

УДК 547.411

## КАТИОНГАЛОГЕНЫ

Степин Б. Д.

Рассмотрены условия синтеза, термодинамика образования и разложения, структура и природа химической связи катионгалогенов. Приведен анализ электронных, колебательных спектров, спектров ядерного квадрупольного резонанса и ядерного магнитного резонанса. Обсуждены вопросы практического применения катионгалогенов, как одних из самых сильных окислителей.

Библиография — 216 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1273
II. Структура и природа химической связи	1274
III. Электронные, колебательные спектры и спектры ЯКР и ЯМР	1277
IV. Термодинамика образования и разложения	1281
V. Синтез катионгалогенов	1283
VI. Применение	1290
VII. Заключение	1291

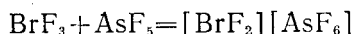
## I. ВВЕДЕНИЕ

Катионгалогены представляют собой комплексные соединения с однозарядным катионом  $[\text{Hal}(\text{Hal}_n'\text{Hal}_m'')^+]^+$ , где Hal — галоген-комплексобразователь (Cl, Br, I или At) в степени окисления +3, +5 или +7, а Hal', Hal'' — галогены-лиганды (от F до At). В качестве лигандов могут выступать и межгалогенные соединения, и, видимо, псевдогалогены. Наиболее распространенным лигандом является фтор.

Название «катионгалогены» было введено в работе [1] и получило широкое распространение [2—5]. Первый обзор по химии катионгалогенов появился в 1962 г. [1], затем были опубликованы обзоры [4, 6—9]. За время, прошедшее с момента опубликования последнего обзора, количество работ по химии катионгалогенов удвоилось, появилась необходимость в систематизации накопленного материала, более полного освещения отечественных исследований.

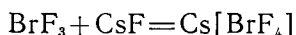
Уже не вызывает сомнений тот факт, что комплексообразователем в катионе  $[\text{Hal}(\text{Hal}_n'\text{Hal}_m'')^+]^+$  всегда является наиболее электроположительный из галогенов. С увеличением его электроположительности, а также с увеличением силы кислот Льюиса, образующих анионы ( $\text{BF}_3 < \text{PF}_5 < \text{PtF}_5 < \text{SbF}_5 < \text{AsF}_5$ ), стабильность катионгалогенов возрастает. Катионгалогены — преимущественно ионные соединения с некоторой долей ковалентности химических связей, что проявляется в образовании галогенидных мостиковых связей между катионом и анионом. Чрезвычайно электрофильные катионы ( $[\text{I}_3]^+$ ,  $[\text{ICl}_2]^+$ ,  $[\text{IF}_6]^+$ ,  $[\text{ClF}_2]^+$  и др.) могут существовать только в средах, обладающих очень слабыми основными свойствами (сверхкислоты,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{IF}_5$ , и др.). Со слабоосновными анионами ( $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{SbCl}_6]^-$  и др.) такие катионы образуют кристаллические фазы.

Синтез катионгалогенов основан на взаимодействии межгалогенных соединений, галогенов или их смесей с сильными кислотами Льюиса (акцепторами атомов галогенов), например, по схеме:



Если же в реакцию вместо кислоты Льюиса ввести сильное основание Льюиса (донор атомов галогенов), то из раствора будут выделяться

представители другой группы комплексных соединений — анионгалогенаты [10—12], например:



Поэтому в растворе межгалогенных соединений катионгалогены и анионгалогенаты взаимодействуют как кислоты и основания Льюиса [6, 13, 14].



Химия катионгалогенов находится пока в начальной стадии развития. В настоящем обзоре, первом в отечественной литературе, сделана попытка выделить наиболее перспективные направления исследований и описать основные свойства, реакции катионгалогенов и методы их получения.

## II. СТРУКТУРА И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Все трехатомные катионы у катионгалогенов —  $[\text{I}(\text{I})_2]^+$ ,  $[\text{BrF}_2]^+$ ,  $[\text{ClF}_2]^+$  и им подобные — имеют угловую (рис. 1) структуру с углом между связями  $91—103^\circ$  (симметрия  $C_{2v}$ ) [15—21]. Заметим, что трехатомные анионы у анионгалогенатов ( $[\text{I}_3]^-$ ,  $[\text{BrF}_2]^-$ ,  $[\text{ICl}_2]^-$  и др.) являются линейными и симметричными [10]. С увеличением электроотрицательности центрального атома его эффективный положительный заряд уменьшается ( $\delta=1,48$  у  $[\text{BrF}_2]^+$ ,  $\delta=0,98$  у  $[\text{ClF}_2]^+$ ) и одновременно изменяется эффективный заряд лигандов (для тех же катионов от  $\delta=-0,24$  до  $\delta=0,01$ ) [16, 22—27]. У катиона  $[\text{Cl}(\text{ClF})]^+$  эффективные заряды центрального атома и лигандов соответственно равны 0,324 и 0,338 [23—29]. Приводимые в литературе значения  $\delta$  различны и зависят от методов расчета. В частности, в катионе  $[\text{I}_3]^+$  величина  $\delta$  для  $\text{Hal}=\text{I}$  колеблется в пределах 0,55—0,79 [15, 30, 31].

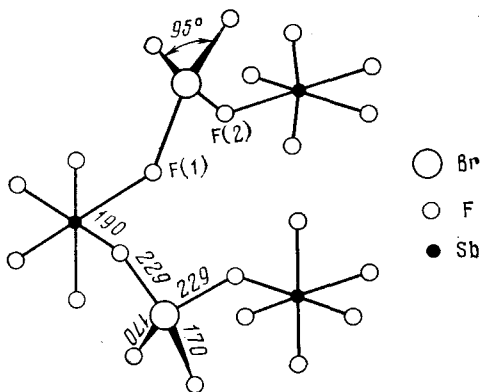


Рис. 1. Схема структуры  $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$  [17, 18] (межатомные расстояния даны в пм)

В трехатомных катионах катионгалогенов, как и в трехатомных анионах анионгалогенатов, в образовании связи участвуют только  $p$ -орбитали центрального атома и лигандов [32]. Заселенность  $d$ -орбиталей у ионов  $[\text{I}_3]^+$  и  $[\text{I}_3]^-$  незначительна и их участие в образовании связи не является обязательным. При удалении электронной пары из иона  $[\text{I}_3]^-$  с образованием катиона  $[\text{I}_3]^+$  валентное состояние центрального атома не изменяется, увеличивается только степень его окисления [32]. Отмечено увеличение общей  $s$ -электронной плотности на комплексообразователе-иоде по сравнению со свободным ионом  $\text{I}^-$ , но межатомное расстояние комплексообразователь — лиганд в ионе  $[\text{I}_3]^+$  такое же, как и в газообразном иоде.

В определенных условиях атомы иода могут образовывать диамагнитный катион  $[\text{I}_4]^{2+}$ , не имеющий комплексообразователя [34—36], и цепочечные катионы  $[\text{I}_5]^{3+}$  (рис. 2). Катион представляет собой три связанных друг с другом иона  $[\text{I}_3]^+$  с центральными атомами Э(1), I(1) и Э(2). Длины связи в лигандах и в газообразной молекуле иода сравнимы, наименьшее расстояние между атомами иода в соседних цепях 390,6 пм [37]. Существование катиона  $[\text{I}_7]^+$ , по мнению [38], сомнительно.

Угловая структура катионов  $[\text{ClF}_2]^+$  и  $[\text{BrF}_2]^+$  (см. рис. 1) лучше всего отвечает модели локализованных  $p$ -орбиталей с двумя ковалентными  $p_\sigma$ -связями [16, 22—26, 39]. Лиганды катионов вместе с *цис*-мостиковыми атомами галогенов аниона (F(1) и F(2), см. рис. 1) образуют

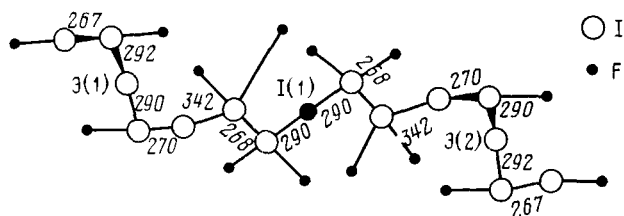


Рис. 2. Конфигурация иона  $[I_{15}]^{3+}$  [37] (межатомные расстояния даны в пм);  $\text{I}(1)$ ,  $\text{I}(2)$ ,  $\text{I}(1)$  — центральные атомы

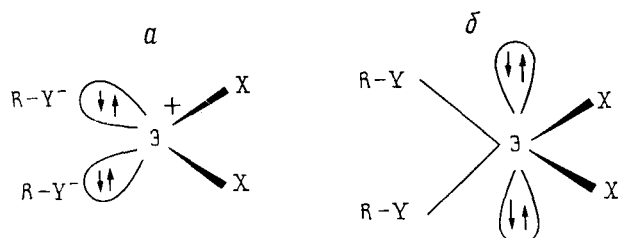


Рис. 3. Планарные ионная (а) и мостиковая (б) структуры катионгалогенов с угловым катионом [15, 26]; Э — комплексообразователь, X — лиганды, Y — мостиковые лиганды анионов

деформированный квадрат. Стерически активные неподеленные пары электронов комплексообразователя находятся в *транс*-положении выше и ниже плоскости квадрата (рис. 3, б), и поэтому катионы относят к псевдошестиординированным [15, 20, 26, 27]. Если рассматривать катион как плоский квадрат, то химические связи можно представить в виде двух взаимно-перпендикулярных асимметричных четырехэлектронных полуионных  $p_\sigma$ -связей, образованных  $np_x$  и  $np_y$ -орбиталями центрального атома. Участие в этом случае  $nd$ -орбиталей незначительно, и они рассматриваются [23, 40] только как поляризационные функции. Заселенность, например  $3d$ -орбитали атома хлора катиона  $[\text{ClF}_2]^+$  составляет всего 0,05e [40].

На рис. 3 представлены модели валентных связей трехатомных катионов. Когда  $\text{Э} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ , а  $\text{X} = \text{Y} = \text{F}$ , то межатомное расстояние  $\text{X}—\text{X}$  составляет 340 пм,  $\text{Y}—\text{Y}$  равно 230—250 пм, а  $\text{X}—\text{Y}$  равно 270—280 пм [16]. Длина связи  $\text{Э}—\text{X}$  увеличивается при одном и том же комплексообразователе при переходе от  $\text{X} = \text{Cl}$  к  $\text{X} = \text{I}$  [17, 41]. Порядок связи  $\text{Э}—\text{Y}$  составляет 0,42—0,47 [42]. Отношение длин связей  $\text{Э}—\text{X}/\text{Э}—\text{Y}$  для рассматриваемых катионов равно 1,04—1,05 и уменьшается с увеличением прочности связи  $\text{Э}—\text{Y}$  при переходе от  $\text{Э} = \text{Cl}$  к  $\text{Э} = \text{I}$  [8].

По мере уменьшения в катионах угла между связями увеличивается степень ковалентности связи комплексообразователя с мостиковыми лигандами [26]. Если мостиковые лиганды анионов образуют прочные связи с комплексообразователем катиона, то все электронные пары занимают октаэдрические позиции с углом между связями  $\sim 90^\circ$  [39, 43]. Считают [27], что для ковалентной связи катиона  $[\text{BrF}_2]^+$  (см. рис. 1) с анионами возрастает от  $[\text{SbF}_6]^-$  до  $[\text{GeF}_6]^- \sim [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  [23—25, 27]. Из-за сильной сольватации  $[\text{BrF}_2]^+$  в жидком  $\text{BrF}_3$  длина связи  $\text{Br}—\text{F}$  увеличивается, что вызывает смещение полосы  $\nu_1$  в спектре КР с 705—707 до 625  $\text{см}^{-1}$  [44]. В кристаллах  $[\text{ICl}_2][\text{SbCl}_6]$  атомы иода, двух лигандов катиона и двух мостиковых лигандов расположены почти в одной плоскости, как и в структуре аниона  $[\text{ICl}_4]^-$  [19, 30, 45].

В качестве лигандов в катионах могут быть представлены и межгалогенные соединения  $[\text{I}(\text{ICl})_2]^+$  (рис. 4) [46—48] и  $[\text{I}(\text{IBr})]^+$  [48]. В координированных молекулах  $\text{ICl}$  и  $\text{IBr}$  связи короче, чем в одиночных молекулах. Анион  $[\text{SbCl}_6]^-$  превращает катион  $[\text{I}(\text{ICl})]^+$  в симметричный, а анион  $[\text{AlCl}_4]^-$  — в асимметричный ионы [48]. Анион  $[\text{AlCl}_4]^-$  изме-

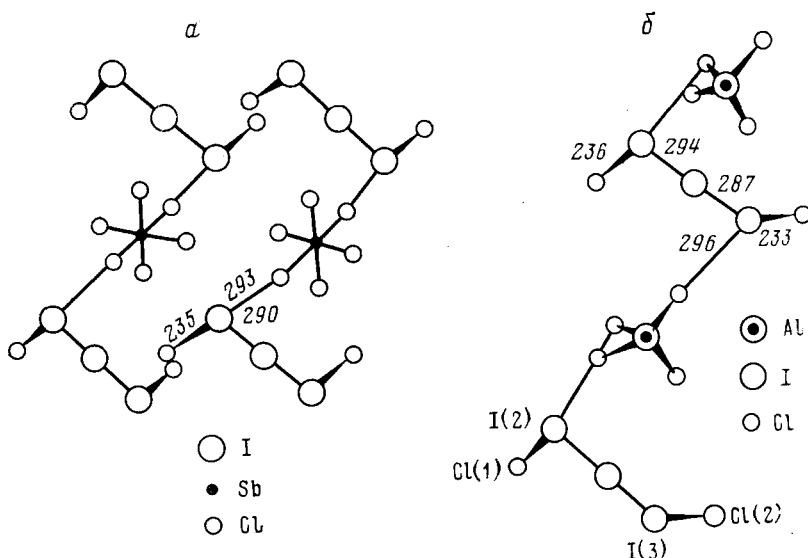


Рис. 4. Фрагменты структур  $[I(ICI)_2][SbCl_6]$  (a) и  $[I(ICI)_2][AlCl_4]$  (б) [48] (межатомные расстояния даны в пм)

няет и межатомные расстояния в лигандах  $ICI$ :  $I(2)-Cl(1) \neq I(3)-Cl(2)$ , тем не менее катион остается плоским (рис. 4).

Попытки [49, 50] представить катион  $[Cl(ClF)]^+$  симметричным с атомом фтора в качестве центрального атома оказались несостоятельными. Анализ колебательных спектров и квантовомеханические расчеты показали, что этот катион асимметричен [8, 22].

Из пятиатомных катионов  $[Hal(Hal')_4]^+$  пока известны только соединения типа  $[HalF_4]^+$  ( $Hal=Cl, Br, I$ ). Они имеют тригонально-бипирамидальную структуру (симметрия  $C_{2v}$ ) с неподеленной парой электронов в экваториальной плоскости [51—53]. Эта структура подтверждена рентгеноструктурным анализом и анализом методом ЯМР. Квантовомеханические расчеты приводят к симметрии  $C_{2v}$  только в случае использования  $d$ -орбитали центрального атома [54, 55]. Семиатомные катионы  $[Hal(Hal')_6]^+$  также известны только с фторидными лигандами. Октаэдрическую структуру катионов  $[ClF_6]^+$ ,  $[BrF_6]^+$  и  $[IF_6]^+$  объясняют либо  $sp^3d^2$ -гибридизацией АО центрального атома, либо участием трех его делокализованных пар  $p$ -электронов в образовании трех полярных трехцентровых четырехэлектронных  $\sigma$ -связей  $p-p$ -типа [56, 57]. Высокую симметрию окружения комплексообразователя подтверждает анализ мессбауэровских  $^{129}I$  [58, 59], ЯМР [60, 61] и колебательных спектров [62].

Эффективные заряды  $Cl(VII)$  и  $Br(VII)$  в катионах  $[ClF_6]^+$  и  $[BrF_6]^+$  равны соответственно +2,998 и +2,859, а лигандов —0,332 и —0,310 [23—25]. Основная часть исследованных катионгалогенов образует кристаллы триклинной и моноклинной сингоний (табл. 1). Почти все анионы (кроме  $[AlCl_4]^-$  и  $[BF_4]^-$ ) имеют несколько искаженную октаэдрическую симметрию, от  $O_h$  до  $D_{4h}$ , из-за наличия мостиковых лигандов [17]. Октаэдрическая структура катионов и анионов повышает симметрию кристаллической решетки катионгалогенов до кубической сингонии (пространственная группа  $P_63$ ). В частности,  $[IF_6][AuF_6]$ ,  $[IF_6][SbF_6]$ ,  $[IF_6][AsF_6]$ ,  $[BrF_6][AsF_6]$  и  $[ClF_6][PtF_6]$  кристаллизуются в кубической сингонии с параметром  $a$ , равным соответственно (пм): 957,3 [8,65]; 606,9 [8,66]; 949,3 [56,65]; 939,4 [8,67]; 939 [68]. Отличается по своим параметрам только кристаллическая решетка  $[IF_6][RuF_6]$  (пространственная группа  $P2_{1/n}$ ;  $a=981$ ,  $b=761$ ,  $c=580$  пм;  $\beta=107,8^\circ$ ) [65].

Следует отметить, что катион  $[BrF_2]^+$  образует со многими однозарядными анионами кристаллы с почти одинаковыми кристаллическими

Кристаллографические характеристики некоторых катионгалогенов

Соединение	Сингония *	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки				Ссылки
			a, пм	b, пм	c, пм	углы, °	
[I <sub>3</sub> ][AsF <sub>6</sub> ]	Тр	$P\bar{1}$	805,4	594,0	1050,3	103,4 (α); 88,9 (β); 100,3 (γ)	[15]
[I <sub>3</sub> ][SbF <sub>6</sub> ]	Тр	$P\bar{1}$	829	1561	839	81,5 (α); 110,0 (β); 85,5 (γ)	[37]
[ClF <sub>2</sub> ][SbF <sub>6</sub> ]	Тр	$P\bar{1}$	560	1055	530	92,1 (α); 91,8 (β); 91,5 (γ)	[16]
[ClF <sub>2</sub> ][AsF <sub>6</sub> ]	М	$A2/a$	1067,6	767,3	806,4	113,4 (β)	[26]
[BrF <sub>2</sub> ][SbF <sub>6</sub> ]	Ор	$P_{cca}$	1012	581	1095	—	[17, 18]
[BrF <sub>2</sub> ][NbF <sub>6</sub> ]	Ор	$P_{cca}$	1006	596	1070	—	[47]
[BrF <sub>2</sub> ][GeF <sub>6</sub> ]	М	$P2_1/c$	507	1382	645	116,6 (β)	[27, 63]
[ICl <sub>2</sub> ][SbCl <sub>6</sub> ]	Т	$P4_1$	698	698	2420	—	[19]
[ICl <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	М	$P2_1$	692	1102	611	99,1 (β)	[19]
[ICl <sub>2</sub> ][SbF <sub>6</sub> ]	Ор	$C_{mca}$	1075,1	1208,7	1298,2	—	[42]
[I(ICl) <sub>2</sub> ][SbCl <sub>6</sub> ]	Тр	$P\bar{1}$	709	1159	713	122,3 (α); 98,0 (β); 115,9 (γ)	[46—48]
[I(ICl)][AlCl <sub>4</sub> ]	М	$C2/c$	2753	712	1419	110,4 (β)	[48]
[IBr <sub>2</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ]	Ор	$P_{bca}$	1444,5	1403,4	1272,5	—	[41]
[I(IBr) <sub>2</sub> ][SbCl <sub>6</sub> ]	Тр	$P\bar{1}$	713	722	775	88 (α); 83 (β); 81 (γ)	[48]
[I(BrCl)][SbCl <sub>6</sub> ]	Тр	$P\bar{1}$	708,4	629,9	1351,1	94,5 (α); 100,3 (β); 92,6 (γ)	[41]
[BrF <sub>4</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ]	М	—	1419	1450	527	90,6 (β)	[52]
[IF <sub>4</sub> ][SbF <sub>6</sub> ]	Т	$P4/nmn$	589,2	—	1025,5	—	[64]
[IF <sub>4</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ]	М	$P2_1/c$	852	1482	998	112,7 (β)	[51]

\* Сокращенные обозначения сингонии: Тр — триклинная, М — моноклиная, Ор — орторомбическая, Т — тетрагональная.

решетками (см. табл. 1). Близким сходством обладают также кристаллические решетки [I(IBr<sub>2</sub>)][SbCl<sub>6</sub>] и [I(BrCl)][SbCl<sub>6</sub>], несмотря на различие в природе лигандов катионов. Замена лигандов в анионе при одном и том же катионе резко изменяет сингонию кристаллов (ср. [ICl<sub>2</sub>][SbCl<sub>6</sub>] и [ICl<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>] в табл. 1).

Кристаллическая решетка катионгалогенов состоит из бесконечных цепей, связанных между собой через галогенидные мостики катионов и анионов. Поэтому катионгалогены рассматривают как частично ковалентные *цис*-мостиковые полимеры [42]. Важнейшие оптические константы кристаллов катионгалогенов предстоит определить, но уже сейчас можно сказать, что в своем большинстве кристаллы должны быть оптически анизотропными, двуосными.

### III. ЭЛЕКТРОННЫЕ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ ЯКР и ЯМР

Электронные спектры (табл. 2) в основном используют для идентификации катионов по величине ε, длинам волн в максимумах полос поглощения и по форме последних. Батохромный и гипсохромный эффекты, наличие изобестических точек, которые могли бы дать информацию о числе различных катионов в растворе, не были исследованы. Из табл. 2 следует, что для ряда катионгалогенов полоса поглощения в области 435—470 нм, видимо, отвечает переходам  $\Pi^0 \rightarrow \Pi^*$ , с которыми связана небольшая величина ε ( $\lg \epsilon < 3,30$ ).

Таблица 2

## Электронные спектры катионгалогенов в различных растворителях (298 К)

Катион	HSO <sub>3</sub> F		HSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)		Ссылки
	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$	
[Br <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	292—300 375—380*	— —	— —	— —	— —	— —	[4, 69—72]
[I <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	300—305 470—472	3,7 3,2	295 462	3,8 3,4	290 459	3,8 3,3	[7, 30, 36, 73—78]
[I(IBr)] <sup>+</sup>	260 300* 414—420	3,6 3,3 2,9	260* 300* 418	3,7 3,4 3,0	255—270* 300* 408—490	3,8 3,4 3,1	[77, 78]
[IBr <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	232 361 455*	3,7 2,7 ~2,2	260 360 453*	3,1 2,8 2,3	260 355 540—535	3,2 2,8 —	[8, 77—79]
[I(ICl)] <sup>+</sup>	230 300 461	— 3,1 2,7	235 315 450	— 3,1 2,8	— 295—300 435	— 3,3 2,9	[30, 46, 77, 78, 80]
[ICl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	275* 395 486	2,7 1,8 1,7	310 374 471	2,2 1,8 1,7	318 355* 448	2,1 1,9 1,7	[8, 76—79]

\* На кривой поглощения находится пологое плечо.

Электронные спектры растворов некоторых катионгалогенов изучены слабо. Катион [I<sub>3</sub>]<sup>+</sup> в растворе HSO<sub>3</sub>F характеризуется полосами поглощения при 240, 270, 345 и 450 нм, а в растворе 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — при 330 и 450 нм [8]. Катиону [I(BrCl)]<sup>+</sup> в растворе 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отвечают полосы поглощения при 270 нм ( $\lg \epsilon=3,0$ ), 340 нм ( $\lg \epsilon=2,5$ ) и 488 нм ( $\lg \epsilon=1,9$ ) [77, 78]. Для катиона [I<sub>3</sub>]<sup>+</sup> характерна красновато-коричневая окраска раствора и появление полос поглощения при 305 и 470 нм. Катиону [(I(ICl)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> отвечает полоса поглощения при 440 нм (раствор в SO<sub>2</sub> [46]), а катионам [BrCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Br(BrCl)]<sup>+</sup> — при 248—252 и 305 нм (раствор в SbF<sub>5</sub>) [72].

Основные сведения о колебательных спектрах поликристаллических катионгалогенов приведены в табл. 3—5. Достаточно полный анализ этих спектров дан в [8]. Следует отметить, что в отнесении ряда полос нет пока согласия. По данным [4, 88], полоса в спектре КР катиона [ClF<sub>2</sub>]<sup>+</sup> при 384—387 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям  $\nu_2$ , а по мнению авторов [39, 89], этим колебаниям соответствует полоса при 544 см<sup>-1</sup>. Такое же несоответствие обнаруживается и в отнесении полосы при 537 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре того же катиона. Нет ясности и в идентификации полос колебательных спектров катионов [IBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [ICl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Угловую структуру трехатомных катионов подтверждает не только активность трех нормальных колебаний ( $2A_1 + B_1$ ) в ИК- и КР-спектрах, но и близость частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Кроме того, практическое совпадение (в пределах  $\pm 10$  см<sup>-1</sup>) частот колебаний катионгалогенов, растворенных в HF, и их кристаллов свидетельствует о присутствии в жидкой и твердой фазах одних и тех же дискретных ионов [Hal(Hal')<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

В КР- и ИК-спектрах найдены частоты всех девяти видов нормальных колебаний катионов [Hal(Hal')<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ( $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ ) (табл. 4). Наиболее интенсивные полосы при 720—820 см<sup>-1</sup> соответствуют симметричным ( $\nu_1$ ) и асимметричным ( $\nu_8$ ) экваториальным колебаниям связи Hal—Hal'. Частоты асимметричных ( $\nu_6$ ,  $B_1$ ) аксиальных колебаний, видимо, совпадают с частотами колебаний типа  $\nu_1$ .

Из табл. 5 видно, что у катионов [BrF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> и [IF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, в отличие от [ClF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>,  $\nu_1 < \nu_2$ . Это подтверждается и квантово-механическими расчетами [104]. В октаэдрических ионах с тяжелыми комплексообразователями полностью симметричное колебание приводит к появлению поляризованных линий в спектре КР ( $\nu_1$ ), а колебания более низкой симметрии

Таблица 3

## Колебательные спектры трехатомных катионов катионгалогенов

Катион	Вид спектра	Частота, см <sup>-1</sup>			Ссылки	Катион	Вид спектра	Частота, см <sup>-1</sup>			Ссылки
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$				$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	
[Cl(ClF)] <sup>+</sup>	ИК	530	290	590	[4, 5, 28, 50, 70]	[Br <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	—	—	—	[8, 69, 70]
[Cl(ClF)] <sup>+</sup>	КР	744	535—540	293—299		[Br <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	КР	290	140	288	
[ICl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	368—370	—	—	[70, 77, 78, 80—83]	[BrF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	705—713	308	695	[5, 44, 70, 87, 88, 92—94]
[ICl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	КР	366—371	143—149	350—364		[BrF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	КР	704	362	702	
[I(ICl)] <sup>+</sup>	ИК	—	—	—	[46, 70, 77, 84]	[I <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	207	114	233	[8, 70]
[I(ICl)] <sup>+</sup>	КР	354—359	124—126	184		[I <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	КР	207	114	233	
[Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	490	225	508	[4, 28, 70, 77, 85]	[IBr <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	248	—	258	[41, 77, 78, 82]
[Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	КР	490	225	508		[IBr <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	КР	232	123—127	257	
[ClF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	ИК	789—805	381—387	815	[5, 39, 44, 70, 86—91]	[I(BrCl)] <sup>+</sup>	ИК	—	—	—	[41, 77, 80, 84]
[ClF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	КР	809—811	384	808—830		[I(BrCl)] <sup>+</sup>	КР	242 (I—Br); 362 (I—Cl)	129	250 (I—Br); 356 (I—Cl)	

Таблица 4

## Колебательные спектры пятиатомных катионов катионгалогенов

Катион	Вид спектра	Частота, см <sup>-1</sup> , и отнесение полос								Ссылки
		$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (A_1)$	$\nu_3 (A_1)$	$\nu_4 (A_1)$	$\nu_5 (A_2)$	$\nu_7 (B_1)$	$\nu_8 (B_2)$	$\nu_9 (B_2)$	
[ClF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [ClF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	ИК КР	799—802 796—803	568 568	515—519 511	236 —	474 —	536 536	822—830 826	— 395	[53, 86, 95, 96]
[BrF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [BrF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	ИК КР	— 724	606 604	— 383	— 214—219	690* 703*	419 416—424	730 736	369 365—371	[61, 78, 95, 97]
IF <sub>4</sub> <sup>+</sup> IF <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ИК КР	728 729—732	— 614—621	345 342	— 241	— 655*	388 385—434	719 720	311 316	[53, 94, 98]

\* Данные относятся к колебаниям  $\nu_6 (B_1)$ .

Таблица 5

## Колебательные спектры семиатомных катионов катионгалогенов

Катион	Вид спектра	Частота, см <sup>-1</sup> , и отнесение полос						Ссылки
		$\nu_1 (A_{1g})$	$\nu_2 (E_g)$	$\nu_3 (F_{1u})$	$\nu_4 (F_{1u})$	$\nu_5 (F_{2g})$	$\nu_6 (F_{2u})$	
[ClF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [ClF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	ИК КР	— 679—689	— 580—630	890 —	540—590 —	— 515	— 706 (2 $\nu_6$ )	[61, 62, 68, 86, 95, 99, 100]
[BrF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [BrF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	ИК КР	— 658	— 668	775 —	430 —	— 405	— —	[60, 61, 67, 101]
IF <sub>6</sub> <sup>+</sup> IF <sub>6</sub> <sup>+</sup>	ИК КР	— 708	— 732	793 —	343 —	— 340	250 —	[4, 56, 57, 65, 66, 102, 103]



дает деполяризованное рассеянное излучение ( $\nu_2$ ); это и вызывает обращение частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  [104].

Колебательный спектр катиона  $[\text{ClF}_6]^+$  напоминает спектр изоэлектронной молекулы  $\text{SF}_6$ , а изотопное расщепление ( $^{35}\text{Cl}$ — $^{37}\text{Cl}$ ) полосы  $\nu_3$  ( $890\text{ см}^{-1}$ ), равное  $13\text{ см}^{-1}$ , находится в хорошем согласии с вычисленным значением ( $12,5\text{ см}^{-1}$ ) для октаэдрической структуры [99]. В спектре КР катиона  $[\text{ClF}_6]^+$  слабая полоса при  $706\text{ см}^{-1}$ , идентифицированная в [62] как  $2\nu_6$  ( $A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g}$ ), находится в резонансе Ферми с  $\nu_1(A_{1g})$  при  $688\text{ см}^{-1}$  (табл. 5).

В ряду катионов  $[\text{ClF}_5]^+$ ,  $[\text{BrF}_6]^+$  и  $[\text{IF}_6]^+$  силовые растягивающие постоянные ( $f_r$ ) равны соответственно 4,98; 4,90 и 5,42 мдин/Å [67]. Эти значения являются наивысшими для связей  $\text{Cl—F}$ ,  $\text{Br—F}$  и  $\text{I—F}$  из-за высокой степени окисления комплексообразователей.

Широкие исследования спектров ЯКР на ядрах лигандов и центральных атомов позволили установить неэквивалентность атомов галогенов в катионах и наличие мостиковых связей между катионом и анионом [8, 105]. В частности, анализ спектра ЯКР  $^{127}\text{I}$  соединения  $[\text{I}_3][\text{AlCl}_4]$  подтвердил, что в катионе один из атомов йода является комплексообразователем [30, 31], и поэтому катион  $[\text{I}_3]^+$  должен описываться формулой  $[\text{I}(\text{I})_2]^+$ . Кроме того, был обнаружен диморфизм  $[\text{I}_3][\text{AlCl}_4]$ . Частота  $400 \pm 5\text{ МГц}$  в спектре ЯКР  $^{127}\text{I}$  характеризует комплексообразователь катиона  $[\text{I}_3]^+ \equiv [\text{I}(\text{I})_2]^+$  [30].

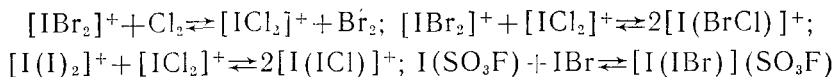
Частота сигнала  $^{35}\text{Cl}$  в спектре ЯКР (при  $-195^\circ$ ) катионгалогенов, содержащих катионы  $[\text{ClF}_2]^+$  и  $[\text{ClF}_4]^+$ , по мнению авторов [106, 107], определяется акцептирующей способностью анионов. Величина сигнала тем больше, чем выше акцептирующая способность анионов, по возрастанию которой анионы могут быть расположены в ряд  $[\text{TaF}_6]^- < [\text{NbF}_6]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{AsF}_6]^- < [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Параметр асимметрии  $\eta$  градиента электрического поля на атомах комплексообразователей катионов  $[\text{ClF}_4]^+$  и  $[\text{IF}_4]^+$  равен 48—50% [108]. С появлением в катионгалогенах *цис*-конфигурации мостиковых связей  $\text{Cl—F}$  и  $\text{I—F}$  с двумя октаэдрами  $\text{SbF}_6$  (анион  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ) величины  $\eta$  и константы квадрупольного взаимодействия несколько уменьшается [108].

Большое число катионгалогенов было исследовано методом ЯМР. Два сигнала равной интенсивности ( $\delta = -256$  и  $-274\text{ м. д.}$ ), измеренных относительно  $\text{CFCl}_3$  при температуре ниже  $-60^\circ$ , в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  катиона  $[\text{ClF}_4]^+$  свидетельствуют о неэквивалентности положения двух атомов фтора [53, 109, 110], что соответствует тригонально-бипирамидальной структуре катиона и наличию мостиковых атомов F. Анализ спектров ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{127}\text{I}$  катиона  $[\text{I}(\text{ICl})]^+$  позволил установить [30, 31], что один из атомов йода является комплексообразователем, а другой — лигандом. Была подтверждена угловая структура катионов  $[\text{ClF}_2]^+$  и  $[\text{BrF}_2]^+$  [109—112] и октаэдрическая структура катионов  $[\text{ClF}_6]^+$  и  $[\text{BrF}_6]^+$  [61, 99, 109, 113].

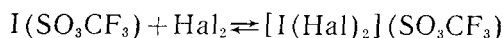
Мессбауэровский спектр  $^{129}\text{I}$  катиона  $[\text{IF}_6]^+$  состоит из одного сигнала с изомерным сдвигом  $\delta = -4,68\text{ мм/с}$ , характерным для высокосимметричных катионов [8, 59].

#### IV. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ

Появление в растворе катионов  $[\text{Hal}(\text{Hal}')_n]^+$  не связано с обычными реакциями комплексообразования и проблемой последовательных равновесий. Однако такие катионы являются комплексными и вступают в характерные для комплексных соединений реакции замещения, присоединения и перераспределения лигандов. Например, в растворе  $\text{HSO}_3\text{F}$  протекают реакции [77, 78]:

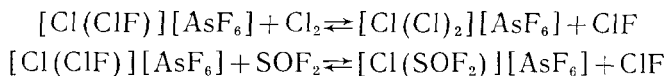


При замене аниона некоторые из этих реакций оказываются невозможными в прежних условиях. В частности, реакция



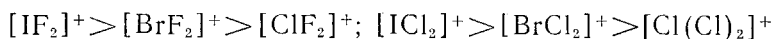
протекает только с участием  $\text{Hal}_2 = \text{Br}_2$ , что обусловлено малой растворимостью  $\text{I}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$  и его полимерной структурой [77, 78].

В приведенных выше реакциях всегда более электроположительный лиганд замещается на более электроотрицательный, а менее электроположительный комплексобразователь — на более электроположительный. Известны реакции [114], в которых происходит замещение сразу двух лигандов:

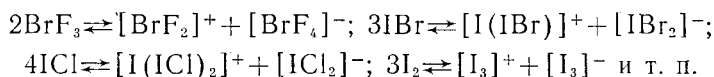


Последняя реакция протекает уже при  $-130^\circ$  с 85%-ным выходом. Замещению двух лигандов, видимо, предшествует реакция элиминирования с образованием двух радикалов  $\text{Cl}^\cdot$  и  $\text{F}^\cdot$ , которые затем объединяются в молекулу  $\text{ClF}$ .

Реакции замещения позволяют установить следующие ряды стабильности катионов [115, 116]:



Механизм образования катионгалогенов до конца не выяснен. Полагают [6, 8, 9, 117], что вначале происходит диссоциация межгалогенных соединений или галогенов:



По данным [93, 118], при диссоциации  $\text{BrF}_3$  (при  $30^\circ$ ) концентрация образующихся ионов составляет  $0,9 \pm 0,1$  моль/л. Константа равновесия реакции:

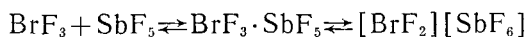


при  $25^\circ$  и мольной доле  $\text{BrF}_3$  0,22—0,85 равна  $1 \cdot 10^{-4}$  [118, 119]. Введение электрофильных и нуклеофильных реагентов ( $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.) смещает равновесие в сторону образования катионгалогенов:



На отдельных стадиях образования катионов возможно появление радикал-ионов. Например, допускают [120], что отрыв электронов от  $\text{Cl}_2$  может вызвать образование плоского радикала  $\text{Cl}_2^{\cdot+}$  из  $\text{Cl}_2^+$  и  $\text{Cl}_2$  (слабое  $\pi-\pi^*$ -взаимодействие).

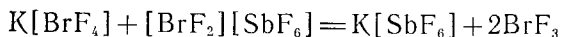
По нашему мнению, возможна и другая схема образования катионгалогенов:



В соответствии с ней вначале образуется аддукт, не имеющий жесткой ядерной конфигурации, затем в результате миграции ядер и перераспределения электронной плотности благодаря низкой энергии активации возникают мостиковые связи между  $\text{BrF}_3$  и  $\text{SbF}_5$ , после чего происходит перенос фторид-иона.

Калориметрический метод не получил пока распространения при изучении реакций образования катионгалогенов. Систематические исследования в этой области только начинаются. В частности, изменение энтальпии (при  $25^\circ$ ) при растворении  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnF}_4$  и  $\text{TaF}_5$  в  $\text{BrF}_3$ , представляющее собой суммарное изменение энергии процесса растворения и химической реакции, равно соответственно  $-92,3 \pm 0,3$ ;  $-58,8 \pm 0,7$  и  $-45,2 \pm 0,8$  кДж на моль растворяемого фторида [119]. Изменение же энтальпии ( $-\Delta H_{298}^0$ ) образования  $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ ,  $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$  и  $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$  равны соответственно 1773, 1505 и 2251 кДж/моль. Последняя величина включает  $\Delta H_{298}^0$  образования  $\text{BrF}_3$  и  $\text{TaF}_5$ . Изменение энтальпии при растворении тех же катионгалогенов в  $\text{BrF}_3$  при  $25^\circ$  состав-

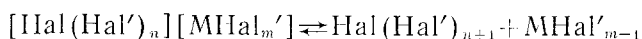
ляет соответственно  $-4,94$ ,  $-2,00$  и  $-1,40$  кДж/моль [119]. Для реакции



протекающей в среде  $BrF_3$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -19,1 \pm 1,0$  кДж/моль. С увеличением степени сольволиза взаимодействующих веществ эта величина уменьшается, и для той же реакции с участием  $[BrF_2][TaF_6]$  составляет  $-15,3 \pm 0,8$  кДж/моль [119].

Термическая стабильность катионгалогенов различна. Если соединения, содержащие катион  $[Cl_3]^+$ , полностью разлагаются при  $25^\circ$ , то  $[Br_3][AsF_6]$  диссоциирует только при температуре выше  $70^\circ$  с выделением  $Br_2$ , а в атмосфере азота возгоняется без разложения при  $30-50^\circ$  [71]. Катионгалогены  $[I_3][AlCl_4]$  и  $[I_3](SO_3F)$  конгруэнтно плавятся соответственно при  $45 \pm 1^\circ$  [30, 31] и  $92-101^\circ$  [38, 74].

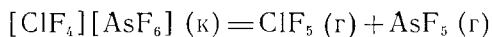
В табл. 6 приведены некоторые термодинамические характеристики реакций термического разложения:



Изменения энтальпии в реакциях термической диссоциации  $\Delta H_g^0$ , приведенные в табл. 6, найдены из наклона кривой  $\lg p = f(1/T)$ , при условии, что изменение энтальпии при сублимации веществ равно нулю.

Комплекс  $[ClF_2][BF_4]$  в газовой фазе при температуре выше  $30^\circ$  полностью диссоциирует на  $ClF_3$  и  $BF_3$ , а  $[Cl(ClF)][BF_4]$  разлагается уже при температуре выше  $-112^\circ$ , и в жидком состоянии это вещество неизвестно [50]. Продуктами термического разложения комплекса  $[Cl(ClF)][AsF_6]$  являются газообразные  $ClF$  и  $AsF_5$ . Для этой реакции  $\Delta G_T^0 = 9,0$  кДж/моль,  $\Delta S_T^0 = 491,2$  Дж/моль·К [50]. Изменение энтальпии при термической диссоциации  $[BrF_2][SbF_6]$  в области  $130-350^\circ$ , вычисленное из данных о давлении пара, равно  $116,3$  кДж/моль, а из калориметрических данных —  $186$  кДж/моль [119]. Давление термической диссоциации  $[BrF_2][BF_4]$  при  $-31^\circ$  составляет  $4$  мм рт. ст., а при  $23^\circ$  катионгалоген полностью разлагается [124].

Стабильность комплексов с катионом  $[IF_2]^+$  возрастает в ряду анионов  $[BF_4]^- < [AsF_6]^- < [SbF_6]^-$ . Если соединение  $[IF_2][BF_4]$  устойчиво только в растворе  $CH_3CN$ , то  $[IF_2][SbF_6]$  выдерживает нагревание до  $45^\circ$  [125, 126]. Для реакции



найден  $\Delta G_T^0 = 2,9$  кДж/моль и  $\Delta S_T^0 = 344,3$  Дж/моль·К [123]. Продуктами диссоциации  $[ClF_4][PtF_6]$  при температуре выше  $25^\circ$  (давление пара  $23^\circ$  равно  $2$  мм рт. ст.) являются  $ClF_5$ ,  $PtF_4$  и  $PtF_6$  [91].

Термическое разложение веществ, содержащих катион  $[ClF_6]^+$ , сопровождается выделением фтора [62, 100]. Комплекс  $[ClF_6][PtF_6]$  диссоциирует при температуре выше  $140-180^\circ$  [68], а  $[IF_6][AsF_6]$  возгоняется при  $120-140^\circ$  с разложением на  $IF_7$  и  $AsF_5$  ( $\Delta G_T^0 = 32,6$  кДж/моль,  $\Delta S_T^0 = 506,3$  Дж/моль·К) [56, 127].

Среди известных соединений гексафтороида (VII) наименее устойчив комплекс  $[IF_6][BF_4]$ , давление пара которого при  $-60^\circ$  равно  $10$  мм рт. ст. [127].

### В. СИНТЕЗ КАТИОНГАЛОГЕНОВ

Методы получения катионгалогенов основаны преимущественно на использовании реакций между межгалогенными соединениями и галогенами и галогенидами элементов IIIa—Va групп в их высших степенях окисления. Полученные тем или иным препаративным методом катионгалогены при одном и том же составе могут иметь значительно отличающиеся температуры плавления [8] и другие физические характеристики, что вызвано присутствием примесей исходных реагентов и побочных продуктов реакции. Уменьшить степень загрязнения можно только проведением синтеза в пределах области кристаллизации целевого продукта, определенной из диаграмм состояния соответствующих систем.

Таблица 6

Некоторые термодинамические характеристики термической диссоциации катионгалогенов

Вещество	$\lg p$ , [мм рт. ст.]	$T$ , К	$\Delta H_g^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	Ссылки
$[\text{ClF}_2][\text{BF}_4]$	$\frac{-2576 \pm 16}{T} + (12,00 \pm 0,06)$	243—293	98,7	1394,5	[14, 89, 121]
$[\text{ClF}_2][\text{PF}_6]$	$-1798/T + 10,53$	—	68,6	1827,1	[8, 14, 89]
$[\text{Cl}(\text{ClF})][\text{AsF}_6]$	$-2391,6/T + 11,71$	209—255	137,2	1487	[50]
$[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$	$-3030/T + 7,66$	498—623	116,3	1773*	[12, 119, 122]
$[\text{ClF}_4][\text{AsF}_6]$	$-2763,6/T + 12,2$	242—283	105,6	1576,5	[123]
$[\text{IF}_6][\text{AsF}_6]$	$-4800/T + 16,42$	—	183,7	2251	[56]

Обозначения:  $p$  — давление термической диссоциации;  $\Delta H_g^0$  — изменение энтальпии при термической диссоциации.

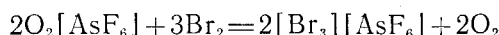
\* Найдено на основании калориметрических измерений [119].

**Катион  $[\text{Cl}(\text{Cl})_2]^+$ .** Появление фазы, содержащей  $[\text{Cl}_3]^+$ , обнаружено в системах  $\text{Cl}_2\text{—ClF—AsF}_5$  ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{HF}$ ) при  $-76^\circ$  и ниже [4, 7, 28, 70], в системе  $[\text{Cl}(\text{ClF})][\text{AsF}_6]\text{—Cl}_2$  при  $-78^\circ$  [28] и в системе  $\text{Cl}_2\text{—SbCl}_3$  при  $-51^\circ$  [128]. В системах  $\text{HSO}_3\text{F—SO}_3\text{—Cl}_2\text{—SbCl}_5$  (25°, 3 атм) [85] и  $\text{ClF—Cl}_2\text{—BF}_3$  (при температуре от  $-130$  до  $25^\circ$ ) [4, 7] образования катиона  $[\text{Cl}_3]^+$  не наблюдается.

**Катион  $[\text{Br}(\text{Br})_2]^+$ .** При конденсации  $\text{BrF}_5$  и  $\text{Br}_2$  в кварцевом реакторе, содержащем 30%-ный избыток  $\text{AsF}_5$  ( $\text{SbF}_5$ ), при  $-196^\circ$  по реакции

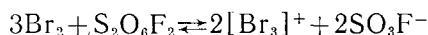


образуются коричневые кристаллы [71]. К такому же результату приводит и реакция [71, 129]:



Чтобы избежать образования катиона  $\text{Br}_2^+$ , молярное соотношение  $\text{Br}_2/\text{BrF}_5$  в первой реакции не должно превышать 4,5 [72].

Появление катиона  $[\text{Br}_3]^+$ , отмеченное [7, 4, 29, 70, 130, 131] в системах  $\text{Br}_2\text{—S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{SO}_3$ ), обусловлено протеканием реакций типа



**Катионы  $[\text{I}(\text{I})_2]^+$  и  $[\text{I}(\text{I}_2)_2]^+$ .** В системах  $\text{I}_2\text{—S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  [38] и  $\text{I}_2\text{—ICl—AlCl}_3$  [30, 31] предполагалось образование новых фаз с катионами  $[\text{I}_3]^+$ ,  $[\text{I}_5]^+$  и  $[\text{I}_7]^+$ . Выделить эти фазы из расплава не удалось. Спектральный анализ (ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ИК) жидких фаз не подтвердил в первой системе образование катионов  $[\text{I}_3]^+$  и  $[\text{I}_7]^+$ . Результаты криоскопических измерений в той же системе противоречивы и не приводят к однозначным выводам [38, 75, 132].

Черно-коричневый порошок  $[\text{I}_3](\text{SO}_3\text{F})$  получен [74] только при длительной обработке избытка  $\text{I}_2$  чистым  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  при  $20^\circ$  с последующим нагреванием смеси до  $85^\circ$  и охлаждением до  $-180^\circ$ . На возможность синтеза этого комплекса указано в [4, 36, 133]. При низкой температуре взаимодействие  $\text{I}_2$  и  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  приводит к образованию наряду с  $[\text{I}_3]^+$  диамагнитного катиона  $[\text{I}_4]^{2+}$  [4, 35, 36, 134], а по данным работ [7, 29, 75], еще и катиона  $[\text{I}_5]^+$ .

Чисто препаративными методами в кристаллическом состоянии получены также  $[\text{I}_3][\text{AsF}_6]$  [15, 135],  $[\text{I}_5][\text{SbF}_6]$  [37] и  $[\text{I}_7](\text{SO}_3\text{F})$  [38]. Состав последней фазы нуждается в подтверждении.

Результаты исследования систем  $\text{I}_2\text{—HIO}_3$  ( $\text{KI}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ )— $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{HSClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) методами кондуктометрического титрования, красновато-коричневая окраска растворов и их электронные спектры свидетельствуют об образовании катиона  $[\text{I}_3]^+$  [1, 73, 76, 133, 136]. Полагают, что в системах  $\text{I}_2\text{—H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  [137],  $\text{I}_2\text{—HSO}_3\text{F}$  [138],  $\text{I}_2\text{—SO}_2\text{—SbF}_5$

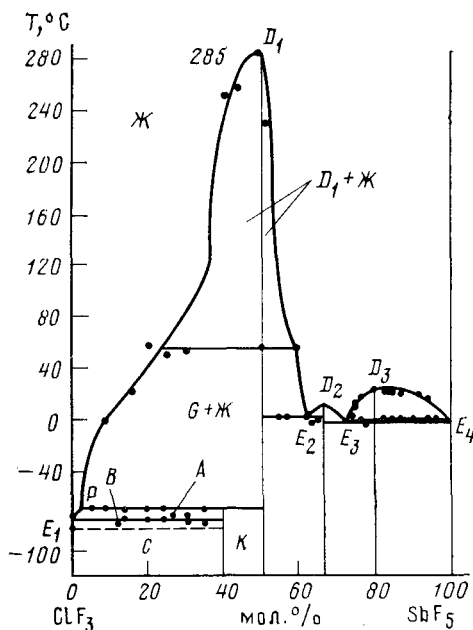


Рис. 5

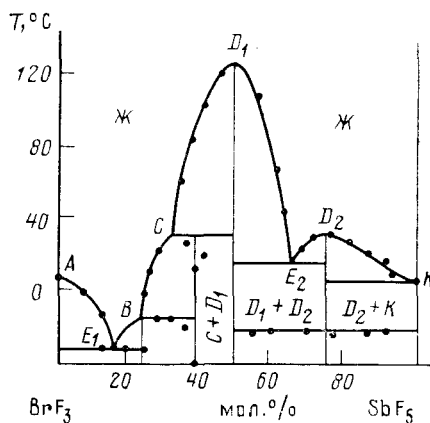


Рис. 6

Рис. 5. Диаграмма состояния системы  $\text{ClF}_3\text{—SbF}_5$  [141]:  $D_1 = \alpha\text{·}[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$ ;  $D_2 = \text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5$ ;  $D_3 = \text{ClF}_3\text{·}4\text{SbF}_5$ ;  $G = \beta\text{·}[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$ ;  $P = 3\text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5$ ;  $A = 3\text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5 + \text{Ж}$ ;  $B = 3\text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5 + \alpha\text{·ClF}_3$ ;  $C = 3\text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5 + \beta\text{·ClF}_3$ ;  $K = 3\text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5 + \beta\text{·}[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$ ; Ж — жидкая фаза;

Рис. 6. Диаграмма состояния системы  $\text{BrF}_3\text{—SbF}_5$  [150]:  $D_1 = [\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ ;  $D_2 = \text{BrF}_3\text{·}3\text{SbF}_5$ ;  $A = \text{BrF}_3$ ;  $B = 3\text{BrF}_3\text{·SbF}_5$ ;  $C = 3\text{BrF}_3\text{·}2\text{SbF}_5$ ;  $K = \text{SbF}_5$ . Координаты эвтектик:  $E_1 = 83,0$  мол. %  $\text{BrF}_3$ , т. пл.  $33,1^\circ$ ;  $E_2 = 33,5$  мол. %  $\text{BrF}_3$ , т. пл.  $15^\circ$

[70],  $\text{ICl—H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{I}_2\text{—HCl—BCl}_3\text{—K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{I}_2\text{—CF}_3\text{COOH—BF}_3\text{—K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{ICl—BF}_3\text{—CF}_3\text{COOH}$  [136] также должно происходить образование катиона  $[\text{I}_3]^+$ . Катион  $[\text{I}_3]^+$  обнаружен в системах  $\text{I}_2\text{—HIO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$  с молярным соотношением  $\text{I}_2/\text{HIO}_3 > 7$  [73, 133], а также в системах  $\text{I}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—SO}_3$  [139] и  $\text{I}_2\text{—SbF}_5\text{—AsF}_3$  [37, 140].

**Катион  $[\text{ClF}_2]^+$ .** Обстоятельное изучение [141] системы  $\text{ClF}_3\text{—SbF}_5$  (рис. 5) показало, что при взаимодействии ее компонентов возможно образование не только  $[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$  и  $[\text{ClF}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ , но и двух новых фаз:  $3\text{ClF}_3\text{·}2\text{SbF}_5$  (P) и  $\text{ClF}_3\text{·}4\text{SbF}_5$  ( $D_3$ ). Координаты эвтектик:  $E_1 = 98$  мол. %  $\text{ClF}_3$ , т. пл.  $-72^\circ$ ;  $E_2 = 37,95$  мол. %,  $2^\circ$ ;  $E_3 = 27,50$  мол. %,  $0^\circ$ ;  $E_4 = 1,21$  мол. %,  $+7^\circ$ . Соединение  $[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$  диморфно, температура фазового перехода  $55^\circ$ . Температуры конгруэнтного плавления фаз  $D_2$  и  $D_3$  равны соответственно 11 и  $25^\circ$ .

Синтез соединений с катионом  $[\text{ClF}_2]^+$  осуществляют либо конденсацией  $\text{ClF}_3$  на  $\text{AsF}_5$  ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PtF}_6$ ,  $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ ) при  $-196^\circ$  с последующим удалением избытка  $\text{ClF}_3$  в токе азота, либо посредством прямой реакции  $\text{ClF}_3$  с  $\text{AsF}_3$  ( $\text{SbF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ), которая протекает энергично уже при  $-70^\circ$ . Избыток  $\text{ClF}_3$  может превращать хлориды или фториды элементов в высшей степени окисления сначала в кислоты Льюиса, а затем в соединения с катионом  $[\text{ClF}_2]^+$  [127, 142]. Так были получены в кристаллическом состоянии  $[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$  [16];  $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$  [26, 89, 127, 143],  $[\text{ClF}_2]\text{·}[\text{BF}_6]$  [12, 14, 89, 121],  $[\text{ClF}_2][\text{PtF}_6]$  [90, 144—146]. Индивидуальность некоторых из этих соединений вызывает сомнения, в частности, данные [127, 142] о температуре плавления  $[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$  ( $75\text{—}78^\circ$ ) отличаются на  $207\text{—}210^\circ$  от данных [141] (рис. 5).

Имеются сообщения [12, 26] о синтезе  $[\text{ClF}_2][\text{IrF}_6]$  и  $[\text{ClF}_2][\text{PF}_6]$ . Система  $\text{ClF}_3\text{—HF}$  является эвтектической (44%  $\text{ClF}_3$ , т. пл.  $-110,7^\circ$ ) [9, 12, 88, 147], хотя в растворе и были обнаружены [88, 148] катионы  $[\text{ClF}_2]^+$ . Не взаимодействуют компоненты и в системе  $\text{ClF}_3\text{—UF}_6$  [9, 149].

**Катион  $[\text{Cl}(\text{ClF})]^+$ .** С использованием методов синтеза, описанных выше, получен  $[\text{Cl}(\text{ClF})][\text{AsF}_6]$ , устойчивый ниже  $-70^\circ$  [50]. В растворе  $\text{HF}-\text{SbF}_5$  катион распадается даже при  $-76^\circ$  [4, 28].

**Катион  $[\text{BrF}_2]^+$ .** В системе  $\text{BrF}_3-\text{SbF}_5$  (рис. 6) установлено образование не только  $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$  (т.пл.  $129^\circ$ ), но и ряда других новых фаз:  $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{SbF}_5$  (т.пл.  $33,5^\circ$ ),  $3\text{BrF}_3 \cdot 2\text{SbF}_5$  и  $3\text{BrF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ . Температуры инконгруэнтного плавления последних двух фаз равны соответственно  $+30,8$  и  $-16,3^\circ$  [150].

В системе  $\text{BrF}_3-\text{SnF}_4$ , изученной только частично из-за высокой вязкости расплава, обнаружено [151] образование  $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ , инконгруэнтно плавящегося при  $93 \pm 1^\circ$ . В системе  $\text{BrF}_3-\text{PtF}_4$  установлено [152] образование двух инконгруэнтно плавящихся фаз:  $[\text{BrF}_2]_2[\text{PtF}_6]$  и  $7\text{BrF}_3 \cdot \text{PtF}_4$ . С катионом  $[\text{BrF}_2]^+$  получен целый ряд соединений, включающих, помимо указанных выше, следующие анионы:  $[\text{AsF}_6]^-$  [92];  $[\text{BF}_4]^-$  [63, 124, 153];  $[\text{NbF}_6]^-$ ,  $[\text{TaF}_6]^-$ ,  $[\text{BiF}_6]^-$  [17, 154, 155];  $[\text{GeF}_6]^{2-}$  [27, 63, 92];  $[\text{PdF}_4]^-$ ,  $[\text{RuF}_6]^-$ ,  $[\text{AuF}_4]^-$ — $[\text{RhF}_6]^-$  [154, 156—159]. Данные [153] о синтезе  $[\text{BrF}_2][\text{BF}_4]$ , якобы устойчивом при комнатной температуре, не были подтверждены [124]. При взаимодействии  $\text{BrF}_3$  и  $\text{BF}_3$  образуются  $[\text{BrF}_2][\text{BF}_4]$  (устойчив ниже  $-80^\circ$ ) и  $[\text{BrF}_2][\text{B}_2\text{F}_7]$  (устойчив ниже  $-120^\circ$ ) [63, 124]. Разделение этих веществ без предварительного изучения системы  $\text{BrF}_3-\text{BF}_3$  представляет собой очень трудную задачу.

Для синтеза рассматриваемых катионгалогенов применяют метод непосредственного взаимодействия фторидов, хлоридов и оксидов элементов с избытком  $\text{BrF}_3$ . Остаток  $\text{BrF}_3$  затем удаляют в вакууме [92, 160—162]. Реакция с оксидами протекает бурно, с выделением  $\text{O}_2$ , и для ее замедления в реактор вводят  $\text{Br}_2$ .

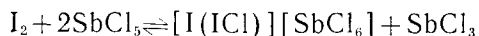
Рекомендован также метод прямого взаимодействия  $\text{BrF}_3$  с порошкообразными металлами при температурах от  $-190^\circ$  и выше [155, 156, 158, 159, 161, 163]. Для платиновых металлов вместо  $\text{BrF}_3$  применяют смесь  $\text{BrF}_5$  и  $\text{Br}_2$  [164]. В реакциях  $\text{BrF}_3$  с  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{SO}_3\text{F})_3$ ,  $\text{F}(\text{SO}_3\text{F})$  и  $\text{BrF}_5$  с  $\text{SO}_3$  образуется одно и то же соединение  $[\text{BrF}_2](\text{SO}_3\text{F})$  [111, 165].

**Катионы  $[\text{BrCl}_2]^+$  и  $[\text{Br}(\text{BrCl})]^+$**  существуют только в жидких фазах систем  $\text{Cl}_2-\text{Br}(\text{SO}_3\text{F})-\text{SbF}_5$  и  $\text{Cl}-\text{Br}_2(\text{Sb}_3\text{F}_{16})$  [72].

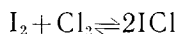
**Катион  $[\text{IF}_2]^+$**  образуется в системах  $\text{IF}_3-\text{BF}_3-\text{CH}_3\text{CN}$  (при  $-45^\circ$ ) и  $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})-\text{SO}_3\text{F}_2$  [12, 74]. При воздействии  $\text{IF}_3$  на  $\text{AsF}_5(\text{SbF}_5)$ , охлаждаемый до  $-78^\circ$ , получены в твердом состоянии  $[\text{IF}_2][\text{AsF}_6]$  (разлагается при  $-22^\circ$ ) и  $[\text{IF}_2][\text{SbF}_6]$ , выдерживающий нагревание до  $45^\circ$  [125, 126].

**Катион  $[\text{ICl}_2]^+$**  образует красные и оранжево-красные кристаллы с анионом  $\text{SO}_3\text{F}^-$  при действии жидкого хлора ( $-70^\circ$ ) на  $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})$  с последующим повышением температуры до  $20^\circ$  [74, 77, 82] или при смешении суспензии  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  в  $\text{CCl}_4$  (ниже  $-10^\circ$ ) с ограниченным количеством  $\text{SO}_3$  [166, 167]. Соединения дихлороиода (III) получены с анионами:  $[\text{SbF}_6]^-$  — при введении  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  в раствор  $\text{SbF}_5$  в  $\text{SO}_2\text{ClF}$  с последующим удалением избытка  $\text{SO}_2\text{ClF}$  медленной дистилляцией [42];  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  — при взаимодействии  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  с  $\text{SbF}_5$  [78];  $[\text{SbCl}_6]^-$  — при взаимодействии  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  с избытком  $\text{SbCl}_5$  при  $100^\circ$  [19, 81, 83, 168] или при перемешивании  $\text{I}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$  и избытка жидкого хлора ( $-196^\circ$ ) с последующим повышением температуры до  $-80^\circ$  [80, 84, 169];  $[\text{AlCl}_4]^-$  — нагреванием эквимольных количеств  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{AlCl}_3$  в среде  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  [19, 81, 168, 169], а также при взаимодействии  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  с  $\text{AlCl}_3$  в запаянной ампуле при  $100^\circ$  [83].

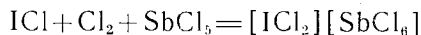
**Катион  $[\text{I}(\text{ICl})]^+$ .** Из диаграммы состояния системы  $\text{ICl}-\text{AlCl}_3$  [30, 170] следует, что при взаимодействии  $\text{ICl}$  с  $\text{AlCl}_3$  образуется инконгруэнтно плавящееся при  $53^\circ$  соединение состава  $2\text{ICl} \cdot \text{AlCl}_3 = [\text{I}(\text{ICl})] \cdot [\text{AlCl}_4]$ , в котором лигандами являются ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Признаки появления аналогичного соединения обнаружены [171, 172] и в системе  $\text{ICl}-\text{AlCl}_3-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . По мнению авторов [48], в реакции  $\text{ICl} + \text{AlCl}_3$  образуется только  $[\text{I}(\text{ICl})_2][\text{AlCl}_4]$ . В системе  $\text{I}_2-\text{SbCl}_5$ , видимо, возможна реакция [140, 173—176]:



Темно-коричневые кристаллы  $[\text{I}(\text{ICl})][\text{SbCl}_6]$  получены при взаимодействиях  $\text{ICl} + \text{SbCl}_5$  и  $\text{I}_2 + \text{SbCl}_5 + \text{Cl}_2$  ( $-196^\circ$ ) [47, 70, 80, 84]. Предполагают, [8, 80], что вслед за последней реакцией протекает побочная



дающая начало реакции:



Считается [8], что при взаимодействии  $n$   $\text{I}_2 + \text{ICl} + \text{SbCl}_5$  ( $n=1-3$ ) независимо от соотношения исходных компонентов, давления и температуры на первой стадии всегда образуется катион  $[\text{I}(\text{ICl})]^+$ .

В системе  $\text{ICl}-\text{SbCl}_5$  установлено [177] образование двух конгруэнтно плавящихся почти при одинаковой температуре ( $62,5^\circ$ ) соединений  $[\text{I}(\text{ICl})][\text{SbCl}_6]$  и  $[\text{I}(\text{ICl})_2][\text{SbCl}_6]$ . Если в системе  $\text{ICl}-\text{GaCl}_3$  [173] образуется инконгруэнтно плавящееся при  $28,5^\circ$  соединение  $[\text{I}(\text{ICl})][\text{GaCl}_4]$ , то в системе  $\text{ICl}-\text{SbCl}_5$  — только аддукт  $\text{SbCl}_5 \cdot 5\text{ICl}$  [178] (по данным [173, 179], образуется  $\text{ICl} \cdot \text{SbCl}_3$ ). Между  $\text{ICl}$  и  $\text{AsCl}_3$  не обнаружено взаимодействия [180]. Аналогично, в системе  $\text{ICl}-\text{TaCl}_5$  образуется только аддукт состава  $\text{ICl} \cdot \text{TaCl}_5$ , инконгруэнтно плавящийся при температуре  $\sim 102^\circ$ , а система  $\text{ICl}-\text{NbCl}_5$  является чисто эвтектической [181].

Реакции  $\text{I}(\text{SO}_3\text{F}) + \text{ICl}$  (при  $50^\circ$ ) и  $[\text{I}_3](\text{SO}_3\text{F}) + [\text{ICl}_2](\text{SO}_2\text{F})$  в токе сухого азота [77, 78] приводят к получению  $[\text{I}(\text{ICl})](\text{SO}_3\text{F})$ .

**Катион  $[\text{I}(\text{ICl})_2]^+$ .** Механизм реакций, при котором лигандами становятся молекулы  $\text{ICl}$ , а йод приобретает степень окисления  $+1$ , до конца не выяснен. Так, при взаимодействии  $\text{ICl}$  с  $\text{SbCl}_5$  или с  $\text{AlCl}_3$  наряду с катионом  $[\text{I}(\text{ICl})]^+$  образуется и катион  $[\text{I}(\text{ICl})_2]^+$  [48, 174, 182, 183]. По данным [46, 47], из раствора  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{SO}_2$  также может кристаллизоваться  $[\text{I}(\text{ICl})_2][\text{SbCl}_6]$ .

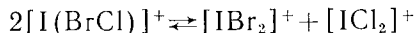
**Катион  $[\text{IBr}_2]^+$ .** Соединения с таким катионом не могут быть получены прямым взаимодействием кислот Льюиса ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.) с  $\text{IBr}_2$  или  $\text{I}_2\text{Br}_6$ , так как последние до сих пор не получены. Поэтому синтез  $[\text{IBr}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  проводят следующим образом. Вначале смешивают раствор  $\text{SbF}_5$  в  $\text{SO}_2$  с  $\text{IBr}$  до появления осадка  $\text{SbF}_3$ , который отфильтровывают, а  $\text{SO}_2$  удаляют; из пастообразного остатка при помощи  $\text{SO}_2\text{ClF}$  извлекают конечный продукт [41]. Это же соединение можно получить в обменной реакции  $[\text{IBr}_2](\text{SO}_3\text{F})$  с большим избытком  $\text{SbF}_5$  при нагревании до  $70^\circ$  [78]. Соединения с анионами  $\text{SO}_3\text{F}^-$  и  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  образуются при нагревании до  $50^\circ$  смеси  $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})$  или  $\text{I}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$  с  $\text{Br}_2$  [77, 78, 82].

Катион  $[\text{IBr}_2]^+$  обнаружен в системе  $\text{I}_2-\text{Br}_2-\text{HIO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ$  и мольном отношении  $\text{I}_2/\text{HIO}_3=2,0$ .

В системах  $\text{IBr}-\text{AlBr}_3$  [184],  $\text{IBr}-\text{GaBr}_3$  [173],  $\text{IBr}-\text{SbBr}_3$  [178],  $\text{IBr}-\text{AlBr}_3(\text{SbBr}_3)-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  [182, 185] образования катионов  $[\text{IBr}_2]^+$  не установлено. В первой системе выделен аддукт состава  $\text{IBr} \cdot \text{AlBr}_3$ .

**Катионы  $[\text{I}(\text{IBr})]^+$  и  $[\text{I}(\text{IBr})_2]^+$ .** При взаимодействии  $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})$  и  $\text{IBr}$  (при  $50-75^\circ$ ) кристаллизуется  $[\text{I}(\text{IBr})](\text{SO}_3\text{F})$ , инконгруэнтно плавящийся при  $70^\circ$  [77], а по реакции  $\text{ICl} + \text{IBr} + \text{SbCl}_5$  можно получить почти черные кристаллы  $[\text{I}(\text{IBr})_2][\text{SbCl}_6]$  [48]. Оба катиона существуют, видимо, в одних и тех же системах, области их кристаллизации определяются соотношением компонентов, как и в системах с катионами  $[\text{I}(\text{ICl})]^+$  и  $[\text{I}(\text{ICl})_2]^+$ .

**Катион  $[\text{I}(\text{BrCl})]^+$**  входит в состав двух соединений:  $[\text{I}(\text{BrCl})] \cdot [\text{SbCl}_6]$  и  $[\text{I}(\text{BrCl})](\text{SO}_3\text{F})$ . Первое получено [41, 80] при взаимодействии  $\text{IBr}$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SbCl}_5$  в среде  $\text{SO}_2$  ( $-78^\circ$ ), а второе — смешиванием эквимольных количеств  $[\text{IBr}_2](\text{SO}_3\text{F})$  и  $[\text{ICl}_2](\text{SO}_3\text{F})$  при  $95^\circ$  [78]. Считают [33, 41], что при этом образуется беспорядочная смесь катионов  $[\text{IBr}_2]^+$ ,  $[\text{ICl}_2]^+$  и  $[\text{I}(\text{BrCl})]^+$ , находящихся в равновесии:



**Катион  $[\text{ClF}_4]^+$ .** Изучение системы  $\text{ClF}_5\text{—SbF}_5$  (рис. 7) позволило [186] обнаружить три новых конгруэнтно плавящихся фазы, содержащих катион  $[\text{ClF}_4]^+$ :  $[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6]$  (т. пл.  $120^\circ$ ),  $[\text{ClF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  (т. пл.  $64^\circ$ ) и  $[\text{ClF}_4][\text{Sb}_4\text{F}_{21}]$  (т. пл.  $62^\circ$ ), причем последние две с очень небольшой областью кристаллизации. Первое соединение имеет две полиморфных модификации ( $\alpha$  и  $\beta$ ) с температурой фазового перехода  $\sim 40^\circ$ . Данные [53, 123] о температурах плавления  $[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6]$ , полученного препаративным синтезом, расходятся с более точными сведениями [186]. Установлено, что для синтеза этого соединения нельзя использовать  $\text{HF}$  в качестве растворителя [186]. Система  $\text{ClF}_5\text{—HF}$  отличается полным отсутствием взаимной растворимости компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях [187].

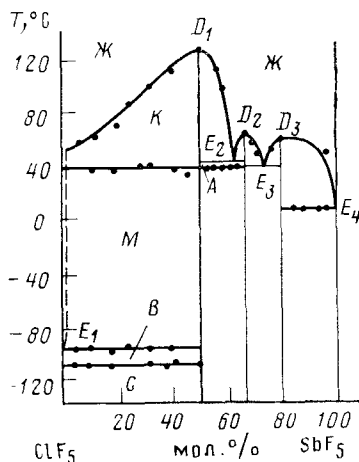


Рис. 7

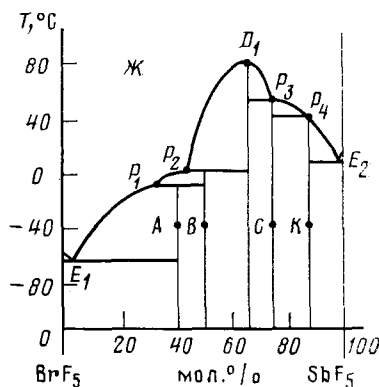


Рис. 8

Рис. 7. Диаграмма состояния системы  $\text{ClF}_5\text{—SbF}_5$  [186]:  $D_1 = [\text{ClF}_4][\text{SbF}_6]$ ;  $D_2 = [\text{ClF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ;  $D_3 = [\text{ClF}_4][\text{Sb}_4\text{F}_{21}]$ ;  $A = \alpha\text{—}[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6] + [\text{ClF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ;  $B = \beta\text{—}[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6] + \alpha\text{—ClF}_5$ ;  $C = \beta\text{—}[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6] + \beta\text{—ClF}_5$ ;  $K = \alpha\text{—}[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6] + \text{Ж}$ ;  $M = \beta\text{—}[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6] + \text{Ж}$ .

Рис. 8. Диаграмма состояния системы  $\text{BrF}_5\text{—SbF}_5$  [189]:  $D_1$  — дистектика состава  $[\text{BrF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  (т. пл.  $81^\circ$ ); т. пл. перитектических фаз,  $^\circ\text{C}$ :  $P_1 = -8$ ;  $P_2 = 0$ ;  $P_3 = +50$ ;  $P_4 = +40$ ;  $E_1$ ,  $E_2$  — эвтектики;  $A = 3\text{BrF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$ ;  $B = \text{BrF}_5 \cdot \text{SbF}_5$ ;  $C = \text{BrF}_5 \cdot 3\text{SbF}_5$ ;  $K = \text{BrF}_5 \cdot 7\text{SbF}_5$ .

Получение  $[\text{ClF}_4][\text{AsF}_6]$  и  $[\text{ClF}_4][\text{PtF}_6]$  основано на многократном нагревании и охлаждении смеси  $\text{ClF}_5$  и  $\text{AsF}_5$  ( $\text{PtF}_6$ ) в интервале температур от  $-196$  до  $+20^\circ$  [91, 123]. Система  $\text{ClF}_5\text{—BF}_3$  характеризуется отсутствием взаимной растворимости компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях во всем диапазоне концентраций [188].

**Катион  $[\text{BrF}_4]^+$ .** В отличие от предыдущей системы взаимодействие  $\text{BrF}_5$  и  $\text{SbF}_5$  приводит к образованию пяти новых фаз (рис. 8), среди которых только одна,  $[\text{BrF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ , плавится конгруэнтно (при  $81^\circ$ ) [189]. Низкая температура плавления ( $60\text{—}61^\circ$ ) этой фазы [113, 190] вызвана присутствием примесей.

Общим методом синтеза катионгалогенов, включающих ион  $[\text{BrF}_4]^+$ , является конденсация  $\text{BrF}_5$  при  $-196^\circ$  в реакторе, содержащем фториды или оксиды элементов в высших степенях окисления, с последующим попеременным нагреванием и охлаждением реактора. На последней стадии синтеза избыток  $\text{BrF}_5$  удаляют в вакууме. Так были получены катионгалогены тетрафтороброма(III) с анионами  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  [53, 61, 97],  $[\text{AsF}_6]^-$  [53],  $[\text{SnF}_6]^{2-}$  [9, 191],  $[\text{RuF}_6]^-$  [12] (все в кристаллическом состоянии), а также с анионами  $\text{SO}_3\text{F}^-$  [190] и  $[\text{PtF}_6]^-$  [90, 91] (в виде вязких жидкостей, не кристаллизующихся при низких температурах).

В системах  $\text{BrF}_5\text{—BF}_3$  ( $\text{NbF}_5$ ,  $\text{BiF}_5$ ) [8, 97, 188],  $\text{BrF}_5\text{—PF}_5$  ( $\text{TiF}_4$ ) [113],  $\text{BrF}_5\text{—UF}_6$  [9, 149] и  $\text{BrF}_5\text{—HF}$  [9, 12, 22, 88] образование катиона  $[\text{BrF}_4]^+$  не установлено.



**Катион  $[\text{IF}_4]^+$ .** При взаимодействии  $\text{IF}_5$  и  $\text{SbF}_5$  появляются три новые фазы (рис. 9) [192]: конгруэнтно плавящаяся  $[\text{IF}_4][\text{SbF}_6]$ , инконгруэнтно плавящаяся  $[\text{IF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  и фаза невыясненной природы  $\text{IF}_5 \cdot 6\text{SbF}_5$ .

Метод получения большинства катионгалогенов с катионом  $[\text{IF}_4]^+$  аналогичен применяемому в случае  $[\text{BrF}_4]^+$ . Для синтеза соединения  $[\text{IF}_4][\text{CrF}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  была использована [98] реакция в жидком  $\text{IF}_5$  при  $60^\circ$  (выход 100%):



Соединение разлагается при  $153^\circ$ . В кристаллическом состоянии получены соединения с анионами  $[\text{SbF}_6]^-$  [53, 64, 108, 115, 192, 193],  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  [51],  $[\text{PtF}_6]^-$  [144, 145] и  $[\text{CrF}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  [8, 98]. В жидком виде образуется  $[\text{IF}_4](\text{SO}_3\text{F})$  [193].

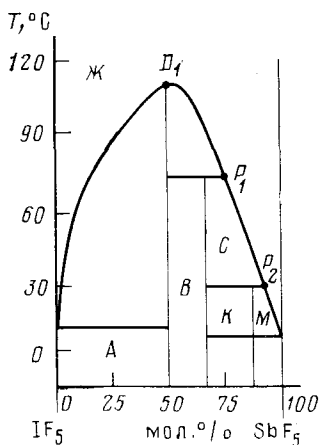
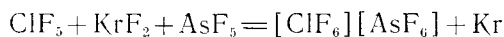


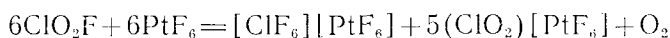
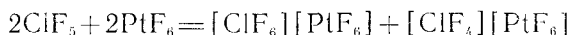
Рис. 9. Диаграмма состояния системы  $\text{IF}_5\text{—SbF}_5$  [192]:  $D_1$  — дистектика состава  $[\text{IF}_4][\text{SbF}_6]$  (т. пл.  $111^\circ$ );  $P_1$  и  $P_2$  — перитектические фазы состава соответственно  $[\text{IF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  (т. пл.  $72^\circ$ ) и  $\text{IF}_5 \cdot 6\text{SbF}_5$  (т. пл.  $27^\circ$ ),  $A = \text{IF}_5 + [\text{IF}_4][\text{SbF}_6]$ ;  $B$  — смесь твердых фаз состава  $D_1$  и  $P_1$ ;  $C = [\text{IF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}] + \text{Ж}$ ;  $M = \text{IF}_5 \cdot 6\text{SbF}_5 + \text{Ж}$ ;  $K$  — смесь твердых фаз состава  $P_1$  и  $P_2$ .

Система  $\text{IF}_5\text{—HF}$  является эвтектической [194] (катионы  $[\text{IF}_4]^+$  обнаружены только в жидкой фазе) [9, 194].

**Катион  $[\text{ClF}_6]^+$ .** Синтез катионгалогенов с катионом  $[\text{ClF}_6]^+$  оказался возможным только [62] при использовании такого сильнейшего окислителя как  $\text{KrF}_2$ , в условиях циклического нагрева от  $-196$  до  $+20^\circ$  и охлаждения:



Избыток  $\text{ClF}_5$  в качестве растворителя увеличивает выход комплекса, кристаллизующегося без примеси катионов  $[\text{ClF}_4]^+$ . Аналогичным образом был получен и  $[\text{ClF}_6][\text{SbF}_6]$ . Получение  $[\text{ClF}_6][\text{BF}_4]$  возможно только путем проведения обменной реакции  $[\text{ClF}_6][\text{AsF}_6] + \text{Cs}[\text{BF}_4]$  в среде  $\text{HF}$  при повышении температуры от  $-196$  до  $+25^\circ$  с последующим охлаждением смеси до  $-78^\circ$  [100]. Осадок  $\text{Cs}[\text{AsF}_6]$  отделяют, а из фильтрата кристаллизуют  $[\text{ClF}_6][\text{BF}_4]$  с 55%-ным выходом. Допускается [195] возможность синтеза  $[\text{ClF}_6][\text{AuF}_6]$ . По данным [68, 86, 99], реакции



протекать при медленном нагревании смеси реагентов от  $-196$  до  $+25^\circ$  с одновременным ультрафиолетовым облучением (водно-пирексовый фильтр) в течение нескольких суток. Продукты реакции полностью разделить не удалось.

В системах  $\text{ClF}_5\text{—F}_2\text{—SbF}_5(\text{AsF}_5)$  и  $\text{ClF}_5\text{—F}_2\text{—BF}_3$  при давлении 30—40 атм и температуре 100— $225^\circ$  взаимодействия компонентов не наблюдается [86]. Вместо окисления  $\text{ClF}_5$  до  $\text{ClF}_7$  происходит его распад на  $\text{ClF}_3$  и  $\text{Cl}_2$  с образованием соединений с катионом  $[\text{ClF}_2]^+$ .

**Катион  $[\text{BrF}_6]^+$ .** Попытки синтеза соединений с указанным катионом методом смешения  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{AsF}_5(\text{SbF}_5)$  окончились безрезультатно, несмотря ни на повышение давления (125—200 атм) и температуры (200—

250°), ни на изменение мольных соотношений компонентов. Только с применением нового сильного окислителя  $\text{KrF}_2$  удалось [60, 61, 67] синтезировать  $[\text{BrF}_6][\text{AsF}_6]$  и смесь  $[\text{BrF}_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  с  $[\text{BrF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ . Последнее соединение удаляют из смеси в вакууме при 50°. Однако после этой операции состав оставшегося катионгалогена становится неопределенным [67]:  $[\text{BrF}_6][\text{SbF}_6] \cdot x\text{SbF}_5$  ( $x < 1$ ). Реакция с участием  $\text{KrF}_2$  протекает в среде  $\text{BrF}_5$  при  $-196^\circ$ . Избыток  $\text{BrF}_5$  и  $\text{KrF}_2$  удаляют вакуумированием. Выход катионгалогенов с ионом  $[\text{BrF}_6]^+$  не превышает 20%. Причины образования  $[\text{BrF}_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  вместо  $[\text{BrF}_6][\text{SbF}_6]$  остаются невыясненными.

**Катион  $[\text{IF}_6]^+$ .** С этим катионом получены катионгалогены, содержащие анионы  $[\text{AsF}_6]^-$  [6, 9, 12, 56, 127, 196—198],  $[\text{SbF}_6]^-$  [66],  $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$  [12, 127, 197, 198],  $[\text{BF}_4]^-$  [6, 127],  $[\text{BF}(\text{TeOF}_5)_3]^-$  [199] и  $[\text{AuF}_6]^-$  [65].

Общим методом синтеза соединений является совместная конденсация в одном реакторе при  $-196^\circ$  исходных реагентов с последующим повышением температуры до 0°; оставшиеся реагенты удаляют вакуумированием [56, 59, 127, 200, 201]. Если один из реагентов закипает раньше, чем другой станет жидким ( $\text{IF}_7$  и  $\text{SbF}_5$ ), то реакцию осуществляют пропуском газа  $\text{IF}_7$  через расплав  $\text{SbF}_5$  при 20° [127]. Структура  $[\text{IF}_6][\text{Sb}_3\text{F}_{16}]$  до конца не выяснена.

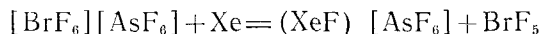
Для получения соединения с анионом  $[\text{AuF}_6]^-$  предложена реакция, протекающая уже при 20°, но приводящая к образованию смеси двух твердых фаз [65]:



## VI. ПРИМЕНЕНИЕ

Катионгалогены обладают множеством оригинальных физических и химических свойств, открывающих разнообразные возможности их практического использования. Прежде всего, они, как сильные окислители, рекомендованы для применения в качестве компонента ракетных топлив и в технологии переработки ядерных материалов [9].

Соединения состава  $[\text{Cl}(\text{ClF})][\text{AsF}_6]$ ,  $[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6]$  и  $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$  оказались отличными фторирующими агентами при сравнительно невысоких температурах в закрытых реакторах и небольших развиваемых давлениях [122, 141, 150, 162];  $[\text{BrF}_6][\text{AsF}_6]$  действует эффективнее, чем  $\text{F}_2$  в обычных условиях, он окисляет, например,  $\text{Xe}$  и  $\text{O}_2$ :



Эффективность применения катионгалогенов в органическом синтезе отмечалась неоднократно [202, 203]. В частности, получение фторированных ароматических производных иода(VII) технологически удобно производить с помощью  $[\text{IF}_4][\text{SbF}_6]$  [203]. По мнению авторов [203] катионгалогены открывают новые возможности для синтеза соединений, содержащих  $\text{Ar}-\text{Hal}$  ( $\text{Hal}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ). Катионгалогены  $[\text{Cl}(\text{ClF})] \cdot [\text{AsF}_6]$ ,  $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$ ,  $[\text{ClF}_4][\text{SbF}_6]$  и им подобные можно использовать в качестве твердых источников и «хранителей» фторидов хлора, которые в случае необходимости могут быть регенерированы в чистом виде [141].

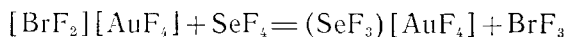
Наиболее перспективной областью применения катионгалогенов является синтез новых веществ путем смешения растворов, содержащих соответствующие катионгалоген (кислота Льюиса) и анионгалогенат (основание Льюиса). Растворителем в данном случае является такое межгалогенное соединение, автоионизация которого приводит к образованию катиона и аниона реагирующих веществ. Примером может служить реакция:



Этим методом получены многочисленные комплексные соединения, син-

тез которых ранее считался невозможным [12, 113, 115, 155, 156, 160, 162, 163]. Осложнениями при подобном синтезе являются обратимость некоторых реакций и сольволиз получаемых продуктов.

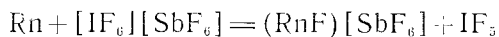
Возможно применение для синтеза реакций обмена комплексными катионами [12, 204]:



Эти реакции могут быть использованы и для очистки технических фторидов [205].

Определение химически связанного кислорода в минералах, рудном сырье, оксидах и фосфатах металлов является трудной аналитической задачей, решение которой оказалось возможным с появлением катионгалогенов. В частности, при нагревании термостойких оксидов ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) и фосфатов с  $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$  до температур выше  $330^\circ$  происходит количественное выделение кислорода [12, 122]. Этот же реагент предложен [206] для прямого количественного определения химически связанного кислорода в спиртах, алифатических и ароматических кислотах.

Рекомендовано [66, 207] использовать реакцию



для разделения смеси Rn, Xe и Kr, определения Rn в воздухе и освобождения воздуха от примеси радиоактивного радона. Применение катионгалогенов позволяет почти полностью удалять радон и другие канцерогенные вещества ( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ) из воздуха урановых рудников и шахт [207]. Утилизация ксенона, выделяющегося при растворении отработанного радиоактивного топлива, возможна при помощи реакций образования аддуктов состава  $2\text{IF}_5 \cdot \text{XeF}_2$  [208, 209] и  $\text{IF}_5 \cdot \text{XeF}_4$  [210, 211].

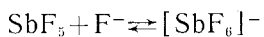
## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных выше данных следует, что для прямого синтеза катионгалогенов с галогенидными лигандами галогены и двухатомные межгалогенные соединения должны применяться только вместе с сильными окислителями. В противном случае во внутренней сфере появляются молекулярные лиганды с комплексообразователем в степени окисления +1, например  $[\text{I}(\text{I}_2)_2]^+$ ,  $[\text{I}(\text{ICl})_2]^+$  [212—214]. Катионгалогены с катионами  $[\text{ICl}_4]^+$ ,  $[\text{IBr}_4]^+$  пока не получены из-за крайней нестабильности  $\text{ICl}_3$  и  $\text{IBr}_3$  [215].

Рассмотренные в обзоре катионгалогены не отличаются большим разнообразием анионов. В основном это  $[\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{SbCl}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$  и некоторые другие. Свойства сильных акцепторов галогенидных ионов могут проявлять также фториды и хлориды элементов, способные превращаться в ацидокомплексы.

Зависимость устойчивости катионгалогенов от природы анионов пока не нашла объяснения. Например,  $\text{BF}_3$  обладает значительной акцептирующей способностью по отношению к фторидным ионам, но ни с  $\text{ClF}_5$ , ни с  $\text{BrF}_5$  он не взаимодействует с образованием катионов  $[\text{ClF}_4]^+$  и  $[\text{BrF}_4]^+$  [188]. Наиболее стабильные катионгалогены почти всегда содержат анион  $[\text{AsF}_6]^-$ . Появление в анионе бромидных или иодидных лигандов, легко подвергающихся окислению, делает синтез катионгалогенов невозможным. Такие лиганды дестабилизируют катионы, превращая их снова в галогены или межгалогенные соединения.

Чем более экзотермична реакция образования анионов типа



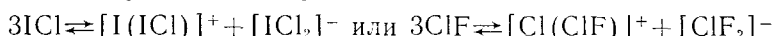
тем, видимо, стабильнее должны быть катионгалогены. Стабилизации их способствует также электролитическая диссоциация межгалогенных соединений [213] и хорошая растворимость последних в кислотах Льюиса, акцепторах галогенидных ионов. Установлено, что энергия отрыва фторидных ионов от фторидов галогенов уменьшается от  $\text{ClF}_3$  к  $\text{IF}_5$ .

В этом же направлении возрастает устойчивость катионгалогенов, содержащих один и тот же анион:

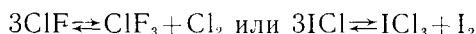


Взаимодействие между галогенфторидами и кислотами Льюиса в жидкой фазе протекает, как правило, быстро и с высоким выходом.

О механизме реакций образования катионгалогенов известно мало. Не выяснены условия равновесий в растворах между ионами  $\text{I}_2^+$  и  $[\text{I}_3]^+$ ,  $[\text{I}_3]^+$  и  $[\text{I}_4]^{2+}$ , а также причины, препятствующие появлению катионов  $[\text{I}_5]^+$  в системе  $\text{I}_2\text{—S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ , или катионов  $[\text{I}_3]^+$  в системе  $\text{I}_2\text{—AlCl}_3\text{—NaCl}$  [214], и благоприятствующие их образованию в системе  $\text{I}_2\text{—ICl—AlCl}_3$ . Возможность осуществления реакций типа



вызывает сомнения. Скорее следует ожидать протекания дисмутации



за которой уже следуют другие превращения. Возможно, что в этом процессе одной из стадий является реакция элиминирования с образованием радикалов. Появление последних, например  $\text{Cl}_3^\cdot$ ,  $\text{ClF}_2^\cdot$  [212] или  $\text{Cl}_4^+$  [120], отмечалось неоднократно.

Принципиально новым методом синтеза катионгалогенов является метод взрывного взаимодействия двух разных галогенидов одного и того же металла. Таким методом, например, получены из смеси  $\text{CuF}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  монокристаллы  $[\text{ClF}_6][\text{CuF}_4]$  [216].

В заключение следует отметить, что изучение химии катионгалогенов только начинается и еще предстоит многое сделать, чтобы она заняла подобающее ей место в современной неорганической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arotzky J., Symons M. C. R. Quart. Rev. Chem. Soc. 1962, v. 16, p. 282.
2. Степин Б. Д., Лидин Р. А., Молочко В. А. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 822.
3. Sharpe A. G. Halogen Chemistry/Ed. Gutman V. London: Acad. Press, 1967, v. 1, p. 28.
4. Gillespie R. J., Morton M. J. Inorg. Chem., 1972, Ser. I, № 3, p. 215.
5. Gillespie R. J., Morton M. J. Quart. Rev. Chem. Soc., 1971, v. 25, p. 553.
6. Meinert H. Z. Chem., 1967, B. 7, S. 41.
7. Gillespie R. J., Passmore J. Adv. Inorg. Radiochem., 1975, v. 17, p. 49.
8. Shamir J. Struct. and Bonding (Berlin), 1979, v. 37, p. 141.
9. Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф., Шишков Ю. Д., Аленичкова И. Ф. Химия галлоидных соединений фтора. М.: Наука, 1968.
10. Степин Б. Д., Плющев В. Е., Факеев А. А. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1881.
11. Степин Б. Д. Координац. химия, 1986, т. 12, с. 1587.
12. Степин Б. Д., Степина С. Б. Успехи химии, 1986, т. 55, с. 1434.
13. Shamir J. Isr. J. Chem., 1978, v. 17, p. 37.
14. Christie K. O., Guertin J. P. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 905.
15. Passmore J. Ibid., 1981, v. 20, p. 2169.
16. Edwards A. J., Sills R. J. C. J. Chem. Soc., 1970, p. 2697.
17. Edwards A. J., Jones G. R. J. Chem. Soc. A, 1969, p. 1467.
18. Edwards A. J., Jones G. R. Chem. Commun., 1967, p. 1304.
19. Vonk C. G., Wiebenga E. H. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 859.
20. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975, с. 180, 195.
21. Кармелл Э., Фойлс Г. В. А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979, с. 194, 200.
22. Delhaes P., Coulton C. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 41.
23. Клягина А. П., Клименко Н. М., Дяткина М. Е. Журн. структур. химии, 1973, т. 14, с. 898.
24. Gabe W., Stufkens D. J. J. Mol. Struct., 1974, v. 20, p. 343.
25. Смоляр А. Е., Чаркин О. П., Клименко Н. М. Журн. структур. химии, 1974, т. 15, с. 993.
26. Lynton H., Passmore J. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2539.
27. Edwards A. J., Criste K. O. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 175.
28. Gillespie R. J., Morton M. J. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 811.
29. Gillespie R. J., Passmore J. Chem. Brit. 1972, v. 8, p. 475.
30. Merryman D. J. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 428.
31. Merryman D. J. Chem. Commun., 1972, p. 779.
32. Müller H. Theoret. Chim. Acta (Berlin), 1966, v. 6, p. 445.

33. *Birchall T., Meyers R. D. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, p. 885.
34. *Gillespie R. J. Chem. Commun.*, 1983, p. 8.
35. *Birchall T., Meyers R. D. Ibid.*, 1982, p. 1174.
36. *Gillespie R. J. Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 2221.
37. *Passmore J. Canad. J. Chem.*, 1979, v. 57, p. 968.
38. *Chung C., Cady G. H. Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 2528.
39. *Christe K. O., Sawodny W. Ibid.*, 1967, v. 6, p. 313.
40. *Чаркин О. П., Смоляр А. Е., Клименко Н. М. Журн. структур. химии*, 1978, т. 19, с. 130.
41. *Birchall T., Myers R. D. Inorg. Chem.*, 1983, v. 22, p. 1751.
42. *Birchall T., Myers R. D. Ibid.*, 1981, v. 20, p. 2207.
43. *Gillespie R. J., Morton M. J. Ibid.*, 1970, v. 9, p. 616.
44. *Surles T., Hyman H. H. Ibid.*, 1970, v. 9, p. 2726.
45. *Wiebenga E. H., Kracht D. Ibid.*, 1969, v. 8, p. 738.
46. *Birchall T., Myers R. D. Ibid.*, 1982, v. 21, p. 213.
47. *Thorup N., Shamir J. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1981, v. 17, p. 193.
48. *Pohl S., Saak W. Z. Naturforsch.*, 1981, B. 36, S. 283.
49. *Joshy B. D., Morokuma K. A. J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 1714.
50. *Christe K. O., Sawodny W. Inorg. Chem.*, 1969, v. 8, p. 212.
51. *Edwards A. J., Taylor P. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, p. 2174.
52. *Lind M. D., Christe K. O. Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 608.
53. *Christe K. O., Sawodny W. Ibid.*, 1973, v. 12, p. 2879.
54. *Ungemach S. R., Schaefer H. F. J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 1658.
55. *Ungemach S. R., Schaefer H. F. Chem. Phys. Letters*, 1976, v. 38, p. 407.
56. *Christe K. O., Sawodny W. Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 1783.
57. *Hardwick J. L., Leroi G. E. Ibid.*, 1968, v. 7, p. 1683.
58. *Bancroft G. M., Platt R. H. Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1972, v. 15, p. 187.
59. *Bukshpan S. Chem. Phys. Letters*, 1969, v. 4, p. 241.
60. *Gillespie R. J., Schrobilgen G. J. Chem. Commun.*, 1974, p. 90.
61. *Gillespie R. J., Schrobilgen G. J. Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 1230.
62. *Christe K. O. Ibid.*, 1983, v. 22, p. 3056.
63. *Brown D. H. Chem. Commun.*, 1966, p. 654.
64. *Baird H. W., Giles H. F. Acta Cryst.*, 1969, v. A25, p. 115.
65. *Bartlett N., Leary K. Rev. Chim. Minerale*, 1976, v. 13, p. 82.
66. *Hohorst F. A. Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 2233.
67. *Christe K. O., Wilson R. D. Ibid.*, 1975, v. 14, p. 694.
68. *Roberto F. Q. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1972, v. 8, p. 737.
69. *Gillespie R. J., Morton M. Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 586.
70. *Gillespie R. J. Adv. Raman Spectr.*, 1973, v. 1, p. 539.
71. *Glemser D. G., Smalc A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1969, v. 8, p. 517.
72. *Wilson W. W. Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 1489.
73. *Arotsky J. J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2582.
74. *Aubke F., Cady G. H. Inorg. Chem.*, 1965, v. 4, p. 269.
75. *Gillespie R. J., Milne J. B. Ibid.*, 1966, v. 5, p. 1577.
76. *Siddiqi Z. A. Indian J. Chem.*, 1981, v. A20, p. 30.
77. *Wilson W., Aubke F. Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 326.
78. *Wilson W. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, v. 37, p. 665.
79. *Senior J. B., Grover J. L. Canad. J. Chem.*, 1971, v. 49, p. 2688.
80. *Shamir J., Lustig M. Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 1108.
81. *Shamir J., Raeloff R. Spectrochim. Acta*, 1973, v. 29A, p. 873.
82. *Yeats P. A. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1973, v. 9, p. 209.
83. *Forneris R., Tavares-Forneris Y. J. Mol. Struct.*, 1974, v. 23, p. 241.
84. *Shamir J., Lustig M. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1972, v. 8, p. 985.
85. *Gillespie R. J., Morton M. J. Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 591.
86. *Christe K. O. Ibid.*, 1973, v. 12, p. 1580.
87. *Carter H. A., Aubke F. Canad. J. Chem.*, 1970, v. 48, p. 3456.
88. *Surles T., Quarterman L. A. J. Fluor. Chem.*, 1973, v. 3, p. 293.
89. *Christe K. O., Paclath A. E. Z. anorg. allgem. Chem.*, 1965, B. 335, S. 210.
90. *Gortsema F. P., Toeniskoetter R. H. Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 1925.
91. *Roberto F. Q., Mamantov G. Inorg. Chim. Acta*, 1968, v. 2, p. 317.
92. *Christe K. O., Schack C. J. Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 2296.
93. *Surles T. G., Hyman H. H. Ibid.*, 1971, v. 10, p. 611.
94. *Shamir J., Yaroslavsky J. Isr. J. Chem.*, 1969, v. 7, p. 495.
95. *Baran E. J. J. Fluor. Chem.*, 1981, v. 17, p. 543.
96. *Christe K. O. Spectrochim. Acta*, 1976, v. A32, p. 1141.
97. *Surles T. G. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, v. 34, p. 356.
98. *Brown S. D. J. Fluor. Chem.*, 1976, v. 7, p. 19.
99. *Christe K. O. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1972, v. 8, p. 741.
100. *Christe K. O., Wilson W. W. Inorg. Chem.*, 1983, v. 22, p. 1950.
101. *Gillespie R. J., Ronald J. Chem. Commun.*, 1974, p. 90.
102. *Christe K. O. Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 2801.
103. *Christe K. O., Sawodny W. Ibid.*, 1968, v. 7, p. 1685.
104. *Basile L. J., Hohorts F. A. Appl. Spectroscopy*, 1975, v. 29, p. 260.
105. *Merryman D. J. Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 1471.
106. *Кузьмин А. И., Шпанко В. И. Журн. физ. химии*, 1979, т. 53, с. 160.
107. *Кузьмин А. И., Шпанко В. И. Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1975, т. 39, с. 2555.

108. Кузьмин А. И., Шпанко В. И. Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 2384.
109. Christie K. O. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 84.
110. Бантов Д. В., Дзевцкий Б. Э. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 851.
111. Gross U. Z. Chem., 1970, B. 10, S. 441.
112. Brownstein M., Shamir J. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 3409.
113. Meinert H. Z. Chem., 1970, B. 10, S. 226.
114. Lau C., Passmore J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2528.
115. Woolf A. A. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1966, v. 9, p. 217.
116. Woolf A. A. J. Chem. Soc., 1954, p. 4113.
117. Greenwood N. N., Emeleus H. J. Ibid., 1950, p. 987.
118. Surles T., Hyman H. H. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 913.
119. Ricards G. W., Woolf A. A. J. Fluor. Chem., 1971/1972, v. 1, p. 129.
120. Eachus R. S., Symons M. C. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 431.
121. Selig H., Shamir J. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 294.
122. Sheft J. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1557.
123. Christie K. O., Pilipovich D. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 391.
124. Christie K. O. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2792.
125. Schmeisser M., Ludovici W. Z. Naturforsch., 1965, B. 20b, S. 602.
126. Schmeisser M. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 4214.
127. Seel F., Detmer O. Z. anorg. allgem. Chem., 1959, B. 301, S. 113.
128. Biltz W., Jeep K. Ibid., 1927, B. 162, S. 32.
129. Gillespie R. J., Spekkens P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2391.
130. Gillespie R. J., Morton M. J. Chem. Commun., 1968, p. 1565.
131. Gilbreath W. P., Cady G. H. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 496.
132. Gillespie R. J., Milne J. B. Chem. Commun., 1966, p. 158.
133. Garrett R. A., Gillespie R. J. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 563.
134. Gillespie R. J., Morton M. J. J. Mol. Spectr., 1969, v. 30, p. 178.
135. Passmore J., Taylor P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 804.
136. Arotzky J. J. Chem. Soc., 1961, p. 12.
137. Gillespie R. J., Malhotra K. C. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 1751.
138. Adhami G., Herlem M. J. Electroanal. Chem., 1970, v. 26, p. 363.
139. Symons M. C. R. J. Chem. Soc., 1957, p. 387.
140. Ruff O., Graf H. Ber., 1906, B. 39, S. 4310.
141. Суховерхов В. Ф., Шпанко В. И. Журн. неорганической химии, 1976, т. 21, с. 1109.
142. Seel F., Detmer O. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 163.
143. Criste K. O., Schack C. J. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 2489.
144. Bartlett N., Lohmann D. H. J. Chem. Soc., 1964, p. 619.
145. Bartlett N., Lohmann D. H. Ibid., 1962, p. 5253.
146. Roberto F. Q., Mamantov G. Inorg. Chim. Acta, 1968, v. 2, p. 173.
147. Николаев Н. С., Малюков И. М. Журн. неорганической химии, 1957, т. 2, с. 1587.
148. Hater A. N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 9, p. 98.
149. Ellis E. F., Johnson K. D. B. Ibid., 1958, v. 6, p. 194.
150. Fischer J. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5848.
151. Митькин В. Н., Земсков С. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1981, № 12/5, с. 42.
152. Митькин В. Н. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 486.
153. Toy M. S., Cannon W. A. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 2241.
154. Bougon R. Compt. rend. Ser. C, 1971, t. 272, p. 565.
155. Gutmann V., Emeleus H. J. J. Chem. Soc., 1950, p. 1046.
156. Sharpe A. G. Ibid., 1949, p. 2901.
157. Габуда С. П., Земсков С. В. Журн. структур. химии, 1977, т. 18, с. 515.
158. Herworth M. A. J. Chem. Soc., 1954, p. 1197.
159. Faltens M. O., Shirley D. A. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4249.
160. Gutmann V. Angew. Chem., 1950, B. 62, S. 312.
161. Woolf A. A., Emeleus H. J. J. Chem. Soc., 1949, p. 2865.
162. Emeleus H. J., Woolf A. A. Ibid., 1950, p. 164.
163. Woolf A. A., Emeleus H. J. Ibid., 1950, p. 1050.
164. Черняев И. И., Николаев Н. С., Ипполитов Е. Г. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 1041.
165. Woolf A. A. J. Chem. Soc., 1950, p. 1053.
166. Paul R. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 991.
167. Paul R. C. Indian J. Chem., 1971, v. 9, p. 473.
168. Vonk C. G., Wiebenga E. H. Rec. trav. chim., 1959, v. 78, p. 913.
169. Evans J. C., Lo G. Y. S. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 836.
170. Фялков Я. А., Шор О. И. Журн. органической химии, 1949, т. 19, с. 1787.
171. Фялков Я. А., Каганская К. Я. Там же, 1948, т. 18, с. 289.
172. Фялков Я. А., Каганская К. Я. Там же, 1946, т. 16, с. 1961.
173. Angenault J., Couturier J. C. Rev. Chim. Minerale, 1972, t. 9, p. 701.
174. Фялков Я. А., Абарбарчук И. Л. Укр. хим. журн., 1949, т. 15, с. 372.
175. Ruff O. Ber., 1915, B. 48, S. 2068.
176. Merryman D. J., Corbett J. D. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1258.
177. Graulier M. Ann. Chim. France, 1959, t. 4, p. 427.
178. Фялков Я. А., Абарбарчук И. Л. Укр. хим. журн., 1949, т. 15, с. 116.
179. Angenault J., Cousseins J. C. Compt. rend. (Ser. C), 1970, t. 271, p. 1243.
180. Абарбарчук И. Л., Мельник А. Т. Укр. хим. журн., 1953, т. 19, с. 365.
181. Сафонов В. В. Журн. неорганической химии, 1973, т. 18, с. 568.
182. Фялков Я. А., Абарбарчук И. Л. Укр. хим. журн., 1949, т. 15, с. 194.

183. Фиалков Я. А., Абарбарчук И. Л. Там же, 1949, т. 15, с. 176.
184. Фиалков Я. А., Шор О. И. Журн. орган. химии, 1953, т. 23, с. 357.
185. Фиалков Я. А., Шор О. И. Там же, 1949, т. 19, с. 1197.
186. Суховерхов В. Ф., Шпанко В. И. Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 3083.
187. Суховерхов В. Ф., Баркман В. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 610.
188. Суховерхов В. Ф., Эллерн А. М. Журн. неорганической химии, 1984, т. 29, с. 1836.
189. Суховерхов В. Ф. Там же, 1977, т. 22, с. 2534.
190. Schmeisser M., Rammer E. Angew. Chem., 1957, B. 69, S. 781.
191. Суховерхов В. Ф., Дзевницкий Б. Э. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, с. 1099.
192. Шпанко В. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОНХ им. Н. С. Курнакова, 1977.
193. Woolf A. A. J. Chem. Soc., 1950, p. 3678.
194. Rogers M. T. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 87, p. 936.
195. Wilson W. W., Christe K. O. J. Fluor. Chem., 1982, v. 21, p. 7.
196. Barr M. R., Dunell B. A. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 895.
197. Seel F., Brinkraut W. Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 531.
198. Seel F., Delmer O. Ibid., 1958, B. 70, S. 470.
199. Lentz D., Seppelt K. Z. anorg. allgem. Chem., 1980, B. 460, S. 5.
200. Hon J. F., Christe K. O. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1960.
201. Pavlath A. E. Пат. США 2993937 (1961); С. А., 1962, v. 56, 409.
202. Богуславская Л. С. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 2024.
203. Бардин В. В., Фурин Г. Г. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 1256.
204. Bartlett N., Quail J. W. J. Chem. Soc., 1961, p. 3728.
205. Bartlett N., Hepworth M. A. Chem. Ind., 1956, p. 1425.
206. Sheft I., Katz J. J. Analyt. Chem., 1957, v. 29, p. 1322.
207. Stein L. Science, 1972, v. 175, p. 1463.
208. Meinert H., Kaushka G. Z. Chem., 1969, B. 9, S. 35.
209. Bartlett N., Stadky F. O. Chem. Commun., 1968, p. 1046.
210. Meinert H. Z. Chem., 1967, B. 7, S. 111.
211. Николаев А. В., Опаловский А. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, с. 1025.
212. Mamantov G. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3419.
213. Surles T. J. Fluor. Chem., 1973—74, v. 3, p. 453.
214. Tanemoto K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, p. 1779.
215. Bali A., Malhotra K. C. Ibid., 1976, v. 38, p. 411.
216. Бацанов А. С., Стручков Ю. Т., Бацанов С. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 347.

Московский институт  
тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова