

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1968 г.

ТОМ XXXIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

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 стальных 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 , HIO_3 , HI_3O_8 , IO_3 , HIO_4 , $H_7I_3O_{14}$, H_5IO_6 и соли приведенных кислот. Кроме того, известны также некоторые полиодаты другого состава, чем тот, который соответствует триодноватой 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 литературеписан ряд солей — производных двуиодной кислоты $H_4I_2O_9$, существование которой в свободном состоянии оспаривается, а также соли гипотетической мезоидной 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 мета-иодная HIO_4 кислоты и иодокислые соли различного состава (производные кислот H_5IO_6 , H_3IO_5 , HIO_4 и $H_4I_2O_9$) являются давно известными соединениями, существование триоидной кислоты $H_7I_3O_{14}$ — 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 иодокислых солей. Эти исследования привели к открытию солей вышеупомянутой триоидной кислоты и некоторых соединений шестивалентного иода. Последние соединения, содержащие иод в необычном валентном состоянии, также имеют характер солей. Подоб-

ногого 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 о 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 $(IO)_2SO_4$ водой¹⁻³. 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 иода⁴.

Окисел I_2O_4 часто рассматривают как соединение иода смешанной валентности (трех- и пятивалентного иода). Это вещество является диамагнитным⁵ 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^{6, 7} 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^- . Представление⁸ о существовании в кристаллической решетке простых катионов иодила и отдельных молекул $(IO) + (IO_3)^-$ оказалось неверным.

Группы иодила входят в состав некоторых других соединений иода, прежде всего солей (особенно сульфатов, селенатов и нитратов)^{9, 10}.

Окисел состава I_4O_9 образуется под действием сэона на иод (в газообразной фазе при 50° или в растворе хлороформа, а также четыреххлористого углерода) в виде желтого продукта^{3, 11-13}. По аналогии с другими солями трехвалентного иода этот окисел обычно рассматривают¹⁴ 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 $H_2[Sn(OH)_6]$, $H_2[Sn(OH)_4(IO_3)_4]$, $H_2[Sn(OH)_4(IO_3)_2]$ и их солей¹⁵. Эти соединения были получены в результате реакции четыреххлористого слова (или гексахлорстанината 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 титана¹⁶, свинца¹⁷, марганца¹⁸ и урана¹⁹. В случае ниобия и тантала описаны соединения, в которых координационное число иода равно 6. Эти соединения можно представить²⁰ формулами $Nb_2O_5 \cdot 2HIO_3 \cdot 2H_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot HIO_3 \cdot 6H_2O$.

Из соединений, содержащих комплексный катион, были изучены некоторые иодноватокислые соли гексааммоний кобальта (II), например, $[Co(NH_3)_6](IO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ²¹, гексааммоний кобальта (III), например, $[Co(NH_3)_6](IO_3)_3 \cdot 3HIO_3$, иодноватокислые соли гексааммоний платины (IV), тетрааммоний платины (II) и тетрааммоний палладия (II)^{22, 23}. 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: α и β . Обе модификации кристаллизуются в ромбической системе и отличаются лишь соотношением кристаллографических осей. Изучению структуры этого соединения посвящено несколько ранних работ⁵⁰⁻⁵². Позднее интерес большинства авторов был направлен на исследование одной лишь α -модификации⁵³⁻⁵⁸. Исследуемая структура представляет собой агрегаты молекул, взаимно связанных водородными мостиками, которые содержат группы IO_3 в виде деформированных октаэдров. В элементарную ячейку входят 4 молекулы HIO_3 . Наличие связей $O-H-O$ было подтверждено также методом дифракции нейтронов⁵⁹.

Изучению структуры иодатов, в первую очередь солей щелочных металлов, посвящено несколько работ^{51-53, 60-66}. 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 ЯМР⁶⁷. Невыясненной осталась структура иодноватокислого натрия. Некоторые авторы полагают, что в этом случае имеет место структура анти-перовскитового типа^{53, 61, 65}. Для ряда других иодатов, в частности иодноватокислых серебра, меди, кальция, бария, радия и алюминия, в литературе приведена только система, в которой они кристаллизуются^{51, 52, 60, 68-72}. Более подробно изучена структура иодноватокислого церия (IV)^{73, 74}. Соединения пятивалентного 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 HIO_3 ⁷⁵⁻⁹⁰. Обычно предполагают наличие тримеров $(HIO_3)_3$, но в литературе⁹¹ обсуждается также возможность существования полимеров типа $H_2I_4O_{11}$ и др. Степень полимеризации понижается, как правило, с уменьшающейся концентрацией кислоты в растворе. В разбавленных растворах существуют про-

ТАБЛИЦА 1

Равновесные системы соединений пятивалентного 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 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaIO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}; \text{NaIO}_3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaI} \cdot 20\text{H}_2\text{O} (15; 10\text{H}_2\text{O})$ $3\text{NaIO}_3 \cdot 4\text{NaI} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ | 29 30 31 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ | $2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O} (15; 10\text{H}_2\text{O})$ | 30 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$ | $2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaBr} \cdot 15\text{H}_2\text{O} (10\text{H}_2\text{O})$ | 30, 42 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{KIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | | 32 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | $2\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{NaNO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}; \text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 34, 35 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{NaClO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | | 36 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4; \text{NaIO}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{SO}_4$ | 37 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | | 38 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | | 39 |
| $\text{NaIO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | | 40 |
| $\text{KIO}_3 - \text{HIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3; \text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ | 28, 41 |
| $\text{KIO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ | | 32 |
| $\text{KIO}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$ | | 42 |
| $\text{KIO}_3 - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ | | 31, 43 |
| $\text{KIO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | | 44 |
| $\text{KIO}_3 - \text{KCIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | | 36 |
| $\text{KIO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | | 32 |
| $\text{KIO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | | 45 |
| $\text{NH}_4\text{IO}_3 - \text{HIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3; \text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ | 28, 46 |
| $\text{AgIO}_3 - \text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, NH}_4$) | $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ | 47 |
| $\text{AgIO}_3 - \text{I}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{AgIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$ | 47 |
| $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 - \text{NaIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(4\text{H}_2\text{O}); \text{NaIO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ | 32 |
| $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 48 |
| $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 - \text{NaIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 44 |
| $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 - \text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 49 |

стые анионы IO_3^- . Фонтеин⁹² предполагает также наличие молекул псевдокислоты $\text{HO}-\text{IO}_2$. Изучение спектров иодатов^{81, 83, 93-107} позволяет прийти к выводу о симметричном строении анионов IO_3^- в форме пирамиды. Молекула иодноватого ангидрида I_2O_5 также построена симметричным образом: две группы IO_2 связаны посредством атома кислорода¹⁰⁸. В соответствии с приведенными представлениями о строении молекулы иодноватой кислоты и аниона находятся также результаты измерения магнитной восприимчивости¹⁰⁹⁻¹¹⁹. Исследования других свойств иодноватой кислоты и определение некоторых физических постоянных подчинились, главным образом, стремлению доказать наличие полимеризации молекул в концентрированных растворах¹²⁰⁻¹³⁷.

ТАБЛИЦА 2

Результаты рентгенографического исследования структуры соединений пятивалентного иода

| Состав соединения | Кристаллографическая система | Параметры решетки, Å | Число молекул в ячейке | Межатомные расстояния | Ссылки на литературу |
|---|------------------------------|--|------------------------|--|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| HIO ₃ | ромб. | $a = 5,520$ $b = 5,855$ $c = 7,715$ | 4 | I—O: 1,80—2,90 O—O: 2,78 H—O—H: 2,68 | 50, 53, 54, 55 57, 58, 59 |
| 3I ₂ O ₅ ·H ₂ O | монокл. | $a:b:c = 0,901:1:0,891$ $\beta = 112^{\circ}53'$ | | | 154 |
| LiIO ₃ | гексагон. | $a = 5,469$ $c = 5,155 (4,03)$ | 2 | Li—O—I—O = 2,33 | 61 |
| NaIO ₃ | ромб. | $a = 5,75$ $b = 6,37$ $c = 8,10$ | 4 | I—O = 1,80; 2,84 (2,05; 2,08; 3,18) | 53, 65, 66 |
| KIO ₃ | монокл. | | 4 | | 60, 63, 64, 67, 69 |
| KH(IO ₃) ₂ | монокл. | | | | 51, 52 |
| KH ₂ (IO ₃) ₃ | трикл. | | | | 51, 52 |
| CsIO ₃ | | | | | 53, 67 |
| NH ₄ IO ₄ | куб. или ромб.? | $a = 6,41$ $b = 6,38$ $c = 9,25$ | | | 62, 65 |
| AgIO ₃ | ромб. | | | | 60 |
| Cu(IO ₃) ₂ | монокл. | | | | 68 |
| Cu(IO ₃) ₂ ·H ₂ O | трикл. | | | | 68 |
| Mg(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O | монокл. | | | | 68 |
| Ca(IO ₃) ₂ | монокл. | $a = 7,18$ $b = 11,38$ $c = 7,32$ $\beta = ?$ | | | 69 |
| Ca(IO ₃) ₂ ·6H ₂ O | ромб. | | | | 51, 52 |
| Ba(IO ₃) ₂ | монокл. | | | | 70 |
| Sr(IO ₃) ₂ | трикл. | | | | 70 |
| Al(IO ₃) ₂ ·NO ₃ ·6H ₂ O | тригон. | | | | 72 |
| Ce(IO ₃) ₄ ·H ₂ 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^{105, 106, 138—150}. В результате дегидратации иодноватой кислоты при повышенной температуре^{151, 152} образуется триодноватая кислота H₃I₈ согласно схеме:



Эту кислоту можно получить также путем перекристаллизации иодноватой кислоты из концентрированной азотной кислоты. Некоторые авторы^{153—156} приписывают этому соединению формулу 3I₂O₅·H₂O. При изучении ИК спектров в молекуле H₃I₈ были обнаружены кислородные мостики^{91, 157}. 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^{158, 159}. Были обнаружены¹⁶⁰ некоторые различия в протекании процессов дегидратации α - и β -модификаций HIO_3 .

При нагревании эквимолярной смеси иодноватокислого калия (или рубидия) и иодноватого ангидрида в запаянной ампуле при 170° , а также путем дегидратации солей типа $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$ могут быть получены¹⁶¹ соли трииодноватой кислоты KI_3O_8 и RbI_3O_8 . Однако образования трииодноватокислого калия при термическом разложении $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ не наблюдалось¹⁵². 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 эквимолярной смеси иодата и иодноватой кислоты. Согласно ранним представлениям, их можно рассматривать¹⁶²⁻¹⁶⁵ 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^{77, 122, 135, 166} наличие аниона $\text{I}_2\text{O}_6^{2-}$. В других работах существование такого аниона отрицают^{167, 168}. 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 доказано¹⁵⁷ наличие мостиков $\text{I}=\text{O}=\text{I}$. В табл. 3 приведены соединения пятивалентного иода, строение которых изучали спектральными методами.

ТАБЛИЦА 3

Спектральные исследования соединений пятивалентного иода

| Соединение | Спектральный метод * | Ссылки на литературу | Соединение | Спектральный метод * | Ссылки на литературу |
|---|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|
| I_2O_5 | ИК | 108, 157 | $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ИК | 105, 106 |
| HIO_3 | ИК | 86, 104, 157 | $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ | КС | 100 |
| | КС | 75-88, 92, 95 | $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | 105, 106 |
| HI_3O_8 | КС | 91 | $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ | | 105, 106 |
| 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 | $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ | | 104, 105, 106 |
| 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. погл. | 99 | $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ | | 104 |
| $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ | КС | 77 | $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$ | | 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 | $\text{K}_2\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ | ИК | 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 |
| 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 пятивалентного иода относится также оксидофтористый иод IO_2F . Это соединение можно получить¹⁶⁹ действием иодноватого ангидрида на фтористый иод (V) или действием фтора на иодноватый ангидрид в среде безводного фтористого водорода¹⁷⁰. IO_2F проявляет стремление к образованию комплексных соединений, например комплексного арсената $\text{IO}_2[\text{AsF}_6]$.

4. Окисел I_2O_7

Существование окисла I_2O_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 I_2O_7 — продукт реакции иода с кислородом или озоном под действием тихого разряда¹⁷¹, продукт реакции иода с хлорным ангидридом^{172, 173} или даже продукт взаимодействия иода с иодноватой кислотой¹⁷⁴. Иодный ангидрид не удалось получить также путем термического разложения иодной кислоты при различных температурах как на воздухе, так и в вакууме¹⁷⁵. В результате дегидратации ортоиодной кислоты газообразным фтором¹⁷⁶ образуется лишь метаиодная кислота HIO_4 , но не иодный ангидрид. Даже метаиодную кислоту не удалось полностью дегидратировать фтором в среде безводного фтористого водорода. В результате этой реакции образуется¹⁷² оксидофтористый иод (VII) IO_3F . Наиболее успешной оказалась, по-видимому, попытка¹⁷⁷ дегидратировать иодную кислоту в 65%-ном олеуме. Состав полученного сильно реакционноспособного соединения (оранжевого цвета) мало отличается от элементарного состава окисла I_2O_7 .

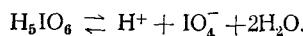
5. Иодная кислота

В литературе известны четыре твердых гидраты иодного ангидрида: $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (H_5IO_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 $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HIO_4 — метаиодная кислота).

а. *Ортоиодная кислота* H_5IO_6 известна уже примерно 130 лет, и методы ее приготовления и основные химические свойства приведены в известных монографиях. Эту кислоту можно приготовить путем электролиза¹⁷⁸ или вытеснением ее из иодокислых солей действием сильных кислот (в частности с применением азотной¹⁷⁹ и хлорной¹⁸⁰ кислот). Ортоиодная кислота служит исходным соединением при получении всех более бедных водных гидратов окисла I_2O_7 . Для этой цели используют, как правило, термическое разложение ортоиодной кислоты при обычном давлении или в вакууме.

Иодную кислоту можно представить как ортокислоту H_5IO_6 или как дигидрат метакислоты $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вторая формула была предложена на основании магнитных измерений¹⁸¹, 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 H_5IO_6 ($\chi = -55,7 \cdot 10^{-6}$). Авторы, которые изучали дегидратацию иодной кислоты в безводном пиридине¹⁸², также считают иодную кислоту дигидратом метакислоты. Однако структурные измерения указывают на то, что более правильно считать пентагидрат кислоты I_2O_7 ортокислотой. Из спектров комбинационного рассеяния иодной кислоты в твердом состоянии следует октаэдрическая симметрия группы IO_6 . В спектре водного раствора иодной кислоты 4 линии совпадают с частотами метапер-

иодатового аниона IO_4^- и 3 линии отвечают недиссоциированным молекулам H_5IO_6 . Поэтому автор ¹⁸³ полагает, что ортокислота в растворе подвергается дегидратации по следующей схеме:

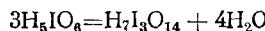


В спектрах поглощения иодной кислоты в ИК области также можно выделить ¹⁸⁴ четкие полосы при 2900 и 2200 см^{-1} , принадлежащие группам OH , и в области 1100—1300 см^{-1} полосы, отвечающие группам $\text{I}-\text{OH}$, тогда как отсутствуют полосы при 3400 см^{-1} , типичные для молекул воды.

Октаэдрическое строение аниона IO_6^{5-} следует также из найденной структуры ортоиодной кислоты ^{185, 186}. Это соединение кристаллизуется в моноклинной системе с несколько деформированными октаэдрами кислорода, расположеннымми 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 I_2O_7 является правильной формула H_5IO_6 , то есть это соединение следует считать ортокислотой.

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

б. *Трииодная кислота* $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ образуется ¹⁸⁷ 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 Партигтону и Балу ¹⁸⁸. Существование трииодной кислоты было доказано термогравиметрическим, тензиметрическим и рентгенографическим методами ¹⁸⁷. Понижение веса образца, наблюдаемое при термогравиметрическом 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 ¹⁸⁷, позволяют отвергнуть неправильные выводы Партигтона и Бала ¹⁸⁸ 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 Партигтона и Бала ¹⁸⁸, в которой были

приведены тензиметрические измерения. Как мы уже отмечали, результаты, полученные этими авторами, позднее опроверг Гауптман¹⁸⁷.

Выделение двуиодной кислоты из водного раствора описали Рипанова и Дука¹⁸⁹. 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 метаиодная 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 Гауптману¹⁸⁷ не удалось воспроизвести эти крайне недостоверные данные.

г. *Метаиодная кислота* HIO_4 впервые была получена¹⁹⁰ путем дегидратации ортоиодной кислоты при пониженном давлении при 100°. Позже образование этой кислоты подтвердили также и другие авторы, которые исследовали термическое разложение ортокислоты на воздухе^{188, 191} в температурном интервале 140—170° и в вакууме¹⁹² при 80°. Кроме того, было показано, что продукт возгонки, образующийся в результате дегидратации ортокислоты при пониженном давлении, является метаиодной кислотой. Доказательство было получено путем элементарного анализа и при сравнении рентгенограмм порошка продукта возгонки и метаиодной кислоты^{191, 193}.

Оба известных более бедных водой гидраты, то есть кислоты $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ и HIO_4 , являются сильно гигроскопичными соединениями и поэтому под действием влаги воздуха мгновенно регидратируются в ортокислоту.

д. *Окисел* IO_3 . При термическом разложении ортоиодной кислоты в вакууме в температурном интервале 105—117° 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, метаиодной кислотой. На дне трубы разложения остается желтый продукт, содержащий формально шестивалентный иод. Состав этого продукта, следующий из результатов элементарного анализа, отвечает формуле IO_3 . Характер рентгенограмм порошка также указывает на индивидуальное соединение IO_3 . Линии рентгенограммы этого продукта сравнивали с данными для HIO_4 , I_2O_5 и HI_3O_8 . Окисел IO_3 образуется¹⁹³ также при термическом разложении более бедных водой гидратов иодного ангидрида ($\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ и HIO_4) в вакууме при 115°. 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 метаиодная кислота или безводный окисел I_2O_7 ¹⁹².

6. Соли иодной кислоты

Иоднокислые соли были открыты¹⁹⁴ 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^IIO_4 , мезопериодаты $M_3^IIO_5$ или $M_2^IHO_5$, ортопериодаты $M_2^I_3IO_6$, $M_3^I_2H_2IO_6$ и $M_5^IIO_6$ и бипериодаты $M_4^I_2O_9$. В некоторых ранних работах^{175,195} рассматриваются также иоднокислые соли иного состава, например $M_6^I_2O_{11}$ 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 pH и т. п. С помощью такого метода удалось значительно увеличить число известных простых и двойных периодатов лития^{196,197}, натрия^{198,199}, калия^{198,200}, бериллия²⁰¹, магния²⁰², кальция и бария²⁰³, свинца (II)²⁰⁴, меди (II)²⁰⁵, серебра²⁰⁶⁻²⁰⁸, кадмия²⁰⁹, железа (III)²¹⁰, 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 |
| $Be(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$ | $Be_3(IO_5)_2 \cdot 12H_2O$, $Be(IO_4)_2 \cdot 13H_2O$ | 201 |
| $Mg(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$ | $Mg_2I_2O_9 \cdot 13 H_2O$, $Mg(IO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | 202 |
| $Ca(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$ | $Ca_3(IO_5)_2 \cdot 9 H_2O$, $Ca_2I_2O_9 \cdot 9 H_2O$, $Ca(IO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ | 203 |
| $Ba(OH)_2-H_5IO_6-H_2O$ | $Ba_3(IO_5)_2 \cdot 2H_2O$, $Ba_2I_2O_9 \cdot 6 H_2O$, $Ba(IO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ | 203 |
| $Pb_3(IO_5)_2 \cdot H_2O-H_5IO_6-H_2O$ | $Pb_2I_2O_9 \cdot 3 H_2O$ | 204 |
| $Pb_3(IO_5)_2 \cdot H_2O-KOH-H_2O$ | $Pb_4I_2O_{11} \cdot 5 H_2O$ | 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_5 , Ag_2HIO_5 , $Ag_2H_3IO_6$, $AgIO_4$, $AgIO_4 \cdot 2H_2O$ | 206, 207 |
| $Cd_3(IO_5)_2 \cdot 3,5 H_2O-H_5IO_6-H_2O$ | $Cd(IIO_4)_2 \cdot 8 H_2O$, $Cd_2I_2O_9 \cdot 13 H_2O$ | 208 |
| $Fe_2(SO_4)_3-KIO_4-H_2O$ | $Fe_5(IO_6)_3$ | 209 |

Значительный интерес представляют те периодаты щелочных металлов и аммония, которые могут быть получены²¹¹ из водных растворов (в первую очередь осаждением метанолом или кристаллизацией при 0°).

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

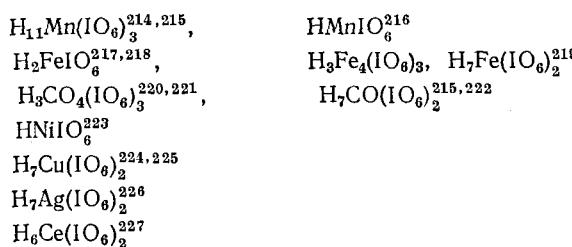
ТАБЛИЦА 5

Метастабильные периодаты и их переход в стабильные соединения

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

Однако некоторые ортопериодаты типа M_5IO_6 (например, Na_5IO_6 ^{212, 213}; $\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$ и $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ ^{175, 203}) 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 Mn^{IV} , Fe^{III} , Co^{III} , Ni^{IV} , Cu^{III} , Ag^{III} и Ce^{IV} (периодатные ионы стабилизируют малоустойчивую высшую степень окисления металла). В большинстве случаев были получены натриевые, калиевые и барийевые соли следующих гипотетических кислот:



Общий метод приготовления этих соединений²²⁸ состоит в добавлении подходящего окислителя (например, гипохлорита или пероксидисульфата) 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 гетерополикислот. К этой группе соединений относят-

Результаты рентгенографического исследования структуры периодатов

ТАБЛИЦА 6

| Состав | Кристалло-графическая система | Параметры решетки, Å | Число молекул в элем. ячейке | Межатомные расстояния | Ссылки на литературу | 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 | |
| NaIO_4 | тетрагон. | $a = 5,322$ $c = 11,93$ | 1 | | 237 | |
| KIO_4 | тетрагон. | $a = 8,43$ $c = 12,63$ | | | 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 | |
| $\text{KNH}_4\text{H}_3\text{IO}_6$ | 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. | $a = 6,88$ $c = 11,40$ | | $\text{I—O}=1,93$ | 243, 244 | |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{IO}_4$ | 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 | октаэдры IO_6^{5-} и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{8+}$ |
| $\text{Na}_3\text{KH}_3\text{Cu}(\text{IO}_6)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ | 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 | |
| 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, 250 251 252 | |
| Ag_2HIO_5 | | | | | | |
| $\text{Na}_7\text{H}_4\text{Mn}(\text{IO}_6)_3$ | 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 ванадия²²⁹, ниобия и тантала²⁰. В этих соединениях, содержащих комплексный анион, выступает в роли центрального атома иод, а аддендами являются 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, Co^{III} ²³⁰⁻²³³, Cr^{III} ^{234, 235}, Pd^{II} , Pt^{II} , Pt^{IV} ²³. В качестве аддендов выступают чаще всего молекулы NH_3 , молекулы органических веществ, анионы Cl^- , Br^- , 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. 6²³⁶⁻²⁵⁴. 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 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^{184, 211}. Результаты этих измерений приведены в табл. 7. Несколько более систематически изучались ИК спектры периодатов серебра²⁵⁵ и некоторых периодатов транзитных металлов²¹⁵.

ТАБЛИЦА 7

Состав периодатов, соответствующий результатам спектральных измерений

| Периодаты | Li^+ | Na^+ | K^+ | NH_4^+ | Rb^+ | Cs^+ |
|-----------|---|--|---|---|-----------------|-----------------|
| Мета- | | NaIO_4 | KIO_4 | NH_4IO_4 | RbIO_4 | CsIO_4 |
| Мезо- | $\text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_3\text{IO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_3\text{IO}_5 \cdot \text{Li}_2\text{HIO}_5 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{IO}_5 \cdot \text{Na}_2\text{HIO}_5 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{HIO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{HIO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiNH}_4\text{HIO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{KNH}_4\text{HIO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | |
| Орто- | | $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_5\text{IO}_6 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{KNH}_4\text{H}_3\text{IO}_6$ | | |

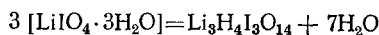
матически изучались ИК спектры периодатов серебра²⁵⁵ и некоторых периодатов транзитных металлов²¹⁵.

Строение периодатов определяли также на основании измерений магнитных свойств, в первую очередь магнитной восприимчивости²⁵⁶⁻²⁵⁹. Результаты этих измерений дали в ряде случаев возможность отличить комплексные соединения от простых.

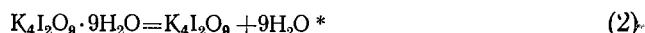
Тригидропериодаты аммония и серебра $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ и $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ обнаруживаются при низких температурах аномальные значения диэлектрической постоянной. Это явление можно объяснить переходом в антиферроэлектрическую фазу при низких температурах^{244, 260-265}.

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, например¹⁹⁷:



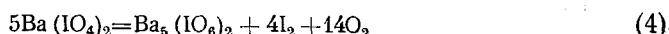
или полностью дегидратированные периодаты²⁰⁰:



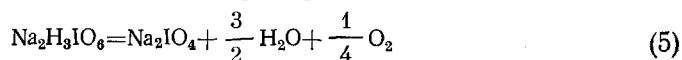
периодаты другого состава, например¹⁹⁷:



или²⁶⁹:



соединения шестивалентного иода, например,²⁷⁰:



иоднокислые соли¹⁹⁹:

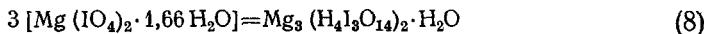
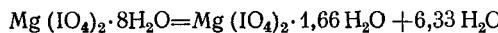


иодистые соли¹⁹⁹:



При термическом разложении периодатов тяжелых металлов могут образоваться также окислы соответствующего металла²⁷¹ или металл в элементарном состоянии^{266, 268}.

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 Гауптманом¹⁸⁷. К этим полипериодатам можно отнести также вещество, возникающее при частичной дегидратации иоднокислого магния²⁰²:



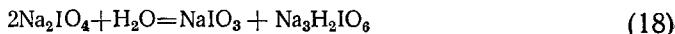
Поскольку до сих пор не было установлено строение трииодной кислоты и ее солей, невозможно объяснить факт, почему трииоднокислые соли образуются именно в результате разложения перисдатов металлов с малым ионным радиусом (Li^+ , Mg^{2+}).

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^{266—268}.

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

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 Na_2IO_4 в воде диспропорционирует с образованием растворимого иодата и нерастворимого периодата²⁷⁰ согласно уравнению (18):



8. Доказательства химической индивидуальности соединений шестивалентного иода^{202, 209, 296–275}

Хотя продукты термического разложения периодатов отвечают по своему составу соединениям, содержащим шестивалентный иод, можно было бы полагать, что они являются эквимолярными 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 смесью 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 |
|---|-----------------------------|----------------------------|
| Li_2IO_4 | 180 | 450 |
| Na_2IO_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 |
| 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 | $\chi \cdot 10^6$ | μ В. М. |
|---|-------------------|-------------|
| Li_2IO_4 | +0,24 | 0,50 |
| Na_2IO_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 |
| 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: Na_2IO_4 и Li_2IO_4 ведут себя аналогично NaIO_3 и, соответственно, 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: $\text{MgIO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; PbIO_4 , $\text{Al}_2(\text{I}_2\text{O}_7)_3$, CdIO_4 . В случае этих соединений их кристаллическая решетка, вероятно, не вполне достроена.

Лишь продукт термического разложения ортопериодата и мезопериодата серебра ($\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ и Ag_2HIO_5) состава Ag_2IO_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 ²⁶⁸.

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).

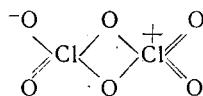
9. Аналоги соединений шестивалентного иода

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 M_2IO_4 , однако известны окислы Cl_2O_6 (или ClO_3) и Br_2O_6 , аналогичные окислу IO_3 . Эти окислы являются нестойкими соединениями, которые образуются в результате реакции соответствующего галогена с кислородом или озоном

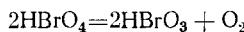
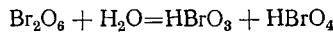
под действием электрического разряда^{276, 277}. Окисел шестивалентного хлора образуется также в результате реакции озона с окислом ClO_2 при температуре жидкого воздуха²⁷⁸ или как промежуточный продукт при термическом разложении хлорной кислоты²⁷⁹ и хлорного ангидрида при пониженном давлении в интервале температур 100—120°. Известно²⁸⁰ также, что он образуется в качестве промежуточного продукта при реакции фтора с хлорноватокислым калием при 40—60°. Окисел шестивалентного хлора представляет собой при обычной температуре маслообразную жидкость красного цвета, окисел шестивалентного брома — бесцветное твердое вещество.

Наличие валентности, равной шести, было доказано^{281—284} лишь в случае окисла хлора в газообразном состоянии, когда это соединение paramagnитно и состоит из молекул ClO_3 . В жидком состоянии этот окисел димеризуется. Согласно спектрам комбинационного рассеяния, структура молекул Cl_2O_6 аналогична структуре молекул хлористого алюминия:



Этот окисел реагирует с водой с образованием хлорноватой и хлорной кислот. Поэтому некоторые авторы представляют^{286—288} 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 Br_2O_6 в силу неустойчивости этого соединения. О димеризации судят обычно только по аналогии с окислом хлора. Однако были получены данные^{289, 290}, которые позволяют отвергнуть устаревшее представление об этом окисле как о соединении Br_3O_8 . С водой этот окисел дает раствор, в котором было доказано наличие пятивалентного 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 сротеллуровой кислот. Как уже отмечалось¹⁸³, если исходить из спектров комбинационного рассеяния, то теллуровую кислоту следует считать ортокислотой H_6TeO_6 с октаэдрическим строением аниона, как это имеет место и в случае аниона периодата IO_6^{5-} . Аналогичный характер строения обнаруживают также ИК спектры обеих кислот^{184, 291}. Обе кислоты образуют также соли, аналогичные по своему составу (например, Na_5IO_6 и Na_6TeO_6 или Ag_5IO_6 и Ag_6TeO_6 , а также $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$ и Hg_3TeO_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 дипериодатмединокислых и серебрянокислых и, соответственно, дителлуратмединокислых и серебрянокислых,

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

При термическом разложении трехокиси селена, теллурого ангидрида, теллуровой кислоты и некоторых теллуратов образуются соединения пятивалентного селена и теллура: Se_2O_5 , Te_2O_5 , а также соответствующие соли. Соединения пятивалентного теллура парамагнитны, так же как и соединения шестивалентного иода. Этим они отличаются от диамагнитных теллуратов или же теллуровой кислоты. Для окисла Se_2O_5 магнитные измерения не проводились^{296, 297}.

Недавно опубликована работа Сиберта²⁹⁸, касающаяся химии периодатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Р. Мциг, J. Chem. Soc., **95**, 656 (1909).
2. Н. Каппелер, Chem. Ber., **44**, 3496 (1911).
3. Р. К. Вау, J. R. Partington, J. Chem. Soc., **1935**, 1258.
4. Г. Даэлье, А. Кекшус, Acta chem. scand., **18**, 144 (1964).
5. В. К. Уилмард, С. С. Дхарматти, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5789 (1950).
6. В. Е. Дасент, Т. С. Уэддингтон, J. Chem. Soc., **1960**, 3350.
7. В. Е. Дасент, Т. С. Уэддингтон, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 132 (1963).
8. Ж. Г. Уайс, Н. Н. Наппап, Там же, **23**, 31 (1961).
9. Т. Кикиндаи, C. r., **238**, 1229 (1954); **240**, 873 (1955).
10. Р. Дж. Гиллеспи, Дж. Б. Сенор, Inorg. Chem., **3**, 440, 972 (1964).
11. Ф. Фишер, Ф. Роннер, Chem. Ber., **42**, 4093 (1909).
12. Ф. Фишер, Н. Каппелер, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **91**, 34 (1915).
13. Ф. Фишер, Н. С. Стерн, Helv. chim. acta, **11**, 1256 (1928).
14. Т. Кикиндаи, C. r., **240**, 1102 (1955).
15. Р. Р. Рэй, С. Н. Рэй, Quart. Indian. Chem. Soc., **3**, 110 (1925).
16. Р. Р. Рэй, Н. Саха, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **208**, 100 (1932).
17. Р. Р. Рэй, Н. Саха, Там же, **217**, 376 (1934).
18. Ж. Берг, C. r., **128**, 674 (1899).
19. М. Лобанов, Roczniki Chem., **5**, 437 (1925).
20. Р. Рэй, Д. Сен, J. Indian Chem. Soc., **30**, 250 (1953).
21. К. І. Редерсен, 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. Г. Денигэ, Ж. Борлот, Bull. soc. chim. France, **27**, 824 (1920).
25. Е. Молес, А. Р. Витория, 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. Р. Q. Meerburg, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **45**, 324 (1905).
29. А. Е. Hill, Н. С. Willson, J. A. Bishop, J. Am. Chem. Soc., **55**, 520 (1933).
30. Ж. Е. 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**, 11421а (1964).
32. А. Е. Hill, Ж. Е. Ricci, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4305 (1931).
33. Н. W. Foote, J. E. Vance, Am. J. Sci., **18**, 375 (1929).
34. А. Е. Hill, Ж. Е. Donovan, J. Am. Chem. Soc., **53**, 934 (1931).
35. Е. Cornec, A. Spack, Bull. soc. chim. France, **49**, 582 (1931).
36. Ж. Е. Ricci, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2040 (1938).
37. Н. W. Foote, J. E. Vance, Am. J. Sci., **19**, 203 (1930).
38. Н. W. Foote, J. E. Vance, Там же, **25**, 499 (1933).
39. Н. W. Foote, J. E. Vance, Там же, **26**, 16 (1933).
40. Ж. Е. Ricci, W. F. Link, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1080 (1947).
41. Б. С. Smith, Там же, **69**, 2285 (1947).
42. Ж. Е. Ricci, Там же, **56**, 290 (1934).
43. Ж. Е. Ricci, Там же, **59**, 866 (1937).
44. А. Е. Hill, S. F. Brown, Там же, **53**, 4316 (1931).
45. Ж. Е. Ricci, F. J. Loprest, Там же, **75**, 1224 (1953).
46. А. Дитт, Ann. Chim. Phys., **21**, 150, 161 (1890).
47. Ж. Е. Ricci, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3613 (1951).
48. А. Е. Hill, S. Moskowitz, 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. Helmholz, J. Am. Chem. Soc., **63**, 278 (1941).
57. A. F. Wells, Acta crystallogr., **2**, 128 (1949).
58. N. T. Gilfrich, G. M. Uргинич, 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. Sztrókay, 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. Kujuumzeli, Ztschr. Physik., **109**, 586 (1938).
82. M. R. Nayag and, 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. Inone, 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, M. 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. Awtry, 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. Sriramam, Phil. Mag., **24**, 1025 (1937).
115. S. R. Rao, S. Sriramam, 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. Martínez-Cros, L. Boucher, *Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **23**, 229 (1935).
129. J. Martínez-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. Mundie, *Current Sci. (India)*, **8**, 73 (1939).
133. M. R. Nayar, N. K. Mundie, 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. Винкова, 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, *Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **30**, 99 (1932).
152. C. Duval, *Anal. chim. acta*, **16**, 224, 546 (1957).
153. E. Moles, A. Parg, *Anal. 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. Villal, 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, *Материалы науч.-иссл. раб. Укр. ин-та сов. торг.*, **1940**, 1939.
160. A. Halász, A. Jánosi, 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. Rohrback, 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. K. B. Астахов, А. И. Элизур, Н. Е. Николаев, ЖХХ, **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. Rипанова, A. Duka, 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. Souchay, 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. Matějková, 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. Souchay, 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. Sarm, 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. Varghelyi, E. S. Stoivici, Studii Cercetari, **11**, 249 (1960); C. A., **57**, 8170g (1962).
231. J. Soos, C. Varghelyi, 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. Varghelyi, Studia Univ. Babes-Bolyai, **1**, 95 (1960); C. A., **57**, 11167 (1962).
235. R. Rипанова, J. Soos, C. Varghelyi, 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. B. K. 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. Línek, 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. Cavalcà, *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. Línek, *Česk. Casopis Fys.*, **B12**, 489 (1962).
 254. A. Línek, *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. B. П. Бабаева, А. А. Зиновьев, *ДАН*, **149**, 592 (1963).
 280. H. Bode, E. Klesper, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **266**, 275 (1951).
 281. J. Farquhan, 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. Collocchia, R. V. Figin, H. J. Schumacher, *Angew. Chem.*, **68**, 492 (1956).
 287. R. V. Figin, E. Collocchia, 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. Jerschewitz, 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).