидно, что приведенный продукт является смесью мезопериодата и иодата и его нельзя считать химическим индивидуумом<sup>268</sup>.

Соединения шестивалентного иода парамагнитны в отличие от иодатов и периодатов, которые диамагнитны. Установлено, что их парамагнетизм не обусловлен загрязнениями, а является свойством соединений шестивалентного иода. В табл. 9 приведены значения весовых магнитных восприимчивостей этих соединений и соответствующие магнитные моменты (вычисленные из этих значений).

### 9. Аналоги соединений шестивалентного иода

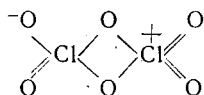
Аналоги известных соединений шестивалентного иода можно встретить как у более легких гомологов иода (хлора и брома), так и в случае соседнего элемента — теллура, а также его более легкого гомолога — селена.

В случае шестивалентного хлора и брома не были обнаружены соединения, аналогичные солям шестивалентного иода типа  $\text{M}_2\text{IO}_4$ , однако известны окислы  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  (или  $\text{ClO}_3$ ) и  $\text{Br}_2\text{O}_6$ , аналогичные окислу  $\text{IO}_3$ . Эти окислы являются нестойкими соединениями, которые образуются в результате реакции соответствующего галогена с кислородом или озоном



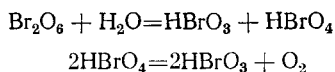
под действием электрического разряда<sup>276, 277</sup>. Окисел шестивалентного хлора образуется также в результате реакции озона с окислом  $\text{ClO}_2$  при температуре жидкого воздуха<sup>278</sup> или как промежуточный продукт при термическом разложении хлорной кислоты<sup>279</sup> и хлорного ангидрида при пониженном давлении в интервале температур  $100\text{--}120^\circ$ . Известно<sup>280</sup> также, что он образуется в качестве промежуточного продукта при реакции фтора с хлорноватокислым калием при  $40\text{--}60^\circ$ . Окисел шестивалентного хлора представляет собой при обычной температуре маслообразную жидкость красного цвета, окисел шестивалентного брома — бесцветное твердое вещество.

Наличие валентности, равной шести, было доказано<sup>281–284</sup> лишь в случае окисла хлора в газообразном состоянии, когда это соединение парамагнитно и состоит из молекул  $\text{ClO}_3$ . В жидком состоянии этот окисел димеризуется. Согласно спектрам комбинационного рассеяния, структура молекул  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  аналогична структуре молекул хлористого алюминия:



Этот окисел реагирует с водой с образованием хлорноватой и хлорной кислот. Поэтому некоторые авторы представляют<sup>286–288</sup> его как соединение, которое носит характер соли  $\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$ .

Для окисла шестивалентного брома не была доказана каким-либо прямым методом валентность брома, равная шести, и не было обнаружено существование димерных молекул  $\text{Br}_2\text{O}_6$  в силу неустойчивости этого соединения. О димеризации судят обычно только по аналогии с окислом хлора. Однако были получены данные<sup>289, 290</sup>, которые позволяют отвергнуть устаревшее представление об этом окисле как о соединении  $\text{Br}_3\text{O}_8$ . С водой этот окисел дает раствор, в котором было доказано наличие пентавалентного брома. Это можно объяснить следующими реакциями:



Аналогия с соединениями иода более высокой валентности появляется также у соединений теллура. Наиболее четкой является химическая и структурная аналогия соединений семивалентного иода и шестивалентного теллура, особенно в случае ортоиодной и ортотеллуровой кислот. Как уже отмечалось<sup>183</sup>, если исходить из спектров комбинационного рассеяния, то теллутовую кислоту следует считать ортокислотой  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  с октаэдрическим строением аниона, как это имеет место и в случае аниона периодата  $\text{IO}_6^{5-}$ . Аналогичный характер строения обнаруживают также ИК спектры обеих кислот<sup>184, 291</sup>. Обе кислоты образуют также соли, аналогичные по своему составу (например,  $\text{Na}_5\text{IO}_6$  и  $\text{Na}_6\text{TeO}_6$  или  $\text{Ag}_5\text{IO}_6$  и  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$ , а также  $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$  и  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$  и др.) и по своим физическим свойствам (например, по растворимости солей щелочных металлов). У соединений иода и теллура наблюдается также способность образовывать гетерополикислоты аналогичного состава (характеризующиеся отношением иода или теллура к атому металла 1:6), например, кислоты  $\text{H}_5[\text{I}(\text{MoO}_4)_6]$ ,  $\text{H}_5[\text{I}(\text{WO}_4)_6]$  и, соответственно,  $\text{H}_6[\text{Te}(\text{MoO}_4)_6]$  и  $\text{H}_6[\text{Te}(\text{WO}_4)_6]$ .

Аналогичный состав и свойства обнаруживают некоторые комплексные соединения, в которых центральный атом металла имеет необычную валентность. Был описан ряд солей дипериодатмедноокислых и серебряноокислых и, соответственно, дителлуратмедноокислых и серебряноокислых,

а также комплексные периодаты и теллулаты, в которых положение центрального атома занимают  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  214, 217, 219, 220, 224–228, 247, 253, 254, 258, 292–295.

При термическом разложении трехокиси селена, теллуrowого ангидрида, теллуrowой кислоты и некоторых теллуrowатов образуются соединения пятиявентного селена и теллура:  $\text{Se}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_5$ , а также соответствующие соли. Соединения пятиявентного теллура парамагнитны, так же как и соединения шестивалентного иода. Этим они отличаются от диамагнитных теллуrowатов или же теллуrowой кислоты. Для окисла  $\text{Se}_2\text{O}_5$  магнитные измерения не проводились<sup>296, 297</sup>.

Недавно опубликована работа Сиберта<sup>298</sup>, касающаяся химии периодатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. P. Muir, J. Chem. Soc., **95**, 656 (1909).
2. H. Kappeler, Chem. Ber., **44**, 3496 (1911).
3. R. K. Bahl, J. R. Partington, J. Chem. Soc., **1935**, 1258.
4. G. Daehlie, A. Kjekshus, Acta chem. scand., **18**, 144 (1964).
5. W. K. Wilmarth, S. S. Dharmatti, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5789 (1950).
6. W. E. Dasent, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., **1960**, 3350.
7. W. E. Dasent, T. C. Waddington, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 132 (1963).
8. J. H. Wise, H. H. Hannan, Там же, **23**, 31 (1961).
9. T. Kikindai, C. r., **238**, 1229 (1954); **240**, 873 (1955).
10. R. J. Gillespie, J. B. Senior, Inorg. Chem., **3**, 440, 972 (1964).
11. F. Fichter, F. Rohner, Chem. Ber., **42**, 4093 (1909).
12. F. Fichter, H. Kappeler, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **91**, 34 (1915).
13. F. Fichter, H. S. Stern, Helv. chim. acta, **11**, 1256 (1928).
14. T. Kikindai, C. r., **240**, 1102 (1955).
15. P. R. Ray, S. N. Ray, Quart. Indian. Chem. Soc., **3**, 110 (1925).
16. P. R. Ray, H. Saha, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **208**, 100 (1932).
17. P. R. Ray, H. Saha, Там же, **217**, 376 (1934).
18. J. Berg, C. r., **128**, 674 (1899).
19. M. Lobanow, Roczniki Chem., **5**, 437 (1925).
20. P. Ray, D. Sen, J. Indian Chem. Soc., **30**, 250 (1953).
21. K. J. Pedersen, Kgl. danske vid. selskab., **18**, 3 (1941).
22. Н. И. Лобанов, Изв. сектора платины, **28**, 277 (1954).
23. Н. И. Лобанов, Ж. неорг. химии, **8**, 1112 (1963).
24. G. Denigès, J. Borlot, Bull. soc. chim. France, **27**, 824 (1920).
25. E. Moles, A. P. Vitoria, Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), **30**, 200 (1932).
26. Н. С. Николаев, И. В. Буслаев, Ж. неорг. химии, **1**, 1672 (1956).
27. А. А. Опаловский, З. М. Кузнецова, Л. А. Лукянова, Изв. Сиб. Отд. АН СССР, **1962**, 54.
28. P. Q. Meerburg, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **45**, 324 (1905).
29. A. E. Hill, H. S. Willson, J. A. Bishop, J. Am. Chem. Soc., **55**, 520 (1933).
30. J. E. Ricci, Там же, **56**, 295 (1934).
31. С. И. Яворский, Работы по химии чл. Крымск. отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Сб. **1960**, 29; С. А., **60**, 11421a (1964).
32. A. E. Hill, J. E. Ricci, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4305 (1931).
33. H. W. Foote, J. E. Vance, Am. J. Sci., **18**, 375 (1929).
34. A. E. Hill, J. E. Donovan, J. Am. Chem. Soc., **53**, 934 (1931).
35. E. Cornec, A. Spack, Bull. soc. chim. France, **49**, 582 (1931).
36. J. E. Ricci, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2040 (1938).
37. H. W. Foote, J. E. Vance, Am. J. Sci., **19**, 203 (1930).
38. H. W. Foote, J. E. Vance, Там же, **25**, 499 (1933).
39. H. W. Foote, J. E. Vance, Там же, **26**, 16 (1933).
40. J. E. Ricci, W. F. Linke, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1080 (1947).
41. B. S. Smith, Там же, **69**, 2285 (1947).
42. J. E. Ricci, Там же, **56**, 290 (1934).
43. J. E. Ricci, Там же, **59**, 866 (1937).
44. A. E. Hill, S. F. Brown, Там же, **53**, 4316 (1931).
45. J. E. Ricci, F. J. Loprest, Там же, **75**, 1224 (1953).
46. A. Ditte, Ann. Chim. Phys., **21**, 150, 161 (1890).
47. J. E. Ricci, J. Amron, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3613 (1951).
48. A. E. Hill, S. Moskowit, Там же, **53**, 942 (1931).

49. J. E. Ricci, Там же, **73**, 1375 (1951).
50. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann., **90**, 12 (1853).
51. C. Marignac, Ann. Miner., **9**, 32 (1856).
52. C. Marignac, Там же, **12**, 66 (1857).
53. W. H. Zachariasen, Skifter Norske Videnskaps Akad. Oslo, **1928**, 7.
54. A. P. Vitoria, J. Garrido, Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), **30**, 12 (1932).
55. J. A. Prins, R. Fonteyne, Physica, **2**, 1016 (1935).
56. M. T. Rogers, L. Helmholtz, J. Am. Chem. Soc., **63**, 278 (1941).
57. A. F. Wells, Acta crystallogr., **2**, 128 (1949).
58. N. T. Gilfrich, G. M. Urganic, Natl. Bur. Stand. Circ., **5**, 75 (1955).
59. B. S. Garrett, Diss. Abstr., **14**, 1152 (1954); C. A., **48**, 1249d (1954).
60. A. S. Eakle, Ztschr. Krist., **26**, 569 (1896).
61. W. H. Zachariasen, F. A. Barta, Phys. Rev., **37**, 1626 (1931).
62. J. Garrido, Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), **30**, 811 (1932).
63. L. Waldbauer, D. C. McCann, J. Chem. Phys., **2**, 615 (1934).
64. B. Cioffari, Phys. Rev., **51**, 630 (1937).
65. C. H. McGillavry, C. L. P. Van Eck, Rec. trav. chim., **62**, 792 (1943).
66. J. Náray-Szabó, J. Neugebauer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1280 (1947).
67. F. Herlach, H. Gränicher, D. Itschner, Helv. phys. acta, **32**, 473 (1959).
68. A. Granger, A. Schulten, Ztschr. Krist., **42**, 108 (1907).
69. B. Gossner, Там же, **96**, 381 (1937).
70. A. Schulten, Bull. Soc. Miner., **26**, 107 (1903).
71. G. Denigès, C. r., **171**, 633 (1920).
72. K. Sztrókaý, Ztschr. Krist., **90**, 381 (1935).
73. J. A. Ibers, Acta Cryst., **9**, 225 (1956).
74. D. T. Cromer, A. C. Larson, Там же, **9**, 1015 (1956).
75. R. G. Dickinson, R. T. Dillon, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **15**, 334 (1929).
76. M. R. Nayar, P. Sharma, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **220**, 169 (1934).
77. C. S. Venkateswaran, Proc. Indian. Acad. Sci., **A2**, 119 (1935).
78. C. S. Venkateswaran, Там же, **A4**, 174 (1936).
79. C. S. Venkateswaran, Там же, **A7**, 13 (1938).
80. C. S. Venkateswaran, Nature, **140**, 151 (1937).
81. T. G. Kujumzelis, Ztschr. Physik., **109**, 586 (1938).
82. M. R. Nayar и др., Ztschr. anorg. allgem. Chem., **240**, 217 (1939).
83. N. R. Rao, Indian J. Phys., **16**, 71 (1942).
84. N. R. Rao, Current. Sci. (India), **11**, 429 (1942).
85. L. Coutre-Mathieu, J. P. Mathieu, C. r., **231**, 839 (1950).
86. L. Coutre-Mathieu и др., Physica, **18**, 762 (1952).
87. J. P. Mathieu, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., **77**, 869 (1954).
88. H. Poulet, Ann. Phys. (Paris), **10**, 908 (1955).
89. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6483 (1955).
90. K. Shimomura, N. Inoue, J. Phys. Soc. Japan, **14**, 86 (1959).
91. T. Dupuis, J. Lecomte, C. r., **252**, 26 (1961).
92. R. Fonteyne, Naturw. Tijdschr. (Ghent), **21**, 141 (1939).
93. C. Schaefer, F. Schubert, Ztschr. Physik, **7**, 309 (1921).
94. C. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, Там же, **65**, 289 (1930).
95. P. Krishnamurti, Indian J. Phys., **5**, 633 (1930).
96. S. T. Shen, Y. T. Yao, T. Y. Wu, Phys. Rev., **51**, 235 (1937).
97. M. Parodi, C. r., **205**, 607 (1937).
98. P. G. N. Nagyar, Proc. Indian. Acad. Sci., **A8**, 419 (1938).
99. O. Stelling, Svensk. Kem. Tidskr., **52**, 144 (1950).
100. O. Theimer, Monatsh. Chem., **82**, 301 (1950).
101. A. D. Awtrey, R. E. Connick, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1842 (1951).
102. R. P. Buck, S. Singhadeja, L. B. Rogers, Anal. Chem., **26**, 1240 (1954).
103. H. Siebert, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **275**, 225 (1954).
104. W. E. Dassett, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., **1960**, 2429.
105. C. Rocchiccioli, C. r., **250**, 1232 (1960).
106. C. Rocchiccioli, Ann. Chim. (Rome), **5**, 999, 1013 (1960).
107. G. W. Chantry, R. A. Plane, J. Chem. Phys., **34**, 1268 (1961).
108. C. Duval, J. Lecomte, Rec. trav. chim., **79**, 519 (1960).
109. P. Pascal, Rev. Gen. Sci., **34**, 388 (1923).
110. А. Шукарев, Ztschr. Phys. Chem., **113**, 452 (1924).
111. А. Шукарев, Там же, **114**, 500 (1925).
112. F. W. Gray, J. Farquharson, Phil. Mag., **10**, 91 (1930).
113. K. Kido, Sci. Rept. Tohoku Univ. First Ser., **21**, 869 (1932).
114. S. R. Rao, S. Sriraman, Phil. Mag., **24**, 1025 (1937).
115. S. R. Rao, S. Sriraman, Current Sci. (India), **6**, 54 (1937).

116. V. C. G. Trew, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 476 (1941).
117. P. Pascal, A. Pacault, C. Jamet, *Bull. soc. chim. France*, **15**, 324 (1948).
118. M. Prasad, D. M. Desay, *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, **15**, 145 (1949).
119. M. Prasad, S. S. Dharmatti, A. K. Ghosse, *J. Chem. Phys.*, **17**, 819 (1949).
120. J. N. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 178.
121. N. R. Dhar, *J. Indian Chem. Soc.*, **5**, 585 (1928).
122. N. R. Dhar, R. N. Mittra, Там же, **12**, 771 (1935).
123. W. G. Davies, R. T. Lattey, *Phil. Mag.*, **12**, 1135 (1931).
124. G. Steulmann, *Ztschr. Physik*, **77**, 114 (1932).
125. R. M. Fuoss, A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
126. A. Endrédy, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **217**, 53 (1934).
127. M. Beauvilain, *Ann. Phys. (Paris)*, **6**, 502 (1936).
128. J. Martínéz-Cros, L. Boucher, *Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **23**, 229 (1935).
129. J. Martínéz-Cros, Там же, **34**, 72 (1936).
130. J. Lange, E. Herre, *Ztschr. Elektrochem.*, **43**, 592 (1937).
131. J. E. Ricci, T. W. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 407 (1940).
132. M. R. Nayar, N. K. Mundle, *Current Sci. (India)*, **8**, 73 (1939).
133. M. R. Nayar, N. K. Mundle, Там же, **10**, 76 (1941).
134. M. R. Nayar, L. N. Srivastava, *Phil. Mag.*, **39**, 800 (1948).
135. J. J. Reimer, D. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1833 (1956).
136. J. F. Harvey, J. P. Redfern, J. E. Salmon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1326 (1964).
137. A. Mokherji, S. P. Tandon, *Indian J. Phys.*, **38**, 278 (1964).
138. C. F. Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, **44**, 548 (1838).
139. A. Ditte, C. F. Rammelsberg, *Ann. Chim. Phys.*, **1890**, 166.
140. G. Gore, *Phil. Mag.*, **41**, 310 (1871).
141. F. W. Clarke, H. B. Fullerton, *Am. J. Sci.*, **14**, 280 (1877).
142. F. Mylius, R. Funk, *Chem. Ber.*, **30**, 1721 (1897).
143. A. Meusser, Там же, **34**, 2434 (1901).
144. F. A. Henglein, L. Teichman, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **188**, 138 (1930).
145. В. Бибер, А. А. Внукова, Н. Коншин, *ЖОХ*, **6**, 873 (1936).
146. И. А. Херников, Т. А. Успенская, *Зав. лаб.*, **9**, 276 (1940).
147. S. Peltier, C. Duval, *Anal. chim. acta*, **1**, 345, 355, 360 (1947).
148. С. С. Рогинский и др., *ДАН*, **68**, 879 (1949).
149. Y. Marin, C. Duval, *Anal. chim. acta*, **6**, 47 (1952).
150. C. Duval, Там же, **15**, 223 (1956).
151. E. Moles, A. P. Vitoria, *Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **30**, 99 (1932).
152. C. Duval, *Anal. chim. acta*, **16**, 224, 546 (1957).
153. E. Moles, A. Parc, *Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **31**, 618 (1933).
154. J. Garrido, Там же, **31**, 616 (1933).
155. A. P. Vitoria, Там же, **33**, 795 (1935).
156. E. Moles, P. Villau, Там же, **34**, 787 (1936).
157. T. Dupuis, *Mikrochim. acta*, **1962**, 289.
158. A. B. Lamb, W. C. Bray, W. J. Geldard, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 1636 (1920).
159. Н. П. Комар, Материали науч.-иссл. раб. Укр. ин-та сов. торг., **1940**, 1939.
160. A. Halász, A. János, K. Labdi, *Veszpremi Vegyip. Egyet. Kozlemen.*, **4**, 159 (1960).
161. U. Croatto, G. Bryk, *Gazz. chim. ital.*, **71**, 590 (1941).
162. G. S. Serullas, *Ann. Chim. Phys.*, **45**, 61 (1831).
163. E. Millon, Там же, **9**, 408, 422 (1843).
164. A. Ditte, Там же, **21**, 50 (1870).
165. C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.*, **40**, 305 (1889).
166. A. Rosenheim, O. Liebknecht, *Ann. Chem.*, **308**, 40 (1891).
167. L. Malaprade, *Bull. soc. chim. France*, **39**, 325 (1926).
168. M. R. Nayar, T. R. Gairola, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **220**, 163 (1934).
169. E. E. Aynsley, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 623.
170. M. Schmeisser, K. Lang, *Angew. Chem.*, **67**, 156 (1955).
171. J. Ogier, *C. r.*, **86**, 222 (1878).
172. A. Michael, W. T. Conn, *Am. Chem. J.*, **23**, 446 (1900).
173. A. Michael, W. T. Conn, Там же, **25**, 89 (1901).
174. Ch. F. Roberts, Там же, **48**, 157 (1894).
175. C. F. Rammelsberg, *Chem. Ber.*, **1A**, 70 (1868).
176. G. H. Rohrbach, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2603 (1948).
177. H. C. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1194.
178. H. H. Willard, R. R. Ralston, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **62**, 249 (1932).
179. H. H. Willard, *Inorg. Synth.*, **1**, 172 (1939).

180. U. Braendli, *Elektrochemie Turgi*, Ger. 1, 111, 156, July 20 (1961). C. A., 56, 13796h (1962).
181. S. L. Aggarwal, S. Singh, J. Indian. Chem. Soc., 22, 158 (1945).
182. К. В. Астахов, А. И. Элищур, Н. Е. Николаев, *ЖОХ*, 21, 1753 (1951).
183. H. Siebert, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, 273, 21 (1953).
184. H. Siebert, Там же, 303, 162 (1960).
185. O. Jarchow, *Chem. Zvesti*, 13, 741 (1959).
186. Y. D. Feikema, *Acta crystallogr.*, 14, 315 (1961).
187. Z. Hauptman, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 24, 2132 (1959).
188. J. R. Partington, R. K. Bahl, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1088.
189. R. Ripanova, A. Duca, *Analele Acad. Rep. Populare Romane, Sect. Stiinta Mat. Fiz. Chim. A*, 1949, 11.
190. A. B. Lamb, *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 134 (1902).
191. Z. Hauptman, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 24, 2673 (1959).
192. L. Pačesová, Кандид. диссерт., Прага, 1963.
193. L. Pačesová, Z. Hauptman, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, 325, 325 (1963).
194. F. Ammermüller, G. Magnus, *Ann. Chim. Phys.*, 53, 92 (1833).
195. C. F. Rammelsberg, *Chem. Ber.*, 2, 149 (1869).
196. A. Hessaby, P. Souhay, *Bull. Soc. chim. France*, 20, 606 (1953).
197. M. Drátovský, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 26, 636 (1961).
198. A. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2678 (1928).
199. M. Drátovský, J. Turnwald, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25, 2503 (1960).
200. M. Drátovský, Там же, 24, 2340 (1959).
201. M. Drátovský, J. Prejzková, Там же, 28, 1280 (1963).
202. M. Drátovský, J. Košlerová, Там же, 31, 4375 (1966).
203. M. Drátovský, Z. Ternbach, *Chem. Zvesti*, 18, 241 (1964).
204. M. Drátovský, J. Matějčková, Там же, 19, 447 (1965).
205. R. Näsänen, *Acta chem. scand.*, 8, 1587 (1954).
206. P. P. Gyani, *J. Indian Chem. Soc.*, 27, 5 (1950).
207. P. P. Gyani, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 55, 1111 (1951).
208. P. Souhay, A. Hessaby, *Bull. Soc. chim. France*, 20, 599 (1953).
209. E. Bohanesová, L. Pačesová, *Coll. Czech. Chem. Commun.* (в печати).
210. Г. Б. Сейфер, *Ж. неорг. химии*, 3, 2309 (1958).
211. H. Siebert, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, 304, 266 (1960).
212. E. Zintl, W. Morawietz, Там же, 238, 372 (1938).
213. E. Zintl, W. Morawietz, Там же, 245, 20 (1940).
214. M. W. Lister, Y. Yoshino, *Canad. J. Chem.*, 38, 1291 (1960).
215. Y. Yoshino, T. Takeuchi, H. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Japan*, 86, 978 (1965); C. A., 64, 10738g (1966).
216. J. Reimer, M. W. Lister, *Canad. J. Chem.*, 39, 2431 (1961).
217. L. Malatesta, *Gazz. chim. ital.*, 71, 467 (1941).
218. O. Pročke, A. Slouf, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 11, 273 (1939).
219. N. J. M. Campbell, C. J. Nyman, *Inorg. Chem.*, 1, 842 (1962).
220. L. Malaprade, C. r., 210, 504 (1940).
221. L. Malaprade, C. r., 204, 979 (1937).
222. M. W. Lister, Y. Yoshino, *Canad. J. Chem.*, 38, 45 (1960).
223. P. Ray, B. Sarma, *J. Indian Chem. Soc.*, 25, 205 (1948).
224. M. W. Lister, *Canad. J. Chem.*, 31, 638 (1953).
225. L. Jenšovský, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, 307, 208 (1961).
226. L. Jenšovský, M. Skála, Там же, 312, 26 (1961).
227. И. П. Алимарин, И. В. Пуздренкова, О. А. Ширяева, *Вестн. МГУ*, 17, 61 (1962).
228. M. W. Lister, *Canad. J. Chem.*, 39, 2330 (1961).
229. A. Rosenheim, K. H. Yang, *Ztsch. anorg. allgem. Chem.*, 129, 181 (1923).
230. J. Soos, C. Varhelyi, E. S. Stoivici, *Studii Cercetari*, 11, 249 (1960); C. A., 57, 8170g (1962).
231. J. Soos, C. Varhelyi, J. Treiber, *Studia Univ. Babes-Bolyai*, 1, 85 (1960); C. A., 57, 8170i (1962).
232. Н. И. Лобанов, *Ж. неорг. химии*, 5, 565 (1960).
233. Н. И. Лобанов, Там же, 6, 870 (1961).
234. J. Soos, C. Varhelyi, *Studia Univ. Babes-Bolyai*, 1, 95 (1960); C. A., 57, 11167 (1962).
235. R. Ripanova, J. Soos, C. Varhelyi, *Studia Univ. Babes-Bolyai*, 1, 53 (1961); C. A., 57, 8171c (1962).
236. A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio, *Gazz. chim. ital.*, 92, 29 (1962).
237. L. M. Kirkpatrick, R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2328 (1926).
238. E. Hylleraas, *Ztschr. Physik*, 39, 308 (1926).
239. A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio, *Acta crystallogr.*, 19, 629 (1965).
240. A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio, *Gazz. chim. ital.*, 92, 17 (1965).

241. H. Siebert, H. Wedemeyer, *Angew. Chem.*, **77**, 507 (1965).  
242. В. К. Трунов, М. Дратовски, *Вестн. МГУ*, сер. 2, **1964**, 49.  
243. L. Helmholtz, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2036 (1937).  
244. D. Aboav, H. Gränicher, W. Petter, *Helv. phys. acta*, **28**, 299 (1955).  
245. A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio, *Gazz. chim. ital.*, **92**, 22 (1962).  
246. A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio, *Там же*, **91**, 77 (1961).  
247. J. Hadinec, L. Jenšovský, A. Líněk, V. Syneček, *Česk. Casopis Fys.*, **10**, 693 (1960); *Naturwiss.*, **47**, 377 (1960).  
248. L. Birkenbach, F. Buschendorf, *Ztschr. Phys. Chem.*, **B16**, 102 (1933).  
249. A. Ferrari, R. Curti, L. Cavalca, *Gazz. chim. ital.*, **74**, 43 (1958).  
250. V. Riganti, S. Locchi, *Ann. Chim. (Rome)*, **48**, 1249 (1958); *C. A.*, **53**, 10891a (1959).  
251. E. R. Peterson, Washington State Univ., Pullman Diss. Abstr., **25**, 5588 (1965); *C. A.*, **63**, 5051a (1965).  
252. R. Curti, S. Locchi, V. Riganti, *Chimia (Aarau)*, **15**, 557 (1961).  
253. J. Hadinec, A. Líněk, *Česk. Casopis Fys.*, **B12**, 489 (1962).  
254. A. Líněk, *Там же*, **13**, 398 (1963).  
255. J. R. Kyriki, Suomen Kemistilehti, **38**, 129 (1965); *C. A.*, **64**, 5944b (1966).  
256. R. Ch. Sahney, S. L. Aggarwal, M. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **23**, 177 (1946).  
257. R. Ch. Sahney, S. L. Aggarwal, M. Singh, *Там же*, **24**, 193 (1947).  
258. M. Rálek, L. Jenšovský, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3495 (1959).  
259. R. Blinc, *J. Chem. Phys.*, **31**, 849 (1959).  
260. C. C. Stephenson, *Там же*, **9**, 379 (1941).  
261. P. Baertschi, *Helv. phys. acta*, **16**, 218 (1943).  
262. P. Baertschi, *Там же*, **18**, 267 (1945).  
263. G. Busch, W. Känzig, W. M. Meier, *Там же*, **26**, 385 (1953).  
264. H. Gränicher, W. M. Meier, W. Petter, *Там же*, **27**, 216 (1954).  
265. W. Schurter, H. Gränicher, *Там же*, **29**, 209 (1956).  
266. J. R. Partington, R. K. Bahl, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1086.  
267. R. Curti, M. Coggiola, *Gazz. chim. ital.*, **71**, 487 (1941).  
268. I. Jonáš, L. Pačesová, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 4385, 4718 (1966).  
269. M. Drátovský, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **334**, 169 (1964).  
270. М. Дратовски, *Ж. неорг. химии*, **8**, 2434 (1963).  
271. M. Drátovský, J. Matějčková, *Chem. Zvesti*, **19**, 604 (1965).  
272. M. Drátovský, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 579 (1964).  
273. M. Drátovský, *Там же*, **29**, 1710 (1964).  
274. М. Дратовски, *Ж. неорг. химии*, **8**, 1792 (1963).  
275. J. Matějček, L. Pačesová, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 190 (1966).  
276. M. Bodenstein, P. Harteck, E. Padelt, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **147**, 233 (1925).  
277. B. Lewis, H. J. Schumacher, *Там же*, **182**, 182 (1929).  
278. H. J. Schumacher, G. Stieger, *Там же*, **184**, 272 (1929).  
279. В. П. Бабаева, А. А. Зиновьев, *ДАН*, **149**, 592 (1963).  
280. H. Bode, E. Klesper, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **266**, 275 (1951).  
281. J. Farquanson, C. F. Goodeve, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 790 (1936).  
282. C. F. Goodeve, F. A. Todd, *Nature*, **132**, 514 (1933).  
283. C. F. Goodeve, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 453 (1937).  
284. C. F. Goodeve, F. D. Richardson, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 294.  
285. H. C. Longuet-Higgins, *Nature*, **153**, 408 (1944).  
286. E. Colloccia, R. V. Figini, H. J. Schumacher, *Angew. Chem.*, **68**, 492 (1956).  
287. R. V. Figini, E. Colloccia, H. J. Schumacher, *Ztschr. Phys. Chem.*, **14**, 32 (1958).  
288. H. A. Lehman, G. Krüger, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **274**, 141 (1953).  
289. A. Pflugmacherova, A. J. Rabben, H. Dahmen, *Там же*, **279**, 313 (1955).  
290. A. Pflugmacherova, *Там же*, **298**, 9 (1958).  
291. H. Siebert, *Там же*, **301**, 161 (1959).  
292. L. Jenšovský, M. Rálek, *Там же*, **314**, 76 (1962).  
293. M. W. Lister, P. McLeod, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1720 (1965).  
294. N. G. Vannerberg, I. Blockhammar, *Acta chem. scand.*, **19**, 875 (1965).  
295. L. Jenšovský, *Rev. Rommaine Chim.*, **1966**, 293.  
296. H. G. Jerschkewitz, K. Menning, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **319**, 82 (1962).  
297. J. Rosický, J. Loub, J. Pavel, *Там же*, **334**, 312 (1965).  
298. H. Siebert, *Tortschr. Chem. Forsch.*, **8**, 470 (1967).